



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

**(11) PI 0806170-0 B1**



**(22) Data do Depósito: 17/10/2008**

**(45) Data de Concessão: 26/02/2019**

---

**(54) Título:** POLÍMERO FUNCIONALIZADO, MÉTODO PARA PREPARAR UM POLÍMERO FUNCIONALIZADO, E, COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UM POLÍMERO FUNCIONALIZADO

**(51) Int.Cl.:** C08L 9/00; C08L 9/06; C08G 18/00; C08G 18/04; C08J 3/24.

**(30) Prioridade Unionista:** 22/10/2007 US 60/999,900.

**(73) Titular(es):** BRIDGESTONE CORPORATION.

**(72) Inventor(es):** YUAN-YONG YAN.

**(57) Resumo:** POLÍMEROS FUNCIONALIZADO. Um polímero funcionalizado inclui uma cadeia de polímero e um grupo terminal ligado à cadeia através de uma funcionalidade que contém um ou mais grupos uretano. O polímero funcionalizado pode ser provido mediante reação de um nucleófilo com um polímero tendo funcionalidade de iso(tio) cianato terminal a qual, por sua vez, pode ser provida mediante reação de um polímero terminalmente ativo com um poliiso(tio)cianato. Até mesmo os polímeros que contêm quantidades substanciais de estireno mer podem ser usados no processo descrito.

"POLÍMERO FUNCIONALIZADO, MÉTODO PARA PREPARAR UM POLÍMERO FUNCIONALIZADO, E, COMPOSIÇÃO COMPREENDENDO UM POLÍMERO FUNCIONALIZADO"

#### FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

5 Os artigos de borracha, tais como bandas de rodagem de pneu, são frequentemente feitos de composições elastoméricas que contêm um ou mais materiais de reforço, tal como, por exemplo, negro de fumo particulado e sílica; vide, por exemplo, *The Vanderbilt Rubber Handbook*, 13ª  
10 edição (1990), págs. 603-04.

Boa tração e resistência à abrasão são considerações principais para as bandas de rodagem de pneu; contudo, preocupações com eficiência de combustível dos veículos a motor argumentam no sentido de uma minimização  
15 na resistência ao rolamento das mesmas, que correlaciona com uma redução em histerese e acúmulo de calor durante operação do pneu. Essas considerações são, em grande extensão, competidoras e, de certo modo, contraditórias: bandas de rodagem feitas de composições projetadas para  
20 proporcionar boa tração em estrada normalmente exibem resistência aumentada ao rolamento e vice-versa.

Material/materiais de carga, polímero(s) e aditivos são tipicamente escolhidos de modo a fornecer um compromisso aceitável ou equilíbrio dessas propriedades.  
25 Garantir que material/materiais de carga seja(m) bem disperso(s) por todo o material elastomérico aperfeiçoa a processabilidade e atua para melhorar as propriedades físicas. A dispersão dos materiais de carga pode ser aperfeiçoada mediante aumento de sua interação com o(s)  
30 elastômero(s). Exemplos de esforços desse tipo incluem mistura em alta temperatura na presença de promotores seletivamente reativos, oxidação de superfície dos

materiais de composição, enxerto de superfície e modificação química do polímero, tipicamente em um terminal do mesmo.

Vários materiais elastoméricos frequentemente são usados na fabricação de vulcanizados tais como, por exemplo, componentes de pneu. Além da borracha natural, alguns dos mais comumente empregados incluem cis-polibutadieno superior, frequentemente feito mediante processos empregando catalisadores, e substancialmente interpolímeros de estireno/butadieno aleatórios, frequentemente feitos mediante processos empregando iniciadores aniônicos. Funcionalidades que podem ser incorporadas em polibutadieno cis superior frequentemente não podem ser incorporadas em interpolímeros de estireno/butadieno anionicamente iniciados e vice-versa.

#### SUMÁRIO

Em um aspecto, é fornecido um polímero funcionalizado tendo a fórmula geral  $\pi$ -Q-J<sub>m</sub>, onde  $\pi$  é uma cadeia de polímero (a qual inclui, tipicamente, mero de dieno), J é um grupo funcional que inclui, pelo menos, um heteroátomo, m é um número inteiro de 1 a 3 inclusive, e Q é um grupo de ligação da fórmula geral -C(Z)NH-R-[NHC(Z)]<sub>m</sub>, no qual cada Z é, independentemente, um átomo de oxigênio ou de enxofre e R é um grupo hidrocarbílico aromático ou alifático C<sub>1</sub>-C<sub>40</sub>, substituído ou não-substituído (por exemplo, alquilenos, arílenos, etc.).

Em outro aspecto, é fornecido um polímero funcionalizado que inclui uma cadeia de polímero e funcionalidade terminal tendo a fórmula geral -C(Z)NH-R-[NHC(Z)R']<sub>m</sub>, onde Z, m e R são definidos conforme acima e onde R' é o radical de um nucleófilo incluindo, pelo menos, um heteroátomo selecionado dentre O, S, N, e Si. Esse

polímero pode ser o produto de reação de um polímero ativo ou pseudo-ativo que inclui funcionalidade de iso(tio)cianato terminal com um nucleófilo que inclui um, ou preferivelmente dois ou mais, heteroátomos selecionados  
5 dentre O, S, N e Si.

Em outros aspectos, são fornecidos os polímeros funcionalizados anteriormente mencionados em composições que incluem adicionalmente um ou mais líquidos orgânicos nos quais os polímeros são, pelo menos, parcialmente  
10 materiais de carga solúveis (solventes) e/ou particulado, vulcanizados fornecidos a partir das composições que incluem os polímeros e materiais de carga particulada; métodos para preparar os polímeros, e métodos para fornecer vulcanizados que incluem tais polímeros e materiais de  
15 carga particulados.

Os polímeros incluem preferivelmente unidades de polieno mero. Em certas modalidades, os polienos podem ser dienos conjugados, e o mero de dieno conjugado resultante pode ser incorporado substancialmente de forma aleatória ao  
20 longo da cadeia de polímero. Os polímeros, alternativamente ou adicionalmente, podem ser substancialmente lineares.

Sem levar em consideração as características específicas, os polímeros funcionalizados podem interagir com material de carga particulado, tal como, por exemplo,  
25 negro de fumo e sílica.

Outros aspectos da presente invenção serão evidentes para aqueles versados na técnica a partir da descrição detalhada a seguir. Para auxiliar no entendimento da descrição de várias modalidades, certas definições (que se pretende sejam aplicadas por todo o documento a menos  
30 que o texto adjacente explicitamente indique uma intenção contrária) são providas imediatamente abaixo:

“polímero” significa o produto de polimerização

de um ou mais monômeros e é inclusive homo-, co-, ter-, tetrapolímeros, etc.;

5 "mero" ou "unidade de mero" significa aquela porção de um polímero derivada de uma única molécula reagente (por exemplo, o mero etileno mero tem a fórmula geral  $-\text{CH}_2\text{CH}_2-$ );

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

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

15 "substituído" significa aquele contendo um heteroátomo ou funcionalidade (por exemplo, grupo hidrocarbila) que não interfere com a finalidade pretendida do grupo em questão;

20 "diretamente ligado" significa fixado covalentemente com nenhum átomo ou grupos intermediários;

"polieno" significa uma molécula com, pelo menos, duas ligações duplas localizadas na porção mais longa ou sua cadeia, e especificamente é inclusivo de dienos, trienos, e similares;

25 "SBR de estireno superior" significa um interpolímero de estireno/butadieno onde a percentagem em peso de estireno ligado é de pelo menos 20%, de pelo menos 25%, de pelo menos 30%, ou até mesmo de pelo menos 37% e pode variar até aproximadamente 45%;

30 "composto de lantanídeo" significa um composto que inclui pelo menos um átomo de La, Nd, Ce, Pr, Pm, Sm, Eu, Gd, Tb, Dy, Ho, Er, Tm, Yb, Lu e didímio (uma mistura de elementos de terra rara que podem ser obtidos a partir

de areia de monazita);

"composto de organoalumínio" significa um composto contendo pelo menos uma ligação Al-C;

5 "composto de organomagnésio" significa um composto contendo pelo menos uma ligação de Mg-C;

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

10 "temperatura de descarga" é uma temperatura superior prescrita na qual uma composição de borracha preenchida (vulcanizada) é evacuada a partir do equipamento mistura (por exemplo, misturador Banbury) para uma usina para ser trabalhada em folhas;

15 "iso(tio)cianato" significa um grupo de fórmula geral  $-N=C=O$  ou  $-N=C=S$  ou um composto que inclui tal grupo;

"poli-iso(tio)cianato" significa um composto com dois ou mais grupos iso(tio)cianato e inclui especificamente di-, tri- e tetraiso(tio)cianatos;

20 "uretano" significa um grupo tendo a fórmula geral  $-C(Z)NH-$  onde Z é um átomo de enxofre ou oxigênio;

"terminal" significa o final de uma cadeia polimérica; e

25 "fração terminal" significa um grupo ou funcionalidade localizada em um terminal.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA DAS MODALIDADES ILUSTRATIVAS

Como é evidente a partir da seção Sumário, os polímeros funcionalizados incluem funcionalidade, tipicamente em um terminal, ligada à cadeia de polímero através de uma ligação de uretano.

30

Um ou mais dos polímeros da composição pode(m) ser elastomérico(s) e pode incluir unidades mero que incluem insaturação, tal como aquelas derivadas de

polienos, particularmente dienos e trienos (por exemplo, mirceno). Polienos ilustrativos incluem dienos C<sub>4</sub>-C<sub>12</sub>, particularmente dienos conjugados, tais como, mas não limitados a, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno e 1,3-hexadieno.

Dependendo do uso final pretendido, uma ou mais das cadeias de polímero pode(m) incluir grupos aromáticos pendentes, os quais podem ser fornecidos, por exemplo, através da incorporação de unidades mero derivadas de vinil aromáticos, particularmente os vinil-aromáticos C<sub>8</sub>-C<sub>20</sub>, tais como, por exemplo, estireno,  $\alpha$ -metil estireno, *p*-metil-estireno, vinil-toluenos e vinil-naftalenos. Quando usadas em conjunto com um ou mais polienos, as unidades mero com aromaticidade pendente podem constituir de cerca de 1 a cerca de 60%, de cerca de 10 a cerca de 55% ou de cerca de 20 a cerca de 50% da cadeia polimérica. A microestrutura de tais interpolímeros pode ser aleatória, isto é, as unidades mero derivadas de cada tipo de monômero constituinte não formam blocos e, em vez disso, são incorporadas de uma maneira não-repetitiva, essencialmente simultânea. A microestrutura aleatória pode fornecer vantagem específica em algumas aplicações no uso do terminal, tais como, por exemplo, composições de borracha usadas na fabricação de bandas de rodagem de pneu.

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

Os polienos podem se incorporar em cadeias poliméricas de mais de uma forma. Especialmente para aplicações de banda de rodagem de pneu, o controle dessa forma de incorporação pode ser desejável. Uma cadeia de polímero com 1,2-microestrutura total, dada como uma

percentagem numérica com base nos moles totais de poli-  
mero, de cerca de 10 a cerca de 80%, opcionalmente de cerca  
de 25 a cerca de 65%, pode ser desejável para certas  
aplicações no uso do terminal. Um polímero que tem uma 1,2-  
5 microestrutura total de não mais do que cerca de 50%,  
preferivelmente não mais do que cerca de 45%, mais  
preferivelmente não mais do que cerca de 40%, ainda mais  
preferivelmente de não mais do que cerca de 35%, e mais  
preferivelmente de não mais do que cerca de 30%, com base  
10 no poli-mero total, é considerada como sendo  
"substancialmente linear". Para certas aplicações no uso do  
terminal, contudo, manter o teor das 1,2-ligações ainda  
inferior - por exemplo, menos do que cerca de 7%, menos do  
que cerca de 5%, menos do que cerca de 2%, ou menos do que  
15 cerca de 1% - pode ser desejável.

O peso molecular médio de índice ( $M_n$ ) do polímero  
é tipicamente tal que uma amostra temperada apresenta uma  
viscosidade Mooney de goma ( $ML_4/100^\circ C$ ) de cerca de 2 a  
cerca de 150, mais comumente de cerca de 2,5 a cerca de  
20 125, e mais comumente de cerca de 5 a aproximadamente cerca  
de 100, e mais comumente e cerca de 10 a cerca de 75.  
Valores  $M_n$  exemplificativos variam de cerca de 5.000 a  
cerca de 200.000, comumente de cerca de 25.000 a cerca de  
150.000, e tipicamente de cerca de 50.000 a cerca de  
25 125.000.

Tais polímeros podem ser feitos mediante  
polimerização em emulsão ou polimerização em solução, com  
essa última proporcionando maior controle com relação a  
tais propriedades como aleatoriedade, microestrutura, etc.  
30 Polimerizações em solução têm sido realizadas desde  
aproximadamente metade do século 20, de modo que seus  
aspectos gerais são conhecidos daqueles versados na  
técnica; não obstante, certos aspectos são fornecidos aqui

para conveniência de referência.

Dependendo da natureza do polímero desejado, condições específicas da polimerização da solução podem variar significativamente. Na discussão a seguir, 5 polimerizações ativas são descritas em primeiro lugar seguidas de uma descrição de polimerizações pseudo-ativas. Após essas descrições, a funcionalização e o processamento dos polímeros desse modo feitos são discutidos.

Polimerização em solução envolve tipicamente um 10 iniciador. Iniciadores exemplificativos incluem compostos de organolítio, particularmente compostos de alquil-lítio. Exemplos de iniciadores de organolítio incluem N-lítio-hexametileno-imina; n-butil-lítio; tributil-estanho-lítio; compostos de dialquil-amino-lítio, tais como dimetil-amino- 15 lítio, dimetil-amino-lítio, dipropil-amino-lítio, dibutil-amino-lítio e similares; compostos de dialquil-amino-alquil-lítio, tais como dietil-amino-propil-lítio; e aqueles compostos de trialquil-estanol-lítio envolvendo grupos alquila-C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>, preferivelmente C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>.

20 Iniciadores multifuncionais, isto é, iniciadores capazes de formar polímeros com mais de uma extremidade ativa, também podem ser usados. Exemplos de iniciadores multifuncionais incluem, mas não são limitados a, 1,4-di- 25 lítio-butano, 1,10-di-lítio-decano, 1,20-di-lítio-eicosano, 1,4-di-lítio-benzeno, 1,4-di-lítio-naftaleno, 1,10-di-lítio-antraceno, 1,2-di-lítio-1,2-difenil-etano, 1,3,5-tri-lítio-pentano, 1,5,15-tri-lítio-eicosano, 1,3,5-tri-lítio-ciclo-hexano, 1,3,5,8-tetra-lítio-decano, 1,5,10,20-tetra- 30 lítio-eicosano, 1,2,4,6-tetra-lítio-ciclo-hexano, e 4,4'-di-lítio-bifenila.

Além dos iniciadores de organolítio, os assim chamados iniciadores funcionalizados também podem ser úteis. Esses se tornam incorporados na cadeia de polímero,

desse modo proporcionando um grupo funcional na extremidade iniciada da cadeia. Exemplos de tais materiais incluem aril-tioacetais litiados (vide, por exemplo, Patente dos Estados Unidos No. 7.153.919) e os produtos de reação de compostos de organolítio e, por exemplo, compostos orgânicos contendo N, tais como aldiminas substituídas, cetiminas, aminas secundárias, etc., opcionalmente pré-reagidas com um composto, tal como di-isopropenil benzeno (vide, por exemplo, as Patentes dos Estados Unidos Nos. 5.153.159 e 5.567.815).

Solventes de polimerização aniônica úteis incluem vários alcanos acíclicos e cíclicos C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>, assim como seus derivados alquilados, certos compostos aromáticos líquidos, e suas misturas. Aqueles versados na técnica têm conhecimento de outras opções e combinações de solvente, úteis.

Em polimerizações de solução, não somente a randomização, como também o teor de vinila (isto é, 1,2-microestrutura) podem ser aumentados através da inclusão de um coordenador, normalmente um composto polar, nos ingredientes de polimerização. Até 90 ou mais equivalentes de coordenador podem ser usados por equivalente de iniciador, com a quantidade dependendo, por exemplo, da quantidade de teor de vinila desejada, do nível de monômero de não-polieno empregado, da temperatura de reação e da natureza do coordenador específico empregado. Compostos úteis como coordenadores incluem os compostos orgânicos que incluem um heteroátomo tendo um par não-ligado de elétrons (por exemplo, O ou N). Exemplos incluem dialquil-éteres de mono- e oligo-alkileno glicóis; éteres de coroa (cíclicos); aminas terciárias, tais como tetrametil-etileno-diamina; THF; oligômeros de THF; oxolanil-alcanos oligoméricos cíclicos e lineares (vide, por exemplo, a

Patente dos Estados Unidos US 4.429.091), tais como 2,2'-di(tetra-hidrofuril)propano, di-piperidil-etano, hexametil-fosforamida, N,N'-dimetil-piperazina, diazabicyclo octano, dietil-éter, tributil-amina, e similares.

5                   Embora os especialistas na técnica entendam as condições tipicamente empregadas na polimerização em solução, uma descrição representativa é provida para conveniência do leitor. O que se segue se baseia em um processo em batelada, embora a extensão dessa descrição  
10 para, por exemplo, processos semi-batelada ou contínuos, esteja dentro da capacidade daqueles versados na técnica.

                  A polimerização em solução começa tipicamente mediante carregamento de uma mistura de monômero(s) e solvente em um recipiente de reação adequado, seguido da  
15 adição de um coordenador (se usado) e iniciador, os quais frequentemente são adicionados como parte de uma solução ou mistura; alternativamente, monômero(s) e o coordenador podem ser adicionados ao iniciador. O procedimento tipicamente é realizado sob condições anidras, anaeróbicas.  
20 Os reagentes podem ser aquecidos até uma temperatura de até aproximadamente 150°C e agitados. Após um grau desejado de conversão ter sido atingido, a fonte de calor (se usada) pode ser removida e, se o recipiente de reação deve ser reservado apenas para polimerizações, a mistura de reação é  
25 removida para um recipiente pós-polimerização para funcionalização e/ou esfriamento brusco.

                  Certas aplicações no uso do terminal exigem polímeros que tenham propriedades que possam ser difíceis ou ineficientes para serem obtidas por intermédio de  
30 polimerizações aniônicas ou ativas. Por exemplo, em algumas aplicações, polímeros de dieno conjugado tendo elevado teor de ligação cis-1,4 podem ser desejáveis. Tais polidienos podem ser preparados mediante processos usando

catalisadores à base de lantanídeo e podem exibir características de pseudo-ativação.

Uma composição de catalisador pseudo-ativo pode incluir um composto de lantanídeo, um agente de alquilação e um composto incluindo um átomo de halogênio lábil. Onde o  
5 composto de lantanídeo e/ou agente de alquilação inclui um átomo de halogênio lábil, o catalisador não precisa incluir uma fonte separada de halogênio, isto é, o catalisador pode simplesmente incluir o composto de lantanídeo halogenado e  
10 um agente de alquilação. Em algumas modalidades, o agente de alquilação pode incluir não apenas um aluminoxano, como também um composto de alquil-alumínio. Em outras modalidades, um ânion ou precursor de ânion de não-coordenação pode ser empregado em vez de uma fonte de  
15 halogênio. Onde o agente de alquilação inclui um composto de hidreto, a fonte de halogênio pode incluir um halogeneto de estanho conforme revelado na Patente dos Estados Unidos US 7.008.899. Nessas ou em outras modalidades, outros componentes organometálicos (por exemplo, um composto  
20 contendo níquel conforme revelado na Patente dos Estados Unidos US 6.699.813) ou bases de Lewis também podem ser empregados.

Vários compostos de lantanídeo ou suas misturas podem ser empregados. Esses compostos podem ser solúveis em  
25 solventes de hidrocarboneto, tais como aqueles discutidos previamente com relação às polimerizações ativas ou podem ser suspensos no meio de polimerização para formar uma espécie cataliticamente ativa.

O átomo de lantanídeo nos compostos de lantanídeo pode estar em diversos estados de oxidação, por exemplo, 0,  
30 +2, +3 e +4. Compostos de lantanídeo exemplificativos incluem carboxilatos de lantanídeo, organo-fosfatos, organo-fosfonatos, organo-fosfinatos, carbamatos,

ditiocarbamatos, xantatos,  $\beta$ -dicetonatos, alcóxidos ou arilóxidos, halogenetos, pseudo-halogenetos e oxi-halogenetos, assim como compostos de organo-lantanídeo. Compostos de lantanídeo exemplificativos incluem, mas não são limitados aos carboxilatos de neodímio, tal como: formiato de neodímio, acetato de neodímio, (met)acrilato de neodímio, valerato de neodímio, etc.; organofosfatos de neodímio, tais como diversos dialquil-fosfatos de neodímio, dioleil-fosfato de neodímio, difenil-fosfato de neodímio, etc.; organofosfonatos de neodímio, tais como vários alquil-fosfonatos de neodímio, oleil-fosfonato de neodímio, fenil-fosfonato de neodímio, etc.; organofosfonatos de neodímio, tais como vários (di)alquil-fosfinatos de neodímio, (di)fenil-fosfinato de neodímio, (p-nonil-fenil)fosfinato de neodímio, bis (p-nonil-fenil)fosfinato de neodímio, etc.; carbamatos de neodímio, tais como vários dialquil-carbamatos de neodímio, dibenzil-carbamato de neodímio, etc.; ditiocarbamato de neodímio, tais como vários dialquil-ditiocarbamatos de neodímio e dibenzil-ditio-carbamato de neodímio; xantatos de neodímio, tais como vários alquil-xantatos de neodímio, benzil-xantato de neodímio, etc.;  $\beta$ -dicetonatos de neodímio, tais como acetil-acetonato de neodímio, tri-flúor-acetil-acetonato de neodímio, hexa-fúor-acetil-acetonato de neodímio, benzoil-acetonato de neodímio, 2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodionato de neodímio, etc.; alcóxidos ou arilóxidos de neodímio, tais como vários alcóxidos de neodímio, fenóxidos de neodímio, nonil-fenóxido de neodímio, naftóxido de neodímio, etc.; halogenetos de neodímio, tais como  $\text{NdF}_3$ ,  $\text{NdCl}_3$ ,  $\text{NdBr}_3$  e  $\text{NdI}_3$ ; pseudo-halogenetos de neodímio, tais como  $\text{Nd}(\text{CN})_3$ ,  $\text{Nd}(\text{OCN})_3$ , tiocianato de neodímio, azeto de neodímio, ferrocianeto de neodímio, etc.; e oxi-halogenetos de neodímio, tais como  $\text{NdOF}$ ,  $\text{NdOCl}$ ,  $\text{NdOBr}$ , etc. (A lista

anterior é limitada aos compostos Nd com a finalidade de simplicidade, mas essa lista extensiva pode ser usada facilmente por aqueles versados na técnica para identificar e selecionar compostos similares empregando outros metais de lantanídeo).

Vários agentes ou misturas de alquilação dos mesmos podem ser usados. Os agentes de alquilação incluem compostos organometálicos que podem transferir grupos hidrocarbíl para outro metal. Tipicamente, esses agentes incluem compostos organometálicos de metais eletropositivos tais como aqueles dos Grupos 1, 2 e 3 (Grupos IA, IIA e IIIA). Os agentes de alquilação comuns incluem compostos de organoalumínio e organomagnésio, alguns dos quais são solúveis nos tipos de solventes de hidrocarboneto descritos acima. Onde o agente de alquilação inclui um átomo de halogênio lábil, o agente de alquilação também pode servir como o composto contendo halogênio.

Os compostos de organoalumínio incluem aqueles representados pela fórmula  $AlR_nX_{3-n}$ , onde cada R é independentemente um grupo orgânico monovalente ligado ao átomo de Al por intermédio de um átomo C; cada X é independentemente um átomo H, um átomo de halogênio, um grupo carboxilato, um grupo alcóxido ou um grupo arilóxido; e n é um número inteiro de 1 a 3. Cada R pode ser um grupo hidrocarbíl (o qual pode conter heteroátomos, tais como N, O, B, Si, S e P) tal como, mas não limitado aos, grupos (ciclo)alquila, (ciclo)alquila substituído, ciclo(alquenila), (ciclo)alquenila substituído, arila, arila substituído, aralquila, alcarila, alila e alquinila.

Compostos de organoalumínio incluem compostos de tri-hidrocarbíl-alumínio, tais como vários trialquil-alumínios, tris(1-metil-ciclo-pentil)alumínio, trifenil-alumínio, tri-p-tolil-alumínio, tris(2,6-dimetil-fenil)



2 a cerca de 100 ou de cerca de 3 a cerca de 20; e cada R<sup>1</sup>, independentemente, pode ser um grupo orgânico monovalente ligado a um átomo de Al por intermédio de um átomo C. Cada R<sup>1</sup> pode ser um grupo hidrocarbila, tal como, mas não limitado a, grupos alquila, cicloalquila, cicloalquila substituído, alquenila, cicloalquenila, cicloalquenila substituído, arila, arila substituído, aralquila, alcarila, alila e alquinila; esses grupos hidrocarbila podem conter heteroátomos, tais como aqueles mencionados acima. (O número de moles do aluminoxano conforme aqui usado se refere ao número de moles dos átomos de alumínio ao invés de número de moles das moléculas de aluminoxano oligoméricas.)

Os aluminoxanos podem ser preparados mediante reação dos compostos de tri-hidrocarbíl-alumínio com água. Essa reação pode ser realizada mediante, por exemplo, (1) um método no qual o composto de tri-hidrocarbíl-alumínio é dissolvido em um solvente orgânico e, então, contatado com água, (2) um método no qual o composto de tri-hidrocarbíl-alumínio é reagido com água de cristalização contida, por exemplo, em sais de metal, ou água absorvida em compostos inorgânicos ou orgânicos, e (3) um método no qual o composto de tri-hidrocarbíl-alumínio é reagido com água na presença do monômero ou solução de monômero que deve ser polimerizada.

Compostos de aluminoxanos potencialmente úteis incluem um ou mais de metil-aluminoxano (MAO), metil-aluminoxano modificado (MMAO, o qual pode ser formado mediante substituição de cerca de 20 a 80% dos grupos metil de MAO com grupos hidrocarbíl-C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>, preferivelmente grupos isobutila), qualquer um de uma variedade de alquil-aluminoxanos (particularmente isobutil-aluminoxano), qualquer um de uma variedade de cicloalquil-aluminoxanos,

fenil-aluminoxanos, diversos fenil-aluminoxanos substituídos com alquila, etc.

Uma classe de compostos de organomagnésio úteis pode ser representada pela fórmula  $R^2_zMgX_{2-z}$ , onde cada  $R^2$  é, independentemente, um grupo orgânico monovalente ligado a um átomo de Mg por intermédio de um átomo C, Z é um número inteiro de 1 a 2 inclusive, e X é um átomo de hidrogênio, um átomo de halogênio, um grupo carboxilato, um grupo alcóxido ou um grupo arilóxido. Cada R pode ser um grupo hidrocarbíl, tal como, mas não limitado a, alquila, cicloalquila, cicloalquila substituído, alquenila, cicloalquenila, cicloalquenila substituído, arila, alila, arila substituído, aralquila, alcarila e grupos alquinila; esses grupos hidrocarbíl podem conter heteroátomos, tais como aqueles apresentados anteriormente. Exemplos dos anteriormente mencionados incluem compostos de di-hidrocarbíl-magnésio, tais como diversos dialquil-magnésios, (particularmente dibutil-magnésio), difenil-magnésio, dibenzil-magnésio, e suas misturas; vários hidretos, halogenetos, carboxilatos, alcóxidos, arilóxidos de alquil-magnésio, e suas misturas; e diversos hidretos, halogenetos, carboxilatos, alcóxidos, arilóxidos de aril-magnésio e suas misturas.

Diversos compostos, ou suas misturas, que contêm um ou mais átomos lábeis de halogênio podem ser empregados como a fonte de halogênio. Esses compostos podem ser simplesmente referidos como compostos contendo halogênio. Uma combinação de dois ou mais átomos de halogênio também pode ser utilizada. Certos compostos contendo halogênio podem ser solúveis em um solvente de hidrocarboneto, enquanto que outros podem ser suspensos no meio de oligomerização para formar as espécies cataliticamente ativas. (Onde halogenetos de neodímio, oxi-halogenetos ou

outros compostos contendo átomos lábeis de halogênio são empregados, o composto contendo Nd pode servir não somente como o composto de lantanídeo, mas também como o composto contendo halogênio; uma base Lewis, tal como THF pode ser empregada como um meio auxiliar para solubilizar essa classe de compostos de neodímio em solventes orgânicos inertes.)

Tipos de compostos contendo halogênio incluem, mas não são limitados a, halogênios elementares, halogênios misturados (por exemplo, ICl, IBr, ICl<sub>5</sub> e IF<sub>5</sub>), halogenetos de hidrogênio (por exemplo, HF, HCl, HBr, etc.), halogenetos orgânicos, tais como vários halogenetos de alquila, vários halogenetos de alila, vários halogenetos de benzila, vários halo-di-fenil-alcanos, vários halogenetos de trifenil-alquila, vários halogenetos de benzilidenos, vários alquil-triclorossilanos, fenil-triclorossilano, vários dialquil-diclorossilanos, difenil-diclorossilano, vários trialquil-clorossilanos, halogenetos de benzoíla, halogenetos de propionila e metil-halo-formiatos; halogenetos inorgânicos, tais como PCl<sub>3</sub>, PBr<sub>3</sub>, PCl<sub>5</sub>, POCl<sub>3</sub>, POBr<sub>3</sub>, BF<sub>3</sub>, BCl<sub>3</sub>, BBr<sub>3</sub>, SiF<sub>4</sub>, SiCl<sub>4</sub>, SiBr<sub>4</sub>, SiI<sub>4</sub>, AsCl<sub>3</sub>, AsBr<sub>3</sub>, AsI<sub>3</sub>, SeCl<sub>4</sub>, SeBr<sub>4</sub>, TeCl<sub>4</sub>, TeBr<sub>4</sub>, e TeI<sub>4</sub>; halogenetos metálicos, tais como SnCl<sub>4</sub>, SnBr<sub>4</sub>, AlCl<sub>3</sub>, AlBr<sub>3</sub>, SbCl<sub>3</sub>, SbCl<sub>5</sub>, SbBr<sub>3</sub>, AlI<sub>3</sub>, AlF<sub>3</sub>, GaCl<sub>3</sub>, GaBr<sub>3</sub>, GaI<sub>3</sub>, GaF<sub>3</sub>, InCl<sub>3</sub>, InBr<sub>3</sub>, InI<sub>3</sub>, InF<sub>3</sub>, TiCl<sub>4</sub>, TiBr<sub>4</sub>, TiI<sub>4</sub>, ZnCl<sub>2</sub>, ZnBr<sub>2</sub>, ZnI<sub>2</sub> e ZnF<sub>2</sub>; halogenetos organometálicos, tais como vários halogenetos de dialquil-alumínio, vários di-halogenetos de alquil-alumínio, vários sesqui-halogenetos de alquil-alumínio, vários halogenetos de alquil-magnésio, vários halogenetos de fenil-magnésio, vários halogenetos de benzil-magnésio, vários halogenetos de trialquil-estanho, vários di-halogenetos de dialquil-estanho e vários halogenetos de trialquil-estanho; e suas misturas.

Ânions de não-coordenação incluem ânions volumosos que não formam ligações coordenadas com, por exemplo, o centro ativo de um sistema catalisador, devido a impedimento estérico. Ânions de não-coordenação incluem ânions de tetra-aril-borato (os quais podem ser opcionalmente fluorados). Compostos iônicos contendo ânions de não-coordenação são conhecidos na técnica, e incluem também um contracátion, tal como um carbônio (por exemplo, triaril-carbônio), amônio ou cátion de fosfônio. Um material exemplar é tetraquis(penta-flúor-fenil)borato.

Precusores de ânion de não-coordenação incluem substâncias que podem formar um ânion de não-coordenação sob condições de reação. Precusores de ânion de não-coordenação incluem compostos de tri-haloalquil-boro.

As composições catalisadoras anteriormente mencionadas podem ter elevada atividade catalítica para polimerizar dienos conjugados em polidienos esteroespecíficos através de uma ampla faixa de concentrações de catalisadores e proporções de ingredientes catalisadores. Os ingredientes catalisadores podem interagir para formar uma espécie de catalisador ativo, e a concentração ótima para qualquer ingrediente pode depender das concentrações dos outros ingredientes.

A proporção molar do agente de alquilação para composto de lantanídeo (agente de alquilação/Ln) pode variar de cerca de 1:1 a cerca de 1.000:1; de cerca de 2:1 a cerca de 500:1 ou de cerca de 5:1 a cerca de 200:1. Onde não somente um composto de alquil-alumínio, como também um aluminoxano são empregados como agentes de alquilação, a proporção molar de alquil-alumínio para composto de lantanídeo (Al/Ln) pode variar de cerca de 1:1 a cerca de 200:1, de cerca de 2:1 a cerca de 150:1 ou de cerca de 5:1 a cerca de 100:1, e a proporção molar do aluminoxano para

composto de lantanídeo (aluminoxanos/Ln) pode variar de cerca de 5:1 a cerca de 1.000:1, de cerca de 10:1 a cerca de 700:1 ou de cerca de 20:1 a cerca de 500:1. A proporção molar do composto contendo halogênio para composto de lantanídeo (átomo de halogênio/Ln) pode variar de cerca de 1:1 a cerca de 20:1, de cerca de 1:1 a cerca de 10:1 ou de cerca de 2:1 a cerca de 6:1.

A proporção molar de ânion de não-coordenação ou de precursor de ânion de não-coordenação para composto de lantanídeo (An/Ln) pode variar de cerca de 1:2 a cerca de 20:1, de cerca de 3:4 a cerca de 10:1 ou de cerca de 1:1 a cerca de 6:1.

O grau de interação ou reação entre os vários ingredientes ou compostos não é facilmente determinado; conseqüentemente, o termo "composição catalisadora" pretende abranger uma mistura simples dos ingredientes, um complexo dos vários ingredientes que pode ser causado por forças de atração física ou química, um produto de reação química dos ingredientes ou uma combinação dos anteriormente mencionados. A composição catalisadora pode ser formada mediante vários métodos.

A composição catalisadora pode ser formada *in situ* mediante adição dos ingredientes catalisadores a uma solução contendo monômero e solvente, ou simplesmente monômero a granel, quer seja de uma maneira escalonada ou simultânea; por exemplo, o agente de alquilação pode ser adicionado primeiro, seguido do composto de lantanídeo e, então, seguido pelo composto contendo halogênio, se utilizado, ou pelo ânion de não-coordenação ou pelo precursor de ânion de não-coordenação.

Alternativamente, os ingredientes catalisadores podem ser misturados fora do sistema de polimerização em uma temperatura de cerca de -20 a cerca de 80°C, e a

composição catalisadora resultante adicionada ao recipiente de polimerização, opcionalmente após envelhecimento por até uns poucos dias.

5 A composição catalisadora também pode ser formada na presença de pelo menos um monômero de dieno conjugado. Isto é, os ingredientes catalisadores podem ser pré-misturados na presença de uma pequena quantidade de monômero de dieno conjugado em uma temperatura de cerca de -20°C a cerca de 80°C. A quantidade de monômero de dieno  
10 conjugado que pode ser usada pode variar de cerca de 1 a cerca de 500 moles, de cerca de 5 a cerca de 250 mols ou de cerca de 10 a cerca de 100 mols, por mol do composto de lantanídeo. A composição catalisadora resultante pode ser envelhecida por uns poucos minutos até uns poucos dias  
15 antes de ser adicionada ao restante do monômero de dieno conjugado.

Alternativamente, a composição catalisadora pode ser formada mediante uso de um procedimento de múltiplos estágios. O primeiro estágio pode envolver a combinação do  
20 agente de alquilação com um composto de lantanídeo na ausência de monômero de dieno conjugado ou na presença de uma pequena quantidade de monômero de dieno conjugado em uma temperatura de cerca de -20 a cerca de 80°C. A mistura de reação anteriormente mencionada e o composto contendo  
25 halogênio, ânion de não-coordenação ou precursor de ânion de não-coordenação pode ser carregada seja de uma forma escalonada, seja de uma forma simultânea ao restante do monômero de dieno conjugado.

Quando uma solução da composição catalisadora ou  
30 um ou mais dos ingredientes catalisadores é preparada fora do sistema de polimerização, um solvente orgânico ou carreador pode se empregado. O solvente orgânico pode servir para dissolver a composição catalisadora ou

ingredientes, ou o solvente pode simplesmente servir como um carreador no qual a composição catalisadora ou os ingredientes podem ser suspensos. O solvente orgânico pode ser inerte para a composição catalisadora. Solventes úteis  
5 incluem aqueles descritos previamente.

A produção de polímero pode ser realizada mediante polimerização de dieno(s) conjugado na presença de uma quantidade cataliticamente eficaz da composição catalisadora anteriormente mencionada. A concentração total  
10 de catalisador a ser empregada na massa de polimerização pode depender da interação de vários fatores, tais como a pureza dos ingredientes, a temperatura de polimerização, a taxa de polimerização e conversão desejada, peso molecular desejado, e similares. Consequentemente, uma concentração  
15 específica de catalisador total não pode ser definitivamente definida exceto para dizer que as quantidades cataliticamente eficazes dos ingredientes catalisadores respectivos podem ser usadas. A quantidade do composto de lantanídeo usado pode ser variada de cerca de  
20 0,01 a cerca de 2 mmol, de cerca de 0,02 a cerca de 1 mmol ou a de cerca de 0,05 a cerca de 0,5 mmol, por 100 g de dieno conjugado.

A polimerização pode ser realizada em um solvente orgânico como o diluente. Não somente o monômero a ser  
25 polimerizado, como também o polímero formado é solúvel no meio de polimerização. Alternativamente, um sistema de polimerização de precipitação pode ser empregado mediante escolha de um solvente no qual o polímero formado é insolúvel. Em ambos os casos, o monômero a ser polimerizado  
30 pode estar em uma fase condensada. Além disso, os ingredientes catalisadores podem ser solubilizados ou suspensos dentro do solvente orgânico, aqui e em outras modalidades, os ingredientes ou componentes de catalisador

não são sustentados ou não são impregnados no suporte de catalisador. Em outras modalidades, os ingredientes ou componentes catalisadores podem ser suportados.

Na realização dessas polimerizações, uma  
5 quantidade de solvente orgânico em adição à quantidade de solvente orgânico que pode ser usada na preparação da composição catalisadora pode ser adicionada ao sistema de polimerização. O solvente orgânico adicional pode ser idêntico ou diferente do solvente orgânico usado na  
10 preparação da composição catalisadora. Um solvente orgânico que é inerte com relação à composição catalisadora empregada para catalisar a polimerização pode ser selecionado. Solventes de hidrocarboneto exemplificativos foram apresentados acima. Quando um solvente é empregado, a  
15 concentração do monômero a ser polimerizado pode não ser limitada a uma faixa especial. Em uma ou mais modalidades, contudo, a concentração do monômero presente no meio de polimerização no início da polimerização pode variar de cerca de 3% a cerca de 80%, de cerca de 5% a cerca de 50%,  
20 ou de cerca de 10% a cerca de 30% (todos em peso).

A polimerização dos dienos conjugados também pode ser realizada por intermédio de polimerização em volume, que se refere a um ambiente de polimerização onde substancialmente nenhum solvente é empregado, seja em uma  
25 fase líquida condensada ou em uma fase gasosa. A polimerização dos dienos conjugados também pode ser realizada como um processo em batelada, um processo contínuo ou um processo semicontínuo.

Os polímeros preparados mediante emprego de uma  
30 composição de catalisador baseada em lantanídeo podem incluir extremidades de cadeia reativa antes de terminar ou esfriar bruscamente a polimerização.

Independentemente do tipo do processo de

polimerização que é empregado, o polímero solubilizado comumente é referido como "cimento de polímero" devido à sua concentração relativamente elevada de polímero e viscosidade muito alta. Antes de serem esfriadas, as cadeias de polímero no cimento de polímero podem ser submetidas a reações adicionais de modo a serem fornecidas com funcionalidade terminal.

Um método para obter a funcionalização desejada começa mediante reação de um ou mais poli-iso(tio)cianatos com as cadeias de polímero ativas ou pseudo-ativas. Um mol das cadeias de polímero ativo teoricamente consome apenas um dos grupos iso(tio)cianato em um equivalente de poli-iso(tio)cianatos, enquanto que os demais grupos iso(tio)cianato um, dois ou três permanecem disponíveis para reação adicional com reagentes nucleofílicos. Esse tipo de reação de um para um pode ser promovido quando baixas concentrações de poli-iso(tio)cianatos altamente solúveis de hidrocarboneto são utilizadas, particularmente onde o cimento de polímero inclui carbânions tendo reatividade relativamente baixa, por exemplo, SBR de estireno superior.

Poli-iso(tio)cianatos potencialmente úteis incluem aqueles com a fórmula geral  $R-(N=C=Z)_n$ , onde  $n$  é um número inteiro de 2 a 4 inclusive, cada  $Z$ , independentemente, é O ou S, e  $R$  é um grupo hidrocarbilenos alifático  $C_1-C_{40}$  ou aromático substituído ou não-substituído (por exemplo, alquileno, arileno, etc.). Poli-iso(tio)cianatos exemplificativos incluem, mas não são limitados a, 1,6-di-isocianato-hexano (HDI), trimetil-1,6-di-isocianato-hexano (TMDIH), 4,4'-metileno-bis(ciclo-hexil-isocianato) (H-MDI), 4,4'-metileno-bis(fenil-isocianato) (MDI), *p*-fenileno di-isotiocianato, tolileno-2,4-di-isocianato, tolileno-2,5-di-isocianato, tolileno-2,6-di-

isocianato, naftaleno di-isocianato, 1,6-di-isocianato-hexano, isoforona isocianato, trimetil-1,6-di-isocianato-hexano (mistura de 2,2,4- e 2,4,4-isômeros), benzeno-1,2,4-tri-isocianato, trifenil-metano tri-isocianato, 5 tris(isocianato fenil) tiofosfato, naftaleno-1,3,7-tri-isocianato, naftaleno-1,2,5,7-tetra-isocianato, e similares.

A maioria dos poli-iso(tio)cianatos anteriormente mencionados é facilmente solúvel nos tipos de solventes empregados nas polimerizações descritas acima e, 10 conseqüentemente, podem ser adicionados diretamente ao recipiente de polimerização ou a um recipiente de reação pós-polimerização para o qual o cimento de polímero é transferido; para aqueles di-iso(tio)cianatos que são 15 insolúveis ou insuficientemente insolúveis, aqueles versados na técnica são familiares com técnicas de fornecimento alternativas. Os poli-iso(tio)cianatos são suficientemente reativos com cadeias de polímeros ativos e pseudo-ativos de modo que não se acredita que sejam 20 necessárias condições especiais de temperatura e/ou pressão, e essa reação pode ser realizada rapidamente (por exemplo, cerca de 5 a 60 minutos) utilizando condições relativamente brandas (por exemplo, cerca de 25 a cerca de 75 °C, pressões atmosféricas ou ligeiramente elevadas, 25 anidras e anaeróbicas). Mistura de um tipo comumente empregado nos processos comerciais é suficiente para se obter uma reação quase estequiométrica.

O uso de um poli-iso(tio)cianato proporciona uma vantagem específica onde o cimento de polímero inclui SBR 30 de estireno superior. Em comparação com mero de butadieno, mero de estireno é muito menos suscetível à terminação/reação com espécies ativas contendo hidrogênio. Por exemplo, a adição de metil tri-etóxi-silano resulta

tipicamente na reação imediata com, e terminação de interpolímeros carbaniônicos de estireno/butadieno; contudo, com SBR de estireno superior, essa reação não prossegue até finalização, mesmo em temperaturas elevadas (por exemplo, 60 minutos em 65°C). Inversamente, verificou-se que qualquer um de uma variedade de poli-iso(tio)cianatos reage prontamente com o SBR de estireno superior mesmo em temperaturas moderadas (por exemplo, cerca de 20° a 50°C).

Após essa reação inicial, a maioria ou todas as cadeias de polímero incluem funcionalidade terminal da fórmula geral  $-C(Z)NH-R-(N=C=Z)_m$ , onde Z, e R são conforme definido acima. Alguns ou todos do grupo(s) iso(tio)cianato restante podem reagir adicionalmente de modo a fornecer um polímero funcionalizado tendo a fórmula geral  $\pi-Q-J_m$  onde  $\pi$  é uma cadeia de polímero, J é um grupo funcional que inclui pelo menos um heteroátomo e Q é um grupo de ligação da fórmula geral  $-C(Z)NH-R-[NHC(Z)]_m-$  (com Z, m, R sendo definidos conforme acima). Isso pode ser realizado mediante reação com qualquer um de uma variedade de nucleófilos, particularmente grupos contendo átomo de hidrogênio ativo, tais como álcoois, tióis, aminas, ácidos carboxílicos, e similares.

Onde um nucleófilo é adicionalmente reagente, a partir da finalização dessa segunda reação, uma cadeia de polímero inclui funcionalidade terminal da fórmula geral  $-C(Z)NH-R-[NHC(Z)R']_m-$ , onde R' é o radical do reagente nucleofílico. O radical do nucleófilo inclui tipicamente pelo menos um heteroátomo selecionado de O, S, N e Si e, em certas modalidades, pode incluir pelo menos dois de tais heteroátomos. Exemplos de nucleófilos contendo múltiplos heteroátomos potencialmente úteis incluem  $HOR''NH_2$ ,  $HSR''NH_2$ ,

HOR"SH, H<sub>2</sub>NR"NH<sub>2</sub>, HSR"Si(OR<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>NR"Si(OR<sup>3</sup>)<sub>3</sub>, e similares, onde R" representa um grupo alifático e aromático divalente substituído ou não-substituído ou um grupo contendo um heteroátomo (tal como, por exemplo, O, S, N, P, e similares) e R<sup>3</sup> representa um átomo de hidrogênio ou um grupo alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila ou alquinila, substituídos ou não-substituídos. Dos anteriormente mencionados, aqueles que incluem pelo menos um átomo Si poderiam ter utilidade particularmente onde o polímero deve ser composto com cargas particuladas que incluem sílica. Também potencialmente úteis são os 2,4,6-triamino-1,3,5-triazina (melamina), 1,2-diamino-ciclo-hexano (CHDA), e similares.

Como a reação precedente, nenhuma condição especial de temperatura e/ou pressão acredita-se ser necessária para garantir que essa reação seja concluída rapidamente (por exemplo, cerca de 15-60 minutos) utilizando condições relativamente brandas (por exemplo, cerca de 25-75°C e pressões atmosféricas ou ligeiramente elevadas). A mistura de um tipo comumente empregado nos processos comerciais é suficiente para garantir reação quase estequiométrica. Para promover interação máxima com cargas particuladas, mais do que uma quantidade estequiométrica de nucleófilo(s) em relação às cadeias de polímero (por exemplo, cerca de 1:1 a cerca de 3:1) pode ser adicionada ao recipiente de reação.

Embora uma etapa de esfriamento brusco separada não seja exigida, ela pode ser realizada se desejado. O polímero e um composto ativo contendo hidrogênio (por exemplo, um álcool ou água) podem ser agitados por até cerca de 120 minutos em temperaturas a partir de cerca de 30 a cerca de 150°C.

O solvente pode ser removido do cimento de polímero esfriado bruscamente mediante técnicas convencionais, tais como secagem em tambor, secagem em extrusora, secagem a vácuo, ou similares, a qual pode ser combinada com coagulação com água, álcool ou vapor, dessolvatação térmica, etc.; se coagulação for realizada, secagem em forno pode ser desejável.

Antes do processamento, a borracha sintética armazenada (independente de forma, tal como, por exemplo, placa, bandeirola, etc.) preferivelmente resiste ao fluxo, isto é, exibe boa resistência ao fluxo a frio. Contudo, quando misturada ou triturada com outros ingredientes durante a composição (conforme discutido em detalhe abaixo) em temperaturas elevadas, a resistência ao fluxo não mais é necessariamente desejável, isto é, uma resistência excessiva ao fluxo pode comprometer ou impedir a processabilidade. Uma borracha sintética com bom equilíbrio dessas propriedades é desejável.

O polímero funcionalizado pode ser utilizado em um composto de estoque de banda de rodagem ou pode ser misturado com qualquer borracha de estoque de banda de rodagem convencionalmente empregada incluindo borracha natural e/ou borrachas sintéticas não-funcionalizadas, tais como, por exemplo, um ou mais de homo- e interpolímeros que incluem apenas unidade mero derivadas de polietileno (por exemplo, poli(butadieno), poli(isopreno) e copolímeros incorporando butadieno, isopreno, e similares), SBR, borracha de butila, neopreno, borracha de etileno/propileno (EPR), borracha de etileno/propileno/dieno (EPDM), borracha de acrilonitrila/butadieno (NBR), borracha de silicone, flúor-elastômeros, borracha acrílica/etileno, interpolímero de etileno/vinil acetato (EVA), borrachas de epícloroidrina, borrachas de polietileno clorado, borrachas

de polietileno clorossulfonado, borracha de nitrila hidrogenada, borracha de tetra-flúor-etileno/propileno, e similares. Quando um polímero funcionalizado é misturado com borracha convencional, as quantidades podem variar de  
5 cerca de 5 a cerca de 99% da borracha total, com a borracha convencional compondo o equilíbrio da borracha total. A quantidade mínima depende em uma amplitude significativa do grau de redução de histerese desejado.

Sílica amorfa ( $\text{SiO}_2$ ) pode ser usada como uma  
10 carga. As sílicas geralmente são classificadas como sílicas hidratadas, de processamento a úmido, porque elas são produzidas por uma reação química em água, a partir do qual elas são precipitadas como partículas ultrafinas, esféricas. Essas partículas primárias se associam  
15 vigorosamente em agregadas, os quais por sua vez combinam menos vigorosamente em aglomerados. "Sílica altamente dispersível" é qualquer sílica tendo uma capacidade muito substancial de desaglomerar e dispersar em uma matriz elastomérica, a qual pode ser observada mediante  
20 microscopia de seção fina.

A área de superfície proporciona uma medida segura do caráter de reforço de diferentes sílicas; o método de Brunauer, Emmet and Teller ("BET") (descrito em  
25 *J. Am. Chem. Soc.*, volume 60, pág. 309 et seq.) é um método reconhecido para determinar a área de superfície. A área de superfície BET das sílicas geralmente é inferior a  $450 \text{ m}^2/\text{g}$  e faixas úteis de superfície incluem de cerca de 32 a cerca de  $400 \text{ m}^2/\text{g}$ , a partir de cerca de 100 a cerca de  $250 \text{ m}^2/\text{g}$  e de cerca de 150 a cerca de  $220 \text{ m}^2/\text{g}$ .

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

Algumas sílicas comercialmente disponíveis que

podem ser usadas incluem Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233 e Hi-Sil™ 190 (PPG Industries, Inc.; Pittsburgh, Pennsylvania). Outros fornecedores de sílica comercialmente disponível 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 pode ser empregada em uma quantidade de cerca de 1 a cerca de 100 partes em peso (p/p) por 100 partes de polímero (por cento), preferivelmente em uma quantidade de cerca de 5 a cerca de 80 por cento. A faixa superior útil é limitada pela alta viscosidade que tais cargas podem transmitir.

Outras cargas úteis incluem todas as formas de negro de fumo incluindo, mas não limitado a, negro de forno, negros de canal e negros de lâmpada. Mais especificamente, exemplos de negros de fumo incluem negros de forno de super abrasão, negros de forno de elevada abrasão, negros de forno de extrusão rápida, negros de forno finos, negros de forno de abrasão super intermediária, negros de forno de semi-reforço, negros de canal de processamento médio, negros de canal de processamento duro, negros de canal de condução e negros de acetileno; misturas de dois ou mais destes podem ser usadas. Os negros de fumo com uma área de superfície (EMSA) de pelo menos 20 m<sup>2</sup>/g, preferivelmente de pelo menos cerca de 35 m<sup>2</sup>/g, são preferidos; valores de área de superfície podem ser determinados por ASTM D-1765 utilizando a técnica de cetiltrimetil-brometo de amônio (CTAB). Os negros de fumo podem estar na forma peletizada ou uma massa floculenta não-peletizada, embora o negro de fumo não-peletizado possa ser preferido para uso em certos misturadores.

A quantidade de negro de fumo pode ser de até

cerca de 50 por cento, com cerca de 5 a cerca de 40 por cento sendo típico. Quando o negro de fumo é usado com sílica, a quantidade de sílica pode ser diminuída para tão baixa quanto cerca de 1 por cento; à medida que a  
5 quantidade de sílica diminui, quantidades menores dos meios auxiliares de processamento, acrescidas de silano se houver, podem ser empregadas.

Os compostos elastoméricos são tipicamente preenchidos até uma fração de volume, a qual é o volume  
10 total da carga adicionada, dividido pelo volume total do estoque elastomérico, de cerca de 25%; conseqüentemente, quantidades típicas (combinadas) de cargas de reforço, isto é, sílica e negro de fumo, são de cerca de 30 a cerca de 100 por cento.

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

Agentes de acoplamento podem ter uma fórmula geral de A-T-G, em que A representa um grupo funcional capaz de se ligar fisicamente e/ou quimicamente com um  
25 grupo na superfície da carga de sílica (por exemplo, grupos silanol de superfície); T representa uma ligação de grupo hidrocarboneto; e G representa um grupo funcional capaz de ligação com o elastômero (por exemplo, por intermédio de uma ligação contendo enxofre). Tais agentes de acoplamento  
30 incluem organossilanos, especificamente alcoxissilanos polissulfurizados (vide, por exemplo, as seguintes patentes norte-americanas: 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, US 5.684.172, US 5.696.197, etc.) ou poliorganossiloxanos portando as funcionalidades G e A mencionadas acima. Um agente de acoplamento ou de ligação, como exemplo, é o bis[3-(tri-etóxi-silil)propil] tetrassulfeto.

5

A adição de um meio auxiliar de processamento pode ser usada para reduzir a quantidade de silano empregado. Vide, por exemplo, a Patente dos Estados Unidos No. 6.525.118 para uma descrição de ésteres de ácido graxo de açúcares usados como meios auxiliares de processamento. Cargas adicionais úteis como meios auxiliares de processamento incluem, mas não são limitadas a, cargas minerais, tais como argila (silicato de alumínio hidroso), talco (silicato de magnésio hidroso) e mica, assim como cargas não-minerais, tais como 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 por cento, tipicamente de até cerca de 20 por cento.

10

15

20

Outros aditivos de borracha convencionais também podem ser adicionados. Esses incluem, por exemplo, óleos de processamento, plastificantes, antidegradantes, tais como antioxidantes e antiozonantes, agentes de cura e similares.

25

Todos os ingredientes podem ser misturados com equipamento padrão, tal como, por exemplo, misturadores Banbury ou Brabender. Tipicamente, a mistura ocorre em dois ou mais estágios. Durante o primeiro estágio (frequentemente referido como o estágio de lote mestre), a mistura começa tipicamente em temperaturas de cerca de 120 a cerca de 130°C e aumenta até que uma assim chamada temperatura de descarga, tipicamente cerca de 165°C, é atingida.

30

Onde uma formulação inclui sílica, em estágio separado de remoagem é frequentemente empregado para adição separada do componente de silano. Esse estágio frequentemente é realizado em temperaturas similares a, 5 embora frequentemente ligeiramente inferiores às aquelas empregadas no estágio de lote mestre, isto é, subindo bruscamente de cerca de 90°C até uma temperatura de descarga de cerca de 150°C.

10 Compostos de borracha reforçados são convencionalmente curados com aproximadamente 0,2 a aproximadamente 5 por cento de um ou mais agentes de vulcanização conhecidos, tais como, por exemplo, sistemas de cura à base de peróxido ou enxofre. Para uma revelação geral de agentes de vulcanização adequados, o leitor 15 interessado é guiado para uma visão geral, tal como aquela provida em Kirk-Othmer, *Encyclopedia of Chem. Tech.*, 3d ed., (Wiley Interscience, New York, 1982), volume 20, págs. 365-468. Agentes de vulcanização, aceleradores, etc., são adicionados em um estágio de mistura final. Para reduzir as 20 chances de vulcanização prematura e/ou início prematuro de vulcanização, essa etapa de mistura frequentemente é feita em temperaturas inferiores, por exemplo, iniciando em cerca de 60 a cerca de 65°C e não subindo acima de cerca de 105 a cerca de 110°C.

25 Subsequentemente, a mistura composta é processada (por exemplo, moída) em folhas antes de ser formada em qualquer uma de uma variedade de componentes e, então, vulcanizada, o que ocorre tipicamente a cerca de 5 a cerca de 15°C superior às temperaturas mais altas empregadas 30 durante os estágios de mistura, mais comumente aproximadamente 170°C.

Os exemplos ilustrativos não-limitadores a seguir proporciona ao leitor condições detalhadas e materiais que

podem ser úteis na prática da presente invenção. Todos os valores aqui apresentados na forma de percentagens são percentagens em peso a menos que o texto relacionado indique explicitamente uma intenção contrária.

5 **EXEMPLOS**

Nos exemplos, recipientes de vidro secos previamente vedados com forros de septo extraído e tampas de coroamento perfuradas sob uma purga positiva com N<sub>2</sub> foram usados para todas as preparações. Butadieno (20,2% em hexano), estireno (33% em hexano), hexano, n-butil-lítio (1,60 M em hexano), solução de 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano (1,6 M em hexano, armazenado sobre CaH<sub>2</sub>), t-amilato de potássio (KTA) (1,0 M em hexano), 3-[N,N-di(trimetil-silano)aminopropil](dietóxi)metil-silano (1,0 M em hexano), e solução de hidróxi-tolueno butilado (BHT) (em hexano) foram usados.

Reagentes comercialmente disponíveis e materiais de partida incluem os seguintes, todos os quais foram adquiridos através da Sigma-Aldrich Co. (St. Louis, Missouri) e usados sem purificação adicional a menos que de outro modo observado em um exemplo específico (com purezas assinaladas entre parênteses): TMDIH (99%), HDI (98%), H-MDI (mistura de isômeros, 90%), MDI (98%), p-fenileno de di-isotiocianato (98%), (±)trans-1,2-diaminociclo-hexano (CHDA) (99%), 1,6-hexanodiamina (99%), (3-amino-propil)trietóxi-silano (APTEOS) (99%), 3-[2-(2-amino-etil-amino)etil-amino]propil-trimetóxi-silano (categoria técnica) e N-[3-(trimetóxi-silil)propil]etileno-diamina (97%).

Os testes foram realizados em compostos vulcanizáveis preparados de acordo com a formulação de dois estágios (negro de fumo como o único tipo de carga) mostrados na Tabela 1a e a formulação apenas de sílica

mostrada na Tabela 1b, onde N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-  
 p-fenil-diamina age como um antioxidante, N-(t-butil)-2-  
 benzotiazol sulfenamida, 2,2'-ditiobis(benzotiazol) e N,N'-  
 difenil-guanidina agem como aceleradores, e o óleo de  
 5 processamento aromático inferior era um óleo de diluição  
 tendo quantidades relativamente baixas de compostos  
 aromáticos em geral (tipicamente menos do que cerca de 20%  
 em peso) e compostos aromáticos policíclicos  
 especificamente (tipicamente menos do que cerca de 3% em  
 10 peso).

Tabela 1a: Formulação do composto, negro de fumo

<u>Lote mestre</u>	<u>Quantidade (por</u>
polímero	<u>cento)</u>
negro de fumo (tipo N343)	100
cera	50
N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p- fenil-diamina	2
ácido esteárico	0,95
óleo de processamento aromático inferior	2
<u>Final</u>	10
enxofre	
N-(t-butil)-2-benzotiazol sulfenamida	1,5
2-2'-ditiobis(benzotiazol)	0,5
N,N'-difenil-guanidina	0,5
ZnO	0,3
	2,5
<b>TOTAL</b>	<b>170,25</b>

Tabela 1b: Formulação do composto, sílica

<u>Lote mestre</u>	<u>Quantidade (por</u>
polímero	<u>cento)</u>

borracha natural	80
sílica	20
cera	52,5
N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p- fenil-diamina	2
ácido esteárico	0,95
óleo de processamento aromático inferior	2
<u>Remoagem</u>	10
sílica	
silano	2,5
<u>Final</u>	5
enxofre	
N-(t-butil)-2-benzotiazol sulfenamida	1,5
2-2'-ditiobis(benzotiazol)	0,7
N,N'-difenil-guanidina	2
ZnO	1,4
	2,5
<b>TOTAL</b>	<b>183,05</b>

Dados correspondendo a "50°C Dynastat tan  $\delta$ " foram adquiridos a partir de testes conduzidos em um espectrômetro mecânico Dynastar<sup>TM</sup> (Dynastatics Instruments Copr.; Albany, New York) utilizando as seguintes condições:

5 1 Hz, 2 kg de massa estática e 1,25 kg de carga dinâmica, uma amostra de borracha cilíndrica vulcanizada (9,5 mm de diâmetro x 16 mm de altura) e 50°C.

Dados correspondendo a "Índice de dispersão" foram calculados utilizando a equação

$$10 \quad DI = 100 - \exp[A \times \log_{10}(F^2H) + B]$$

onde F é o número de picos de aspereza/cm aproximado, H é altura de pico de aspereza média, e A e B são constantes a partir do Método B em ASTM-D 2663-89. Os dados de contorno

F e H foram adquiridos mediante análise de amostras cortadas (cerca de 3,5 x 2 x 0,2 cm) com um perfilômetro Surfalyzer™ (Mahr Federal Inc.; Providence, Rhode Island), utilizando o procedimento descrito no Método C (a partir de ASTM-D 2663-89).

Dados correspondendo a "Borracha ligada" foram determinados utilizando o procedimento descrito por J.J. Brennan et al., *Rubber Chem. and Tech.*, 40, 817(1967).

Exemplos 1-3: *Controle e polímeros anionicamente iniciados comparativos*

A um reator purgado com N<sub>2</sub> equipado com um agitador foram adicionados 1,38 kg de hexano, 0,41 kg de solução de estireno e 2,69 kg de solução de butadieno. O reator foi carregado com 3,27 mL de n-butil-lítio, seguido por 1,10 mL de solução 2,2-bis(2'-tetra-hidrofuril)propano. O invólucro do reator foi aquecido a 50°C e, após cerca de 38 minutos, a temperatura do lote atingiu o pico em cerca de 59 °C. Após cerca de 30 minutos adicionais, o cimento de polímero foi transferido do reator para recipientes de vidro secos.

Um controle (amostra 1) foi terminado com isopropanol enquanto uma amostra comparativa (amostra 2) foi reagida com cerca de 0,45 mL (3x) de 1-metil-2-pirrolidinona (1,0 M em tolueno); deixou-se que ambos os recipientes repousassem em um banho a 50°C por cerca de 30 minutos. Posteriormente, cada um deles foi coagulado em isopropanol contendo BHT e o tambor foi secado.

Exemplos 3-8: *Polímeros reagidos com di-isocianato e agentes de funcionalização*

A sequência de adição utilizada nos Exemplos 1-2 foi repetida. O invólucro do reator foi aquecido a 50°C e, após cerca de 38 minutos, a temperatura do lote atingiu o pico em cerca de 58°C.

Após cerca de 30 minutos adicionais, 5,2 mL de TMDIH (1,0 M em hexano) diluído em 40 mL de hexano foram adicionados ao cimento de polímero, o qual foi agitado a 50°C por outros cerca de 20 minutos.

5 O cimento de polímero foi, então, transferido do reator para os recipientes de vidro secos. Aos vários recipientes foram adicionados, respectivamente:

amostra 3: 0,4 mL (2x) de água deionizada,

10 amostra 4: 0,44 mL (2x) de CHDA (1,0 M em hexano),

amostra 5: 0,44 mL (2x) de 1,6-hexanodiamina (1,0 M em hexano),

amostra 6: 0,44 mL (2x) de APTEOS (1,0 M em hexano),

15 amostra 7: 0,44 mL (2x) de N-[3-(trimetóxi-silil)propil]etileno-diamina (1,0 M em hexano), e

amostra 8: 0,44 mL (2x) de 3-[2-(2-amino-etil-amino)etil-amino]propil-trimetoxissilano (1,0 M em hexano).

20 Deixou-se que cada recipiente repousasse em um banho a 50°C por cerca de 30 minutos. Posteriormente, cada um deles foi coagulado em isopropanol contendo BHT e o tambor foi secado.

25 Testes adicionais foram realizados em compostos vulcanizados preparados de acordo com a formulação de negro de fumo mostrada na Tabela 1a. Os resultados dos testes físicos nesses compostos são mostrados abaixo na Tabela 2. (Medições de viscosidade Mooney foram feitas a 100°C.)

Tabela 2: Propriedades físicas, polímeros e compostos carregados

	1	2	3	4	5	6	7	8
$M_n$ (kg/mol)	99	99	179	174	183	162	129	133
$M_w/M_n$	1,04	1,07	1,38	1,29	1,30	1,48	1,68	1,85
% de acoplamento	0,0	0,0	71,8	75,0	77,8	73,4	66,8	59,2
$T_g$ (°C)	-34,5	-33,8	-34,2	-34,2	-34,2	-34,2	-35,0	-35,4
Índice de dispersão	94,1	94,2	88,6	90,3	88,8	88,7	87,0	83,6
Borracha ligada	7,2	36,4	24,1	32,3	25,5	24,7	25,9	48,8
$ML_{1+4}$ , apenas polímero	8,6	12,0	73,8	66,4	71,5	70,3	79,1	84,0
$ML_{1+4}$ , composto	28,1	77,9	72,3	79,5	83,3	83,4	85,4	88,1
171 °C MDR $t_{50}$ (min)	2,62	2,09	2,25	2,19	2,10	2,19	2,18	2,07
171 °C MH-ML (kg-cm)	15,6	14,5	14,3	14,8	14,7	14,6	13,8	13,4
300% de módulo a 23 °C (MPa)	9,030	11,641	10,457	10,755	11,104	11,595	11,082	11,447
Resistência à tração a 23°C (MPa)	19,1	18,8	19,6	20,1	21,2	21,4	17,7	20,5
Varredura de temperatura 0°C $\tan \delta$	0,476	0,612	0,493	0,486	0,477	0,491	0,494	0,485
Varredura de temperatura 60°C $\tan \delta$	0,246	0,104	0,155	0,144	0,143	0,132	0,124	0,111
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	4,136	0,306	0,730	0,746	0,774	0,731	0,598	0,457
Varredura de tensão de RDA a 60°C (5% de tensão) $\tan \delta$	0,251	0,099	0,129	0,129	0,125	0,123	0,116	0,102
0°C Dynastat $\tan \delta$	0,345	0,559	0,489	0,509	0,503	0,505	0,506	0,452
30°C Dynastat $\tan \delta$	0,261	0,138	0,161	0,158	0,159	0,158	0,153	0,136
60°C Dynastat $\tan \delta$	0,231	0,096	0,128	0,121	0,121	0,117	0,111	0,103

Os dados a partir da Tabela 2 indicam, entre outras coisas, que as composições carregadas feitas de polímeros funcionalizados de acordo com a presente invenção (Exemplos 3-8) em comparação com as composições carregadas feitas a partir de um polímero de controle (Exemplo 1) exibem reduções significativas em  $\tan \delta$  (cada uma de varredura de temperatura, varredura de tensão e Dynastat em ambos, 30 e 60°C) todos os quais são indicativos de histerese reduzida, assim como aumentos em conteúdo de borracha ligada, resistência à tração e reduções significativas em  $\Delta G'$  (efeito Payne). Adicionalmente, esses aperfeiçoamentos rivalizam com aqueles que podem ser obtidos com 1-metil-2-pirrolidinona, que é reconhecido como

um agente de funcionalização principal.

Exemplos 9-13: SBR de estireno superior reagido com diisocianato e agentes de funcionalização

5 A um reator purgado com N<sub>2</sub> equipado com um agitador foram adicionados 1,75 kg de hexano, 0,76 kg de solução de estireno e 1,98 kg de solução de butadieno. O reator foi carregado com 3,2 mL de n-butil-lítio e 0,32 mL de KTA seguido de 0,17 mL de solução de 2,2-bis(2'-tetra-  
10 hidrofuril)propano. O invólucro do reator foi aquecido a cerca de 82°C e, após 22 minutos, a temperatura da batelada atingiu o pico em cerca de 91°C. Após cerca de 30 minutos adicionais a 50°C, o cimento de polímero (o qual era cor de rosa) foi transferido do reator para recipientes de vidro secos.

15 Posteriormente, um controle (amostra 9) foi terminado com isopropanol, deixou-se que seu recipiente repousasse em um banho a 65°C por cerca de 60 minutos. Posteriormente, o cimento de polímero foi coagulado em isopropanol contendo BHT e o tambor foi secado.

20 O procedimento anteriormente mencionado foi essencialmente repetido. Após aquecimento do invólucro do reator a cerca de 82°C e mantendo por cerca de 20 minutos, a temperatura da batelada atingiu o pico em cerca de 90°C. Após cerca de 30 minutos adicionais a 50°C, 5,2 mL de TMDIH  
25 (1,0 M em hexano) diluído em 40 mL de hexano foi adicionado ao cimento de polímero, o qual foi agitado a 50°C por cerca de 20 minutos adicionais. O cimento de polímero, então, foi transferido a partir do reator para os recipientes de vidro secos. Aos vários recipientes foram adicionados,  
30 respectivamente:

amostra 10: 0,4 mL (3x) de água desionizada,

amostra 11: 0,45 (4x) mL de N-[3-(trimetóxi-silil)propil]etileno-diamina(1,0 M em hexano), e

amostra 12: 0,45 (4x) de 3-[2-(2-amino-etil-amino)etil-amino]propil-trimetóxi-silano(1,0 M em hexano).

Deixou-se que cada recipiente repousasse em um banho de 50 °C por cerca de 40 minutos. Posteriormente, cada um deles foi coagulado em isopropanol contendo BHT e o tambor foi secado.

Testes adicionais foram realizados em compostos vulcanizáveis preparados de acordo com a formulação de sílica mostrada na Tabela 1b. Os resultados dos testes físicos nesses compostos são mostrados abaixo na Tabela 3. (Medições de viscosidade Mooney foram feitas a 100°C).

Tabela 3: Propriedades físicas, polímeros e compostos carregados

	9	10	11	12
$M_n$ (kg/mol)	131	175	183	175
$M_w/M_n$	1,07	1,55	1,58	1,50
% de acoplamento	0,0	53,3	75,0	46,5
$T_g$ (°C)	-39,4	-34,2	-37,0	-35,7
Índice de dispersão	82,6	84,1	74,2	86,1
Borracha ligada	20,5	31,6	44,3	38,1
$ML_{1+4}$ , apenas polímero	50,8	79,2	96,7	86,0
$ML_{1+4}$ , composto	28,1	72,3	79,5	83,3
171°C MDR $t_{50}$ (min)	1,99	2,1	2,34	2,18
171°C MH-ML (kg-cm)	20,7	19,8	18,3	19,1
300% de módulo a 23°C (MPa)	9,363	9,611	10,095	10,265
Resistência à tração a 23°C (MPa)	17,1	16,9	21,0	20,5
Varredura de temperatura 0°C $\tan \delta$	0,495	0,468	0,542	0,554
Varredura de temperatura 60°C $\tan \delta$	0,164	0,140	0,117	0,132
RDA 0,25-14% $\Delta G'$ (MPa)	5,359	3,284	2,282	2,722
Varredura de tensão de RDA a 60°C (5% de tensão) $\tan \delta$	0,1838	0,1433	0,1184	0,1284
0 °C Dynastat $\tan \delta$	0,3457	0,3898	0,4573	0,4942
30 °C Dynastat $\tan \delta$	0,1762	0,1522	0,1449	0,1591
60 °C Dynastat $\tan \delta$	0,1288	0,1089	0,0941	0,1011

Os dados a partir da Tabela 3 indicam, entre

outras coisas, que as composições carregadas feitas a partir de polímeros funcionalizados de acordo com a presente invenção (Exemplos 11-12), em comparação com as composições carregadas feitas a partir de um polímero de controle (Exemplo 9), assim como aquelas feitas a partir de um polímero comparativo (Exemplo 10), apresentam reduções significativas em  $\tan \delta$  a 60°C (cada uma de varredura de temperatura, varredura de tensão e Dynastat), todas as quais são indicativas de histerese reduzida, assim como tração a úmido aperfeiçoada (aumentos em  $\tan \delta$  a 0°C, ambos, varredura de temperatura e Dynastat).

15

REIVINDICAÇÕES

1. Método para preparar um polímero funcionalizado, compreendendo:

5 a) reagir um polímero de terminação ativo com um poli-iso(tio)cianato, de modo a fornecer um polímero com funcionalidade iso(tio)cianato terminal, e

b) reagir o referido polímero com funcionalidade iso(tio)cianato terminal e um nucleófilo de modo a fornecer o referido polímero funcionalizado,

10 **caracterizado** pelo fato de que (1) o referido polímero de terminação ativo resulta de uma polimerização catalisada com base em lantanídeos de um ou mais polienos e (2) o referido nucleófilo possui uma das seguintes fórmulas gerais

15 
$$\text{H}_2\text{NR}''\text{Si}(\text{OR}^3)_3 \text{ ou } \text{HSR}''\text{Si}(\text{OR}^3)_3$$

em que

R'' é um grupo alifático divalente substituído ou não substituído, um grupo aromático substituído ou não substituído, ou um grupo que compreende um heteroátomo, e

20 R<sup>3</sup> é um átomo de hidrogênio ou uma alquila, alquenila, cicloalquila, cicloalquenila, arila, alila, aralquila, alcarila ou alquinila, substituídos ou não-substituídos.

25 2. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo referido nucleófilo ser (3-aminopropil)-trietoxissilano.

30 3. Método, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender adicionalmente misturar um ou mais tipos de carga particulada com o polímero funcionalizado de modo a fornecer um composto de banda de rodagem.

4. Método, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** por compreender adicionalmente vulcanizar

referido composto de banda de rodagem.

5. Método, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo referido um ou mais tipos de cargas particuladas compreenderem sílica.

5 6. Método, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** por compreender adicionalmente vulcanizar o referido composto de banda de rodagem.

7. Método, de acordo com a reivindicação 5, **caracterizado** por pelo menos uma borracha ser também  
10 misturada com o referido polímero funcionalizado.

8. Método, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** por compreender vulcanizar o referido composto de banda de rodagem.

9. Método, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** por pelo menos uma borracha ser também  
15 misturada com o referido polímero funcionalizado.

10. Método, de acordo com a reivindicação 9, **caracterizado** por compreender vulcanizar o referido composto de banda de rodagem.

20