



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

(11) BR 112012006015-5 B1



(22) Data do Depósito: 31/08/2010

(45) Data de Concessão: 09/07/2019

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BORRACHAS DE NITRILA, BORRACHA DE NITRILA, MISTURAS VULCANIZÁVEIS, PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS, E VULCANIZADOS

(51) Int.Cl.: C08F 236/12; C08F 2/40; C08C 19/02; C08L 19/00.

(30) Prioridade Unionista: 07/05/2010 EP 10290249.1; 17/09/2009 EP 09170583.0.

(73) Titular(es): ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH.

(72) Inventor(es): MICHAEL KLIMPEL; SVEN BRANDAU; UWE WESTEPPE; CHRISTOPHER BARNER-KOWOLLIK; ANDREAS KAISER.

(86) Pedido PCT: PCT EP2010062728 de 31/08/2010

(87) Publicação PCT: WO 2011/032832 de 24/03/2011

(85) Data do Início da Fase Nacional: 16/03/2012

(57) Resumo: BORRACHAS DE NITRILA E SUA FABRICAÇÃO EM SOLVENTES ORGÂNICOS. Um novo processo é disponibilizado para a produção de borrachas de nitrila através de polimerização radical em um solvente orgânico e na presença de substâncias reguladoras especiais. Essa polimerização pode ser seguida de uma hidrogenação para formar borrachas de nitrila hidrogenadas igualmente novas, vantajosamente de hidrogenação é igualmente efetuada em solventes orgânicos. As Borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas obtidas destacam-se pelo fato de apresentarem na cadeia principal de polímeros ou como grupos terminais, fragmentos das substâncias reguladoras usadas. Elas podem ser produzidas com uma ampla multiplicidade de pesos moleculares e índices de polidispersidade, particularmente com índices de polidispersidade muito baixos.

PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BORRACHAS DE NITRILA,  
BORRACHA DE NITRILA, MISTURAS VULCANIZÁVEIS, PROCESSO PARA A  
PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS, E VULCANIZADOS

DESCRIÇÃO

[001] A presente invenção se refere a um método para fabricação de borrachas de nitrila por meio de polimerização radicalar, realizada em solução e na presença de ligações especiais do regulador, bem como novas borrachas de nitrila, que apresentam elementos estruturais na cadeia principal do polímero ou nas extremidades da cadeia que retornam às ligações do regulador, um método para hidrogenação de borrachas de nitrila desse tipo e as borrachas de nitrila hidrogenadas correspondentes.

[002] Como borrachas de nitrila, abreviado também conhecidas como "NBR", são compreendidas as borrachas, nas quais se trata de copolímeros e terpolímeros de, ao menos, uma nitrila  $\alpha,\beta$ -insaturada, no mínimo, um dieno conjugado e, dado o caso, um ou mais outros monômeros que podem ser copolimerizados. Como borrachas de nitrila hidrogenadas ("HNBR") entende-se copolímeros ou terpolímeros correspondentes, nos quais as ligações duplas C=C das unidades dieno incorporadas por polimerização são total ou parcialmente hidrogenadas.

[003] Tanto NBR como também HNBR têm lugar fixo desde muitos anos no campo dos elastômeros especiais. Elas dispõem de um perfil característico excelente em forma de uma resistência ao óleo excelente, uma boa resistência ao calor e uma ótima resistência contra ozônio e produtos químicos, sendo que a última, no caso da HNBR é ainda mais pronunciada que no caso da NBR. NBR e HNBR apresentam, além disso, características

mecânicas bem como para aplicação tecnológica muito boas. Por esse motivo, elas possuem amplo emprego nas diferentes áreas de aplicação e são empregadas, por exemplo, para fabricação de vedações, mangueiras, tiras de couro e elementos amortecedores no setor automobilístico, além disso, para estatores, vedações de perfurações e vedações de válvulas na área da produção petrolífera, bem como também para diversas partes da indústria eletrônica, da construção de máquinas e naval. Pode ser adquirida comercialmente uma diversidade de diferentes tipos, que se distinguem de acordo com a área de aplicação por monômeros, peso molecular, polidispersões bem como características mecânicas e físicas diferentes. Além dos tipos padrão são principalmente cada vez mais procurados tipos especiais, que se distinguem pelo teor de termonômeros especiais ou funcionalizações específicas.

[004] No emprego prático das borrachas (H)NBR aumenta em significado também a vulcanização da borracha, ou seja, principalmente o sistema de conexão e as condições de vulcanização. Assim foram desenvolvidos nos últimos anos, além dos sistemas clássicos de interconexão já existentes há muitas décadas na base de peróxidos ou enxofre, diversos novos conceitos para a interconexão alternativa. Esses tipos de conceitos de interligação integram também os polímeros que, por causa do grupo funcional, não são acessíveis a todas as formas e substâncias de interconexão e, por isso, apresentam um desafio especial.

[005] Em larga escala, as borrachas de nitrila são fabricadas quase que exclusivamente por meio das assim chamadas polimerizações em emulsão. Para regularização do peso molecular e com isso também da viscosidade da borracha de

nitrila originada são empregados normalmente dodecilmercaptanos, principalmente, dodecilmercaptanos terciários (abreviado "TDDM" ou também "TDM"). Após a polimerização, o látex de NBR obtido é coagulado em uma primeira etapa e dele é isolada a matéria sólida de NBR. Desde que seja desejada uma hidrogenação de prosseguimento da borracha de nitrila para HNBR, essa hidrogenação ocorre do mesmo modo conforme métodos conhecidos do estado da técnica, por exemplo, com o emprego de catalisadores de hidrogenação homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores têm como base normalmente ródio, rutênio ou titânio. Porém, podem ser empregados também platina, irídio, paládio, rênio, rutênio, ôsmio, cobalto ou cobre como metal ou, preferivelmente na forma de combinações metálicas.

[006] Em medidas industriais, as reações de hidrogenação desse tipo de NBR para HNBR são executadas em fase homogênea, ou seja, em um solvente orgânico. Catalisadores e solventes adequados para isso são, por exemplo, conhecidos da DE-A 25 39132 e EP-A 0 471250. Principalmente o, assim denominado, catalisador de Wilkinson se estabeleceu como um solvente orgânico para a hidrogenação da borracha de nitrila em monoclorobenzeno. A fim de realizar essa hidrogenação em um meio orgânico, a borracha de nitrila obtida deve ser primeiramente isolada após a polimerização em emulsão aquosa. Esse é um processo dispendioso do ponto de vista técnico e dos instrumentos e desse modo não é atrativo também economicamente sem restrições.

[007] A isso se acrescenta que no decorrer da hidrogenação de borrachas de nitrila é observado um aumento considerável da viscosidade (normalmente a um fator de 2 ou

mais) (o, assim denominado, Mooney-Sprung, denominado frequentemente na literatura também como Mooney Increase Ratio ("MIR")). Por esse motivo borrachas de nitrila devem ser submetidas, possivelmente, antes da hidrogenação em uma outra etapa a uma redução do peso molecular (p. ex. por meio de reação de metátase), para obter, por fim, uma borracha de nitrila hidrogenada com um peso molecular não muito alto e respectivamente uma viscosidade não muito alta. Nos caminhos de síntese conhecidos até hoje e realizáveis em larga escala são também limitadas, em um certo grau, as possibilidades para influência da polidispersão.

[008] Houve por isso as mais diversas abordagens para melhoria do método de fabricação da NBR bem como HNBR. Assim houve a tentativa de realizar a polimerização da borracha de nitrila em solução orgânica. Esses trabalhos foram, porém, até ao momento pouco promissores e uma aplicação técnica real desse tipo de método não é conhecida tanto na literatura como na prática.

[009] No resumo da **Dissertation von C. Hollbeck**, Universität-Gesamthochschule Essen, 1995, página II, foi constatado para a copolimerização de acrilonitrila e 1,3-butadieno em solução orgânica o seguinte (citação): "Com um peso molecular médio em número do grau de polimerização Pn de 1589 (peso molecular (Mn)= ~85,800 g/mol) e uma conversão de 40,5% foi possível realizar os objetivos desejados a uma temperatura de reação de 343 K em 40 horas. Uma redução do tempo para 18 horas pode ser apenas alcançada com redução da conversão estipulada. Como testes já mostraram, não está dentro do possível sob as condições dadas, mesmo com um aumento da 353 K, uma combinação de Pn > 1400 e conversão maior que 40%".

Uma restrição da conversão que pode ser obtida a 40 % dentro de um tempo de reação de 40 horas fazem o método ali descrito da polimerização de solução orgânica para a prática tecnicamente e economicamente inadequado.

[010] Diante do cenário descrito a **tarefa da presente invenção** se constitui assim por um lado em disponibilizar novas borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas, que possibilitam a formação de arquiteturas polímeras e microestruturas especiais e com isso o ajuste de perfis característicos especiais para aplicações posteriores e, além disso, permitem uma interconexão simples. E por outro lado deve ser solucionada, simultaneamente, a tarefa de fazer com que sejam acessíveis essas novas borrachas de nitrila especiais com uma ampla gama de pesos moleculares e polidispersões e na próxima etapa também as borrachas de nitrila hidrogenadas correspondentes por meio de um método de produção mais simples possível.

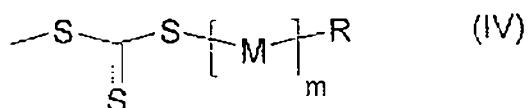
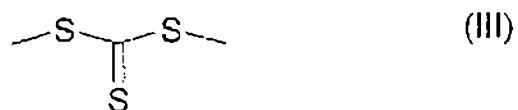
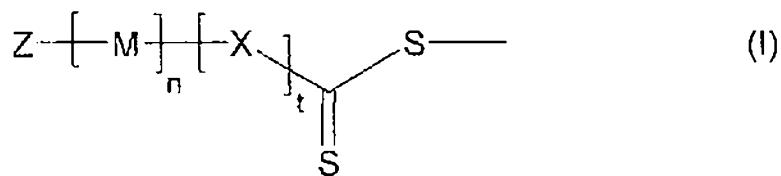
[011] **Surpreendentemente** foi descoberto que é possível fabricar novas borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas por meio de polimerização radicalar em solução com o emprego de um regulador especial do RAFT (Reversible addition-fragmentation chain transfer) e uma reação de hidrogenação opcionalmente subsequente.

[012] **Objeto da invenção** são novas **borrachas de nitrila** contendo:

(i) unidades de repetição derivadas de, ao menos, um dieno conjugado, ao menos, uma nitrila  $\alpha,\beta$ -insaturada e, dado o caso, um ou mais outros monômeros que podem ser copolimerizados bem como

(ii) um ou mais elementos estruturais das fórmulas

gerais (I), (II), (III), (IV) ou (V)



onde

Z significa H, um resto alquila linear ou ramificado, saturado, insaturado uma ou mais vezes, um resto carbociclila ou heterociclila saturado, insaturado uma ou mais vezes, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amida, hidroxiimino, carbamoil, alcoxcarbonila, F, Cl, Br, I, hidróxi, fosfonato, fosfinato, alquiltio, ariltio, sulfanil, tiocarboxi, sulfinila, sulfona, sulfina, sulfeno, ácido sulfônico, suifamoil, silil, sililoxi, nitrila, carbonila, carboxi, oxicarbonila, oxisulfonila, oxo, tioxo, borato, selenato, epóxi, cianato, tiocianato, isocianato, tioisocianato e isocianeto,

R (a) para o caso em que  $m \neq 0$ , pode ter os mesmos

significados como os do resto Z e

(b) para o caso em que  $m = 0$ , significa H, um resto alquila linear ou ramificado, saturado, insaturado uma ou mais vezes, um resto carbociclica ou heterociclica saturado, insaturado uma ou mais vezes, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilaalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amida, carbamoil, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, sulfanil, tiocarboxi, sulfinil, sulfona, sulfina, sulfeno, ácido sulfônico, sulfamoil, carbonila, carboxi, oxicarbonila, oxisulfonila, oxo, tioxo, epoxi, cianato, tiocianato, isocianato, tioisocianato ou isocianetos,

M significa unidades de repetição de um ou mais monômeros insaturados uma ou mais vezes, dienos amplamente conjugados ou não conjugados, alquinos e ligações de vinila, ou significa um elemento estrutural, o qual se deriva polímeros abrangendo poliéteres, principalmente, polialquilenglicoléter e polialquilenóxido, polisiloxano, poliol, policarbonato, poliuretano, poliisocianato, polisaccarídeo, poliéster e poliamida,

**n** e **m** são iguais ou diferentes e estão respectivamente na faixa entre 0 a 10.000,

**t** é 0 ou 1, desde que  $n = 0$ , e igual a 1, desde que  $n \neq 0$ , e

X significa C( $Z_2$ ), N(Z), P(Z), P(=0)(Z), O, S, S(=0) ou S(=0)<sub>2</sub>, sendo que Z pode ter os mesmos significados nesses restos, como elaborados anteriormente.

[013] No sentido desse registro, o termo "borracha(s) de nitrila" deve ser interpretado de forma ampla e abrange tanto as borrachas de nitrila como também as borrachas de nitrila hidrogenadas. Contanto que se trate de

borrachas de nitrila hidrogenadas, a formulação mencionada acima "borracha de nitrila contendo unidades de repetição derivada de" significa com isso que no caso das unidades de repetição que reportam ao dieno conjugado se trata daquelas nas quais as ligações duplas C=C existentes, em primeiro lugar, após a polimerização no polímero, são totalmente ou parcialmente hidrogenadas.

[014] Quando neste registro for empregado o termo "substituído", isso quer dizer que um átomo de hidrogênio é substituído em um resto ou átomo especificado por um dos grupos especificados, contanto que a valência do átomo especificado não seja ultrapassada e sempre apenas com a condição que essa substituição conduza a uma ligação estável.

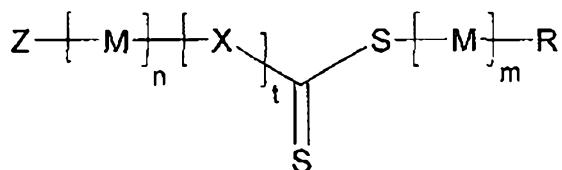
[015] **Objeto da invenção** é ainda um **método para fabricação de borrachas de nitrila**, no qual:

a) em primeiro lugar, é realizada uma polimerização radicalar de, ao menos, um dieno conjugado, ao menos, uma nitrila  $\alpha,\beta$ -insaturada e, dado o caso, um ou mais outros monômeros na presença de, ao menos, um solvente orgânico e, ao menos, um regulador e

b) opcionalmente, na sequência é realizada uma hidrogenação,

sendo que como regulador é empregada, ao menos, uma **ligação da fórmula estrutural geral (VT)**,

(VI)



onde

Z significa H, um resto alquila linear ou ramificado,

saturado, insaturado uma ou mais vezes, um resto carbociclila ou heterociclila saturado, insaturado uma ou mais vezes, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amida, hidroxiimino, carbamoil, alcoxcarbonila, F, Cl, Br, I, hidróxi, fosfonato, fosfinato, alquiltio, ariltio, sulfanil, tiocarboxi, sulfinila, sulfona, sulfina, sulfeno, ácido sulfônico, sulfamoil, silil, sililoxi, nitrila, carbonila, carboxi, oxicarbonila, oxisulfonila, oxo, tioxo, borato, selenato, epóxi, cianato, tiocianato, isocianato, tioisocianato e isocianeto,

## R

(a) para o caso em que  $m \neq 0$ , pode ter os mesmos significados como os do resto Z e

(b) para o caso em que  $m = 0$ , significa H, um resto alquila linear ou ramificado, saturado, insaturado uma ou mais vezes, um resto carbociclila ou heterociclila saturado, insaturado uma ou mais vezes, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amida, carbamoil, alcox, ariloxi, alquiltio, ariltio, sulfanil, tiocarboxi, sulfinil, sulfona, sulfina, sulfeno, ácido sulfônico, sulfamoil, carbonila, carboxi, oxicarbonila, oxisulfonila, oxo, tioxo, epoxi, cianato, tiocianato, isocianato, tioisocianato ou isocianetos,

M significa unidades de repetição de um ou mais monômeros insaturados uma ou mais vezes, dienos amplamente conjugados ou não conjugados, alquinos e ligações de vinila, ou significa um elemento estrutural, o qual se deriva polímeros abrangendo poliéteres, principalmente, polialquilenglicoléter e polialquilenóxidos, polisiloxanos, poliois, policarbonatos, poliuretanos, poliisocianatos, polisaccarídeos, poliésteres e

poliamidas,

**n** e **m** são iguais ou diferentes e estão respectivamente na faixa entre 0 a 10.000,

**t** é 0 ou 1, desde que **n** = 0, e igual a 1, desde que **n** ≠ 0, e

**X** significa  $C(Z_2)$ ,  $N(Z)$ ,  $P(Z)$ ,  $P(=0)(Z)$ ,  $O$ ,  $S$ ,  $S(=0)$  ou  $S(=0)_2$ , sendo que **Z** pode ter os mesmos significados nesses restos, como elaborados anteriormente para a fórmula (VI).

[016] As borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas de acordo com a invenção se caracterizam pela presença de um ou mais elementos estruturais das fórmulas gerais (I), (II), (III), (IV) ou (V) na cadeia principal do polímero ou como grupo terminal. Borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenada desse tipo podem ser, em razão desses elementos estruturais/ grupos terminais, submetidas a conversões subsequentes com outros monômeros que podem ser polimerizados, pois os elementos estruturais/ grupos terminais podem agir como agentes RAFT por meio de uma outra fragmentação. Desse modo é possível a construção intencionada das mais diferentes arquiteturas poliméricas. Além disso, essas borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas podem ser também interligadas com mais facilidade do que borrachas de nitrila tradicionais, pois os elementos estruturais/ grupos terminais são estruturalmente similares aos agentes de interconexão habituais, principalmente àqueles com base de enxofre. Assim uma densidade de interconexões suficiente pode ser atingida com as borrachas de nitrila opcionalmente hidrogenadas já com uma pequena quantidade de agente de ligação. Além disso, é reduzido no agente de vulcanização o número de extremidades de cadeias poliméricas soltas por meio

da interconexão dos grupos terminais, o que ocasiona em características melhores como, p. ex., características dinâmicas.

[017] A possibilidade de se realizar uma polimerização radicalar para borracha de nitrila em solução orgânica era considerada completamente inesperada por um especialista, pois todas as análises quanto a polimerização em solução de NBR não conduziram a resultados sensatos.

[018] As ligações do regulador descritas anteriormente são conhecidas da, assim denominada, tecnologia RAFT. Essa tecnologia já é empregada para síntese de diversos polímeros (**WO-A-01/60792, US 7,230,063 B1, WO-A-2007/003782, US-A-2008/0153982, WO-A-2005/061555**).

[019] Em **WO-A-98/01478** é descrita a produção dos mais diversos homopolímeros e copolímeros. Como homopolímeros são sintetizados, p. ex., poli(met)acrilato, ácido poli(met)acrílico, poliacrilamida e polistireno. Como copolímeros em bloco são fabricados, p. ex., poli(metilacrilato-bloco-etilacrilato), poli(n-butilacrilato-bloco-ácido acrílico), poli(4-metilestireno-bloco-estireno), poli(estireno-bloco-acrilamida), poli(metilmétacrilato-bloco-estireno), poli(acrilonitrila-co-estireno) (exemplo 67), poli(estireno-co-butadieno) (exemplo 69) e outros. Uma copolimerização de um dieno conjugado, principalmente 1,3-butadieno, com uma nitrila α,β-insaturada, principalmente, acrilonitrila não é, porém nem descrita, nem sugerida em **WO-A-98/01478**.

[020] Já é conhecido a fabricação de poliacrilonitrila (PAN) pura por meio da tecnologia do RAFT. Do Macromolecules 2003, 36, 8537 são conhecidos os primeiros

ensaios, nos quais foi obtida poliacrilonitrila apenas com massas moleculares baixas de até 16.000 gm/mol e distribuições estritas do peso molecular próximas a 1,1. Desde então foram realizados outros trabalhos por meio dos quais foi possível produzir poliacrilonitrila por meio da polimerização via RAFT com resultados sensatos. Esse método foi descrito, entre outros, no **European Polymer Journal (2008)**, **44(4)**, **1200-1208** (Xiao-hui Liu, Gui-bao Zhang, Bai-xiang Li, Yun-gang Bai, Ding Pan e Yue-sheng Li). Aqui foi possível produzir poliacrilonitrila via tecnologia RAFT com alto peso molecular ( $M_n > 200.000$  g/mol) e um baixo índice de polidispersão (PDI ~ 1,7) em solução com o emprego de bis(tiobenzoil)dissulfeto ou bis(tiofenilacetoil)dissulfeto, como precursores para os reguladores gerados *in situ* 2-cianoprop-2-ilditiobenzoato e 2-cianoprop-2-ilditiofenilacetato. Como descrito no **Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry (2005)**, **44(1)**, **490-498**, a utilização de dibenziltritiocarbonatos como reguladores do RAFT para a homopolimerização de acrilonitrila leva, pelo contrário, somente a polímeros com baixas massas moleculares ( $M_n$ ) de < 30.000 g/mol, mesmo quando a polidispersidade estiver situada entre 1,02 e 2,35. Do **Macromolecular Chemistry and Physics (2002)**, **203(3)**, **522-537** é, além disso, conhecido que a homopolimerização de 1,3-butadienos por meio da tecnologia RAFT fornece apenas polímeros com baixos pesos moleculares: os pesos moleculares ( $M_n$ ) obtidos estão situados ainda mais baixos que na produção de poliacrilonitrila mencionada acima com dibenziltritiocarbonatos como regulador do RAFT e são de, no máximo, 10.500 g/mol com uma polidispersidade simultaneamente alta de 3,40. Aqui podem também ser obtidas nitidamente polidispersidades baixas de até 1,24, porém, apenas com perdas

substanciais no peso molecular ( $M_n$ ) a somente 1.300 g/mol.

[021] Para borrachas de nitrila com unidades de repetição de, no mínimo, um dieno conjugado, no mínimo, uma nitrila  $\alpha,\beta$ -insaturada e, dado o caso, um ou mais outros monômeros que podem ser copolimerizados a aplicação da tecnologia RAFT não foi descrita ou sugerida em alguma parte até o momento. Que o emprego dos, assim denominados, reguladores do RAFT na polimerização do NBR seria bem sucedido foi, na realidade, completamente inesperado, principalmente diante do cenário das análises descritas acima para produção de polibutadieno (**Macromolecular Chemistry and Physics (2002)**, **203(3)**, 522–537), as quais resultaram apenas em pesos moleculares em dimensões tecnicamente desinteressantes (polímeros tecnicamente utilizáveis na base de butadieno requerem, no geral, um peso molecular  $M_n > 50.000$  g/mol, o mesmo se aplica para copolímeros estatísticos na base de acrilnitrila e butadieno).

[022] Com o método de acordo com a invenção foi possível, em intervalos de tempo, nos quais são comparáveis àqueles da polimerização em emulsão habitual para produção de NBR, se obter conversões, que fazem o método adequado para a conversão em larga escala. Assim é possível alcançar já com um tempo de polimerização menor que 10 horas uma conversão de 50% com produção simultânea de pesos moleculares tecnicamente aceitáveis ( $M_n > 50.000$  g/mol) e com – em comparação à NBR em emulsão habitual – baixa polidispersidade nitidamente menor que 2,0, até hoje não atingida.

#### DESCRIÇÃO DETALHADA

[023] No método de acordo com a invenção, é empregado, ao menos, um regulador da fórmula geral (VI)

mencionada anteriormente.

[024] Os significados mencionados nos restos Z e R da fórmula geral (VI) podem ser respectivamente substituídos uma ou mais vezes. Os seguintes restos apresentam preferivelmente uma substituição de uma ou mais vezes: alquila, carbociclila, heterociclila, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilalquila, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, amino, amida, carbamoil, fosfonato, fosfinato, sulfanil, tiocarboxi, sulfinila, sulfona, sulfina, sulfeno, sulfamoil, silil, sililoxi, carbonila, carboxi, oxicarbonila, oxisulfonila, oxo, tioxo, borato, selenato e epóxi.

[025] Como substituintes são considerados por sua vez - desde que se resulte em ligações químicas estáveis - todos os significados que Z pode ter. Principalmente adequados como substituintes são halogêneo, preferivelmente, flúor, cloro, bromo ou iodo, nitrila (CN) e carbóxi.

[026] Os significados mencionados para Z e R na fórmula geral (VI) se incluem explicitamente também sais dos restos mencionados, desde que eles sejam quimicamente possíveis e estáveis. Aqui se pode tratar, por exemplo, de sais de amônio, sais de metais alcalinos, sais de metais alcalinos terrosos, sais de alumínio e formas protonizadas do regulador da fórmula geral (VI).

[027] Os significados mencionados para Z e R na fórmula geral (VI) incluem também restos organometálicos, por exemplo, aqueles que atribuem ao regulador uma função de Grignard. Z e R podem ainda apresentar um carbânion com lítio, zinco, estanho, alumínio, chumbo e boro com contraíon.

[028] É possível ainda que o regulador esteja acoplado a um resto R por meio de uma resina ligante em uma

fase sólida ou substância de transporte. No caso da resina ligante pode se tratar de resinas Wang, Sasrin, ácido Rink, 2-clorotritil, Mannich, Safety-Catch, Traceless ou fotoinstáveis conhecidas pelo especialista. Como fase sólida ou substância de suporte são considerados, por exemplo, sílica, resina permutadora de íons, argila (clay), montmorillonita, poliestireno entrelaçado, polietilenoglicol enxertado em poliestireno, poliacrilamida ("pepsina"), copolímeros de polietilenoglicol acrilamida (PEGA), celulose, algodão e vidro poroso granulado (CPG, controlled pore glass).

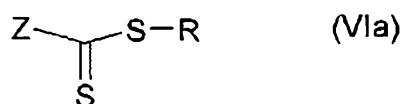
[029] É ainda possível que os reguladores da fórmula geral (VI) se apliquem como ligantes para complexos organometálicos, p. ex., para aqueles à base de metais centrais ródio, rutênio, titânio, platina, irídio, paládio, rênio, ôsmio, cobalto, ferro ou cobre.

[030] Os significados especificados para o resto "M" mencionado acima na fórmula geral (VI) podem estar substituídos uma ou mais vezes. Assim pode-se tratar no caso de M de unidades de repetição de um ou mais monômeros, insaturados uma vez ou mais vezes, de preferência, de dienos conjugados substituídos opcionalmente uma ou mais vezes ou dienos não conjugados, alquinas opcionalmente substituídas uma ou mais vezes ou compostos de vinil substituídos opcionalmente, por exemplo, ligações de compostos fluorados insaturados uma ou mais vezes, ou também de elemento estrutural divalente, o qual se deriva de polímeros substituídos ou não substituídos abrangendo poliéteres, principalmente, polialquilenglicoléteres e polialquilenóxidos, polisiloxanos, polióis, policarbonatos, poliuretanos, poliisocianatos, polissacarídeos, poliésteres e poliamidas. Atrás desses restos

"M" podem se esconder assim restos monômeros ou polímeros.

[031] Preferivelmente é empregado um regulador da fórmula geral (VI), no qual Z e R possuem os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI) e n, m e t são todos iguais a zero.

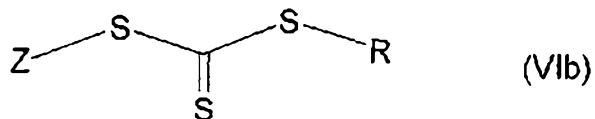
[032] Esse **regulador** preferido possui com isso a **estrutura geral (Vla)**:



na qual os restos Z e R podem apresentar todos os significados citados anteriormente para a fórmula geral (VI).

#### Tritiocarbonatos:

[033] Como outro regulador preferido pode ser empregado um regulador da fórmula geral (Vlb),



no qual

Z possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI),

R possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI) para a variante b) com m=0, entretanto com restrição que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático.

[034] Esse regulador principalmente preferido da fórmula geral (Vlb) se resulta do regulador da fórmula geral (VI), no qual

n e m respectivamente são = 0,  
t é igual a 1,

X significa enxofre,

Z possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI) e

R possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VE) para a variante b) com m=0, entretanto com restrição que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático.

[035] No caso desses reguladores principalmente preferidos da fórmula geral (Vlb) trata-se assim, dependendo se Z e R são idênticos ou não no âmbito dos significados especificados, de tritiocarbonatos simétricos ou assimétricos.

[036] Principalmente preferido é o emprego de um regulador da fórmula geral (Vlb), no qual:

Z possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI) e

R contando que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático,

- significa um resto alquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado uma ou mais vezes, substituído uma ou mais vezes, preferencialmente, um resto alquila C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, principalmente, sec-butila, terc-butila, iso-propila, 1-buten-3-ila, 2-cloro-1-buten-2-ila, ácido propiônico-2-ila, propionitrila-2-il, 2-metilpropanonitrila-2-ila, ácido 2-metilpropiônico -2-ila ou 1H,1H,2-cetona-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluoroundecanila, ou

- significa um resto carbociclica ou heterociclica insaturado uma ou mais vezes, opcionalmente substituído uma ou mais vezes, principalmente, ciclohexila, cumila ou ciclohexan-

1-nitril-1-ila,

- significa um resto (hetero)arila, especialmente preferido é o resto (hetero)arila C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, principalmente fenila, piridinila ou antracenila,

- significa um resto (hetero)aralquila, especialmente preferidos são benzila, feniletíl ou 1-metil-1-fenilet-2-ila, ou etc"-a"

- significa tiocarbóxi, carbonila, carbóxi, oxo, tioxo, epóxi, bem como sais das ligações mencionadas anteriormente.

[037] Principalmente preferido é ainda um regulador da fórmula geral (VIb), no qual:

Z possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI), entretanto também com a restrição adicional sobre esses significados, que Z após separação homolítica da ligação Z-S forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático.

[038] Aqui trata-se então de um regulador tritiocarbonato, no qual ambos os restos R e Z atuam como iniciadores da polimerização.

[039] Especialmente preferido é ainda um regulador da fórmula geral (VIb), no qual:

R e Z são iguais ou diferentes e com a restrição de que R e Z após separação homolítica da ligação S-R e Z-S formam um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático,

- significa um resto alquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado uma ou mais vezes, substituído opcionalmente uma ou mais vezes, preferencialmente, um resto alquila C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, principalmente, sec-butíl, terc-butíl, iso-propíl, 1-buten-3-il, 2-cloro-1-buten-2-il, ácido propiônico-

2-il, propionitrila-2-il, 2-metilpropanonitrila-2-il, ácido 2-metilpropíônico -2-il ou 1H,1H,2-cetona-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluoroundecanil, ou

- significa um resto carbociclila ou heterociclila insaturado uma ou mais vezes, opcionalmente substituído uma ou mais vezes, principalmente, ciclohexila, cumil ou ciclohexan-1-nitril-1-il,

- significa um resto (hetero)arila, especialmente preferido é o resto (hetero)arila C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, principalmente fenil, piridinil ou antracenil,

- significa um resto (hetero)aralquila, especialmente preferidos são benzil, feniletil ou 1-metil-1-fenilet-2-il, ou

- significa tiocarbóxi, carbonila, carbóxi, oxo, tioxo, epóxi, bem como sais das ligações mencionadas anteriormente.

[040] Com respeito às formulações utilizadas para a fórmula geral (VIb) e subsequentemente para as fórmulas gerais (VIc), (VID) e (VIE), "que R após separação homolítica da ligação R-S forma um radical secundário ou terciário", se aplicam as definições a seguir. Essas são válidas também em forma análoga para a formulação correspondente "que Z após separação homolítica da ligação Z-S forma um radical secundário ou terciário", desde que ela seja empregada no âmbito do registro em contexto com Z.

[041] O átomo no resto R, o qual causa a ligação no S na fórmula geral (VIb) (bem como nas fórmulas gerais subsequentes (VIc), (VID) e (VIE)), leva com uma separação homolítica da ligação R-S então a um radical a ser denominado como "terciário", quando nesse átomo (com exceção da ligação

com enxofre) se encontram ligados, no mínimo,

(i) três substituintes por meio de ligações simples ou

(ii) um substituinte por meio de uma ligação simples e, por meio de uma ligação dupla, um outro substituinte ou

(iii) um substituinte, por meio de ligação tripla, sendo que todos os substituintes mencionados anteriormente devem ser diferentes de hidrogênio.

[042] O átomo no resto R, o qual causa a ligação no S nas fórmulas gerais (VIb), (VIC), (VID) e (VIE), leva com uma separação homolítica da ligação R-S então a um radical a ser denominado como "secundário", quando nesse átomo se encontram ligados

(i) dois substituintes por meio de ligações simples, ou

(ii) um substituinte por meio de uma ligação dupla, sendo que todos os substituintes mencionados anteriormente devem ser diferentes de hidrogênio e todos os outros substituintes possíveis devem ser H.

[043] Exemplos para restos R e Z, que com uma separação homolítica da ligação R-S (bem como Z-S) levam a um radical a ser denominado como "terciário", são, p. ex. terc.-butil, ciclohexan-1-nitrila-1-il e 2-metilpropano-nitrila-2-il.

[044] Exemplos para restos R e Z, que com uma separação homolítica da ligação R-S (bem como Z-S) levam a um radical a ser denominado como "secundário" são, p. ex., sec-butil, iso-propila e cicloalquila, preferivelmente, ciclohexil.

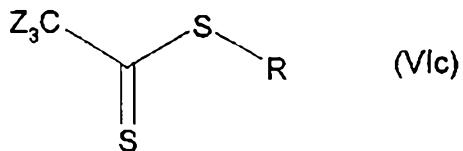
[045] Com respeito à seguinte restrição

utilizada para a fórmula geral (Vld) "que Z após separação homolítica da ligação Z-S forma um **radical primário**", se aplica à seguinte definição: o átomo no resto Z, que causa a ligação no S na fórmula geral (Vld), leva com uma separação homolítica da ligação R-S então a um radical a ser denominado como "primário", quando se encontra ligado nesse átomo nenhum ou, no máximo, um substituinte, que não é hidrogênio. Para Z = H a restrição mencionada acima é por definição considerada satisfeita.

[046] Exemplos para restos Z, que com uma separação homolítica da ligação Z-S levam a um radical a ser denominado como "primário", são assim, p. ex., H, restos alquila C<sub>1</sub>-C<sub>20</sub> de cadeias lineares, OH, SH, SR e restos alquila C<sub>2</sub>-C<sub>20</sub> com ramificações do outro lado do átomo de carbono, que causa a ligação no S.

### Ditioéster:

[047] Como outro regulador preferido pode ser empregado um regulador da fórmula geral (Vlc),



Z possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI),

R possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI) para a variante b) com  $m=0$ , , entretanto com restrição que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático.

[048] Esse regulador principalmente preferido da fórmula geral ( $V_{lc}$ ) se resulta do regulador da fórmula geral

(VI), sendo que

n e m são respectivamente = 0,

t é igual a 1,

X significa C(Z)<sub>2</sub>,

Z possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI) e

R possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI) para a variante b) com m=0, entretanto com restrição que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático.

[049] Principalmente preferido é o emprego de um regulador da fórmula geral (VIC), no qual R têm a restrição de que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático,

- significa um resto alquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado uma ou mais vezes, substituído opcionalmente uma ou mais vezes, preferencialmente, um resto alquila C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, principalmente, sec-butil, terc- butil, isopropil, 1-buten-3-il, 2-cloro-1-buten-2-il, ácido propiônico-2-il, propionitrila-2-il, 2-metilpropanonitrila-2-il, ácido 2-metilpropiônico-2-il ou 1H,1H,2-cetona-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluoroundecanil, ou

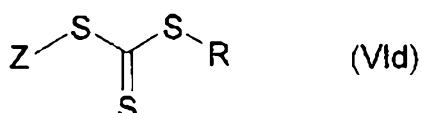
- significa um resto carbociclica ou heterociclica saturado ou insaturado, opcionalmente substituído uma ou mais vezes, principalmente, ciclohexila, cumil ou ciclohexan-1-nitrila-1-il,

- significa um resto (hetero)arila, especialmente preferido é o resto (hetero)arila C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, principalmente fenil, piridinil ou antracenil,

- significa um resto (hetero)arilalquila, especialmente preferido é um resto (hetero)arilalquila C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>, principalmente, benzil, feniletíl ou 1-metil-1-fenilet-2-il, ou - significa tiocarbóxi, carbonila, carbóxi, oxo, tioxo, epóxi, bem como sais das ligações mencionadas anteriormente.

### **Tritiocarbonatos assimétricos:**

[050] Em uma outra forma de execução preferida é empregado, ao menos, um **regulador da fórmula geral** (VID),



onde

Z possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI), entretanto com a restrição de que Z após separação homolítica da ligação S-Z forma um **radical primário**, e R pode ter os mesmos significados que Z na fórmula geral (VI), entretanto com a restrição de que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático, e com a restrição adicional de que Z e R têm significados diferentes.

[051] Esse **regulador** preferido da fórmula geral  
 (VId) se resulta do regulador da fórmula geral (VI) sendo que  
 n e m são respectivamente = 0,

t é igual a 1,

x significa en

*Z. possui os signifi*

para a fórmula geral (VI), entretanto com a restrição de que Z após separação homolítica da ligação S-Z forma um **radical**

**primário**, e R pode ter os mesmos significados que Z na fórmula geral (VI), entretanto com a restrição de que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático.

[052] No caso desse regulador especialmente preferido da fórmula geral (VTd) trata-se assim de tritiocarbonatos assimétricos.

[053] Especialmente preferido é um regulador da fórmula geral (VID) mencionada acima, onde Z tem a restrição de que Z após separação homolítica da ligação S-Z forma um radical primário, significa H, um resto alquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado uma ou mais vezes, substituído opcionalmente uma ou mais vezes, especialmente preferido um resto alquila correspondente C<sub>1</sub>-C<sub>16</sub>, principalmente metil, etil, n-prop-1-il, but-2-en-1-il, n-pent-1-il, n-hex-1-il ou n-dodecan-1-il, aralquila, especialmente preferido é aralquila C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>, principalmente benzil, amino, amida, carbamoil, hidroxiimino, alcoxi, ariloxi, F, Cl, Br, I, hidróxi, alquiltio, ariltio, carbonila, carboxi, oxo, tioxo, cianato, tiocianato, isocianato, tioisocianato, isocianetos ou sais das ligações citadas e

R com a restrição de que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático,

- significa um resto alquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado uma ou mais vezes, substituído opcionalmente uma ou mais vezes, preferencialmente, um resto alquila C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, principalmente, sec-butil, terc-butil, iso-propil, 1-buten-3-il, 2-cloro-1-buten-2-il, ácido propiônico-2-il, propionitrila-2-il, 2-metilpropanonitrila-2-il, ácido 2-

metilpropionico-2-il ou 1H,1H,2-cetona-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluoroundecanil, ou

- significa um resto carbociclila ou heterociclila insaturado uma ou mais vezes, substituído opcionalmente uma ou mais vezes, principalmente, ciclohexila, cumil ou ciclohexan-1-nitrila-1-il,

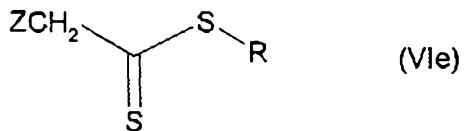
- significa um resto arila ou heteroarila, especialmente preferido é o resto arila C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, principalmente fenil, piridinil ou antracenil

- significa um resto aralquila, especialmente preferidos são benzil, feniletíl ou 1-metil-1-feniletíl, ou

- significa tiocarbóxi, carbonila, carbóxi, oxo, tioxo, epóxi, bem como sais das ligações mencionadas anteriormente.

### Ditioéster:

[054] Em uma outra forma de execução preferida é empregado, ao menos, um **regulador da fórmula geral (VIe)**,



sendo que

Z pode ter todos os significados citados para a fórmula geral (VI) e

R pode ter os mesmos significados como Z na fórmula geral (VI), entretanto com a restrição de que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático.

[055] Esse regulador preferido da fórmula geral (VIe) resulta-se do regulador da fórmula geral (VI), sendo que

n e m são respectivamente = 0,

t é igual a 1,

x significa CH<sub>2</sub>,

Z possui os significados mencionados anteriormente para a fórmula geral (VI) e

R pode ter os mesmos significados como Z na fórmula geral (VI), entretanto com a restrição de que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático.

[056] Principalmente preferido é um regulador da fórmula geral (VIe) mencionada acima, onde R com a restrição de que R após separação homolítica da ligação S-R forma um radical estabilizado secundário, terciário ou aromático,

- significa um resto alquila linear ou ramificado, saturado ou insaturado uma ou mais vezes, substituído opcionalmente uma ou mais vezes, preferencialmente, um resto alquila C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, principalmente, sec-butil, terc- butil, isopropil, 1-buten-3-il, 2-cloro-1-buten-2-il, ácido propiônico-2-il, propionitrila-2-il, 2-metilpropanonitrila-2-il, ácido 2-metilpropiônico-2-il ou 1H,1H,2-cetona-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluoroundecanil, ou

- significa um resto carbociclica ou heterociclica insaturado uma ou mais vezes, opcionalmente substituído uma ou mais vezes, principalmente, ciclohexila, cumila ou ciclohexan-1-nitrila-1-il,

- significa um resto (hetero)arila, especialmente preferido é o resto (hetero)arila C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, principalmente fenil, piridinil ou antracenil,

- significa um resto (hetero)arilalquila, especialmente preferido é o resto (hetero)arilalquila C<sub>7</sub>-C<sub>25</sub>,

especialmente preferidos são benzil, feniletíl ou 1-metil-1-feniletíl, ou

- significa tiocarbóxi, carbonila, carbóxi, oxo, tioxo, epóxi, bem como sais das ligações mencionadas.

[057] Todos os reguladores citados anteriormente podem ser sintetizadas conforme métodos que são comumente utilizados pelo especialista a partir do estado da técnica. Prescrições para a síntese e outras referências para prescrições de produção podem ser retiradas, por exemplo, do **Polymer 49 (2008) 1079-1131** bem como todos os direitos de marca e citações já mencionados nesse registro como estado da técnica. Uma série dos reguladores já estão disponíveis comercialmente.

[058] Principalmente adequados com reguladores para o método de acordo com a invenção são tritiocarbonato de ácido dodecilpropanóico (DoPAT), tritiocarbonato de dibenzoila (DiBent), ditioacetato de cumilfenila (CPDA), ditiobenzoato de cumila, ditiobenzoato de feniletila, ditiobenzoato de cianoisopropila, ditiobenzoato de 2-cianoetila, acetato de 2-cianoprop-2-il-ditiofenila, ditiobenzoato de 2-cianoprop-2-il, S-tiobenzoil-1H, 1H, 2-cetona-3-oxa-4H, 4H, 5H, 5H-perfluoroundecantiol e S-tiobenzoil-1-fenil-2-cetona-3-oxo-4H, 4H, 5H, 5H-perfluoro-undecantiol.

[059] Normalmente são empregados 5 a 2000 mol% do regulador em relação a 1 mol do iniciador. Preferivelmente são empregados 20 até 1000 mol% do regulador em relação a 1 mol do iniciador.

#### **INICIADORES:**

[060] O método de acordo com a invenção se trata de uma polimerização radicalar. De que forma ela é iniciada

não é crucial, desde que seja considerada uma inicialização por meio de iniciadores de peróxidos, azo-iniciadores, sistemas redox ou pelo caminho fotoquímico. Entre esses iniciadores são preferidos os azo-iniciadores.

[061] Como **azo-iniciadores** podem ser empregados, por exemplo, as seguintes ligações:

[062] 2,2'-azobis(isobutironitrila), 2,2'-azobis(2-ciano-2-butano), isobutirato de dimetil-2,2'-azobisdimetila, ácido 4,4'-azobis(4-cianopentanóico), 2-(t-butilazo)-2-cianopropano, 2,2'-azobis[2-metil-N-(1,1)-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil]propionamida, 2,2'-azobis[2-metil-N-hidroxietil]-propionamida, dihidrocloreto de 2,2'-azobis(N,N-dimetilenisobutir-amidina), dihidrocloreto de 2,2'-azobis(2-amidinopropano), 2,2'-azobis(N,N'-dimetilenisobutiramina), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)-2-hidroxietil] propionamida), 2,2'-azobis(2-metil-N-[1,1-bis(hidroximetil)etil]propionamida), 2,2'-azobis[2-metil-N-(2-hidroxietil) propionamida], dihidrato de 2,2'-azobis(isobutiramina), 2,2'-azobis(2,2,4-trimetilpentano), 2,2'-azobis(2-metilpropano), 1,1'-azobis(ciclohexan-1-carbonitrila), 2,2'-azobis[N-(2-propenil)-2-metilpropionamida], 1-[(1-ciano-1-metiletíl)azo]formamida, 2,2'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida), 2,2'-azobis-(N-ciclohexil-2-metilpropionamida) e 2,2'-azobis(2,4,4-trimetilpentano).

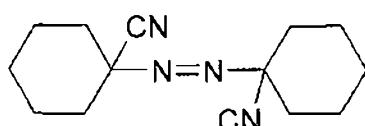
[063] Geralmente os azo-iniciadores são empregados em uma quantidade de  $10^{-4}$  até  $10^{-1}$  mol/l, de preferência, em uma quantidade de  $10^{-3}$  a  $10^{-2}$  mol/l. Por meio de ajuste da proporção da quantidade empregada de iniciadores em relação à quantidade do regulador utilizado é possível

influenciar de forma objetiva tanto a cinética da reação como também a estrutura molecular (peso molecular, polidispersidade).

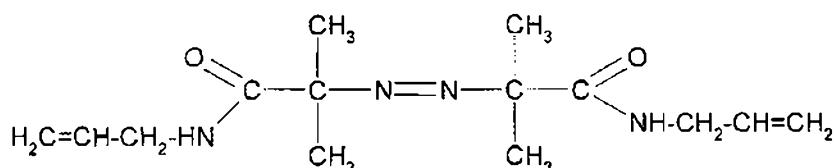
[064] Como **iniciadores de peróxido** podem ser empregados, por exemplo, os seguintes compostos de peróxido, que apresentam uma unidade -O-O: peróxido de hidrogênio, peroxodissulfato, peroxy-difosfato, hidroperóxido, ácido peróxicarbônico, peróxicarbonato, anhidrido de ácido peróxicarbônico e peróxidos com dois restos orgânicos. Como sais do ácido peroxodisulfúrico e do ácido peroxodifosfórico podem ser empregados sais de sódio, potássio e amônia. Hidroperóxidos adequados são, p. ex., hidroperóxido de t-butil, hidroperóxido de cumol, pinanhidroperóxido e hidroperóxido de p-mentano. Peróxidos adequados com dois restos orgânicos são peróxido de dibenzoila, peróxido de 2,4-diclorobenzoila, peróxido de 2,5-dimetilhexan-2,5-di-t.butila, bis-(t-butilperóxi-isopropil)benzeno, peróxido de t-butilcumila, peróxido de di-t-butila, peróxido de dicumila, perbenzoato de t-butila, peracetato de butila, 2,5-dimetilestan-2,5-diperbenzoato, hexanoato de t-butil-per-3,5,5-trimetila. Preferivelmente são empregados hidroperóxido de p-mentano, hidroperóxido de cumol ou pinanhidroperóxido.

[065] Em uma forma de execução alternativa são empregados azo-iniciadores ou iniciadores de peróxido com uma fase de decaimento mais prolongada. Aqui se comprovou que o azo-iniciador e o iniciador de peróxido devem ser escolhidos de maneira que a uma temperatura de 70°C a 200 °C, preferivelmente 80°C a 175°C, principalmente preferido 85°C a 160°C e especialmente de 90°C bis 150°C, o tempo de meia vida do respectivo iniciador no solvente escolhido seja de 10 horas

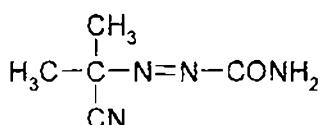
ou mais do que 10 horas. Nessa ocasião são preferidos azo-iniciadores, que possuem, a uma temperatura de 70°C a 200 °C, preferivelmente 80°C a 175°C, principalmente 85°C a 160°C e especialmente 90°C a 150°C, um tempo de meia vida de 10 horas ou mais que 10 horas no solvente escolhido. Principalmente preferidos são iniciadores das seguintes fórmulas estruturais (Ini-1) - (Ini-6):



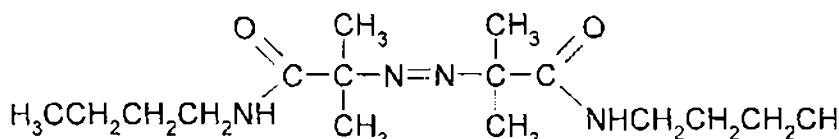
(Ini-1)



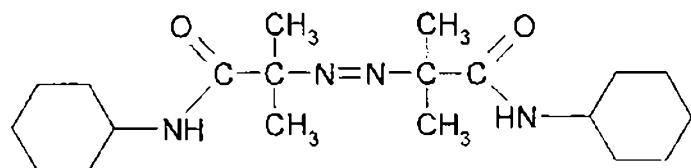
(Ini-2)



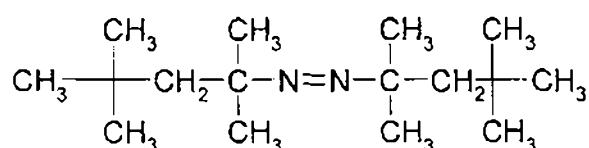
(Ini-3)



(Ini-4)



(Ini-5)



(Ini-6)

[066] O uso dos iniciadores da fórmula (Ini-2) e

(Ini-3) é muito particularmente preferente. Os iniciadores azo que foram mencionados anteriormente das fórmulas estruturais (Ini-1) - (Ini-6) estão disponíveis no mercado, por exemplo, em Wako Pure Chemical Industries, Ltd.

[067] O termo da semivida é conhecido pelo técnico com relação a iniciadores. Somente como exemplo: uma semivida de 10 horas num solvente a uma determinada temperatura significa especificamente que nestas condições foi decomposta a metade do iniciador depois de 10 horas.

[068] Com o uso dos iniciadores preferentes que foram mencionados anteriormente com uma maior temperatura de desintegração, particularmente os iniciadores azo mencionados, podem ser sintetizados porções de nitrilo com pesos moleculares  $M_w$  (média em peso do peso molecular) e  $M_n$  (média em número do peso molecular) médios comparativamente maiores, que, ao mesmo tempo, continuam sendo caracterizados por uma elevada linearidade. Isto se expressa por meio de valores correspondentemente baixos da relaxação de Mooney, medida por meio de ISO 289 parte 1 e 2 ou, como alternativa, de acordo com ASTM D1646.

[069] Como **sistemas redox** podem ser usados os seguintes sistemas de um oxidante e um redutor. A seleção de quantidades adequadas de oxidante e redutor é conhecida amplamente pelo técnico.

[070] Com o uso de sistemas redox são usados com frequência adicionalmente sais de compostos de metal de transição, tais como ferro, cobalto ou níquel em combinação com complexantes adequados, tais como tetraacetato de etilenodiamina de sódio, triacetato de nitrilo de sódio assim como fosfato trissódico ou difosfato de tetrapotássio.

[071] Como **oxidantes** podem ser usados a este respeito, por exemplo, todos os compostos peroxo que foram mencionados anteriormente para os **iniciadores peroxídicos**.

[072] Como **redutores** podem ser usados no método de acordo com a invenção, por exemplo, os seguintes: sulfoxilato de formaldeído de sódio, sulfoxilato de benzaldeído de sódio, açúcares redutores, ácido ascórbico, sulfenatos, sulfinatos, sulfoxilatos, ditionita, sulfito, metabissulfito, dissulfito, açúcar, ureia, tioureia, xantogenatos, tioxantogenatos, sais de hidrazínio, aminas e derivados de amina, tais como anilina, dimetilanilina, monoetanolamina, dietanolamina ou trietanolamina. Preferentemente é usado sulfoxilato de formaldeído de sódio.

[073] A iniciação da polimerização radicalar também pode ocorrer por **via fotoquímica** como seguidamente descrito: para isso, se adiciona um fotoiniciador à mistura de reação, o qual é excitado através de irradiação com luz com o comprimento de onda apropriado, e iniciando uma polimerização radicalar. Ter em conta, nesse caso, que para uma iniciação ótima da polimerização radicalar, o tempo de irradiação dependerá da potência da fonte de radiação e da distância entre a fonte de radiação e o recipiente de reação, bem como da área de irradiação. Porém, o especialista consegue facilmente, através de diversas séries de testes, descobrir o tempo de irradiação ótimo. O especialista também consegue sem problemas selecionar a quantidade de iniciador apropriada, servindo ela para influenciar o processo de tempo-transformação da polimerização.

[074] Como iniciadores fotoquímicos é possível usar, por exemplo, os seguintes: benzofenona, 2-

metilbenzofenona, 3,4-dimetilbenzofenona, 3-metilbenzofenona,  
 4,4'-bis-(dietilamino)-benzofenona, 4,4'-di-  
 hidroxibenzoferona, 4,4'-bis-[2-(1-propenil)-fenoxi]-  
 benzofenona, 4-(dietilamino)-benzofenona, 4-(dimetilamino)-  
 benzofenona, 4-benzoilbifenila, 4-hidroxibenzoferona, 4-  
 metilbenzoferona, dianidrido de benzofenono-3,3',4,4'-  
 tetracarboxila, 4,4'-bis-(dimetilamino)-benzofenona,  
 acetofenona, 1-hidroxiciclo-hexilfenilcetona, 2,2-  
 dietoxiacetofenona, 2,2-dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2-  
 benzil-2-(dimetilamino)-4'-morfolino-butiropfenona, 2-hidroxi-  
 2-metilpropiofenona, 2-hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-  
 metilpropiofenona, 3'-hidroxiacetofenona, 4'-  
 etoxiacetofenona, 4'-hidroxiacetofenona, 4'-  
 fenoxiacetofenona, 4'-terc.-butil-2',6'-dimetilacetofenona,  
 2-metil-4'-(metiltio)-2-morfolinopropiofenona, óxido de  
 difenil-(2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, óxido de fenil-bis-  
 (2,4,6-trimetilbenzoil)-fosfina, formato de metilbenzoila,  
 benzoína, 4,4'-dimetoxibenzoína, éter benzoinometílico, éter  
 benzoinoetílico, éter benzoinoisopropílico, éter  
 benzoinoisobutílico, 4,4'-dimetilbenzila,  
 hexaclorociclopentadieno ou combinações dos mesmos.

**SOLVENTES:**

[075] O processo de acordo com a invenção é realizado em um solvente orgânico. Assim, não existem grandes quantidades de água, como no caso da polimerização em emulsão, no sistema de reação. Quantidades mais baixas de água na ordem de grandeza de até 5% em peso, preferencialmente de 1% em peso (em relação à quantidade de solvente orgânico) podem se encontrar no sistema de reação. É decisivo que as quantidades da água presente sejam necessariamente mantidas o mais baixas

possível, de modo a que não ocorra uma precipitação do polímero de NBR que se forma. Se torna claro nesse caso, que o processo de acordo com a invenção não é uma polimerização em emulsão.

[076] Os solventes orgânicos apropriados são, por exemplo, dimetilacetamida, monoclorobenzeno, tolueno, acetato de etila, 1,4-dioxano, t-butanol, isobutironitrila, 3-propanona, carbonato de dimetila, 4-metilbuta-2-ona e metiletílcetona. Preferidos são os solventes polares, tendo um parâmetro de dissolução de Hildebrand  $\delta$  ( $\delta = ((\Delta H_v - RT) / V_m)^{1/2}$  [ (MPa) $^{1/2}$ ]) ( $V_m$  = volume molar;  $\Delta H_v$  = entalpia de evaporação; R = constante gasosa ideal)) entre 15,5 e 26 (MPa) $^{1/2}$ .

[077] Decisivo para que um solvente seja apropriado é que a borracha nitrílica produzida à temperatura de reação, que se encontra normalmente dentro dos valores indicados abaixo, fique totalmente em solução. Não se pode usar solventes que atuem na reação como reagentes de transferência, como, por exemplo, tetracloreto de carbono, tióis e outros solventes desse tipo conhecidos pelo especialista como tais.

[078] Do mesmo modo, é possível usar uma mistura de dois ou mais solventes orgânicos.

[079] Também é possível usar solventes que satisfaçam os requisitos acima mencionados e que tenham um ponto de ebulição que seja inferior ao de acrilonitrila, como, por exemplo, o éter metil-terc.-butílico (MTBE).

#### TEMPERATURA:

[080] O processo de acordo com a invenção é usualmente realizado a uma temperatura compreendida entre 60°C e 150°C, preferencialmente entre 70°C e 130°C, com particular preferência entre 80°C e 120°C e, em particular, entre 90°C e

110°C. Caso se escolha uma temperatura ainda mais baixa, a polimerização ficará mais lenta em conformidade. A temperaturas claramente mais elevadas, não se exclui que o iniciador usado se decomponha demasiado rapidamente ou que o agente RAFT se decomponha. Sobretudo no caso do uso de iniciadores peroxídicos, não se exclui que em certos casos ocorra a oxidação do regulador.

**TRANSFORMAÇÃO:**

[081] No caso da iniciação através de compostos peroxo ou de azoiniciadores, a realização do processo de acordo com a invenção decorre usualmente ao deitar a nitrila  $\alpha,\beta$ -insaturada e os outros monômeros copolimerizáveis usados opcionalmente, o solvente, o iniciador e o ou os regulador(es) em um recipiente de reação e ao se dosear em seguida o ou os dienos conjugados. A polimerização é depois iniciada através de aumento da temperatura.

[082] No caso de uma iniciação através de um sistema redox, se doseia tipicamente o oxidante em conjunto com um dos monômeros no recipiente de reação. A polimerização é em seguida iniciada através da adição do redutor.

[083] De modo a se conseguir relações especiais dos respectivos monômeros no copolímero/terpolímero, é conveniente, e em geral familiar ao especialista, realizar modificações correspondentes em termos de dosagem (por exemplo, através de posterior dosagem do respectivo monômero, de quantidades de iniciador, de quantidades de regulador ou solvente). Nesse caso, essas dosagens posteriores podem ser realizadas em contínuo ou então também de forma descontínua em porções individuais. Também a dosagem posterior dos monômeros ou então a dosagem posterior do iniciador pode ser realizada

em contínuo ou então de forma descontínua em porções individuais.

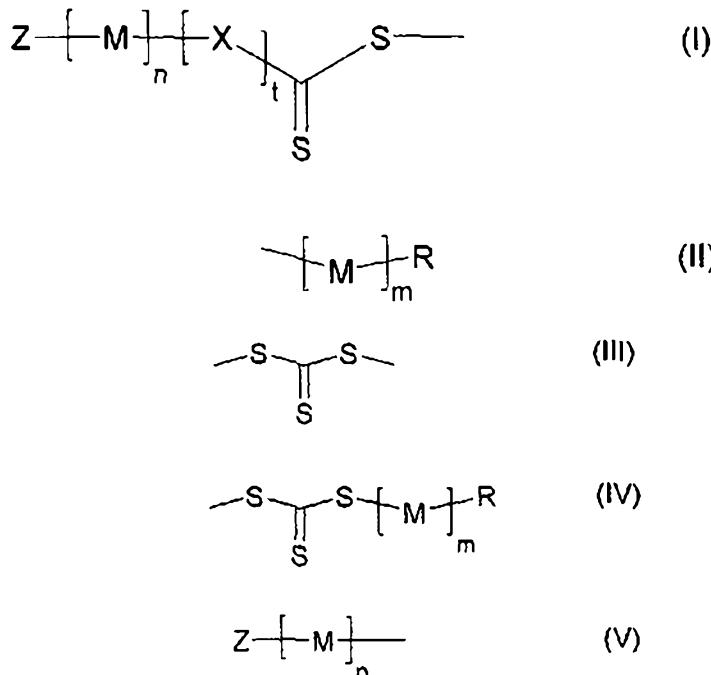
[084] Para ajustar um peso molecular apropriado e para se atingir a transformação pretendida, deu bom resultado, em uma forma de realização do processo de acordo com a invenção, dosear posteriormente tanto iniciador como solvente uma ou mais vezes no decorrer da reação de polimerização.

**Borrachas nitrílicas:**

[085] Com o novo processo de polimerização, se prepara borrachas nitrílicas que estão eventualmente hidrogenadas, contendo:

(i) unidades de repetição derivadas de pelo menos um dieno conjugado, de pelo menos uma nitrila  $\alpha,\beta$ -insaturada e, eventualmente, de outro ou outros monômeros copolimerizáveis, bem como

(ii) um ou mais elementos estruturais com as Fórmulas gerais (I), (II), (III), (IV) ou (V)



em que

**Z** representa H, um radical alquila linear ou ramificado, saturado, monoinsaturado ou poli-insaturado, um radical carbociclila ou heterociclila saturado, monoinsaturado ou poli-insaturado, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarylalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amina, amida, hidroxi-imina, carbamoila, alcoxcarbonila, F, Cl, Br, I, hidroxi, fosfonato, fosfinato, alquiltio, ariltio, sulfanila, tiocarboxi, sulfinila, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfônicos, sulfamoila, silila, sililoxi, nitrila, carbonila, carboxi, oxcarbonila, oxissulfonila, oxo, tioxo, boratos, selenatos, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos e isocianetos,

**M** representa unidades de repetição de um ou mais monômeros, monoinsaturados ou poli-insaturados, compreendendo dienos conjugados ou não conjugados, alcinas e compostos de vinila, ou um elemento estrutural, que deriva de polímeros

compreendendo poliéteres, em particular éter polialquilenoglicólico e óxidos de polialquíleno, polissiloxanos, polióis, policarbonatos, poliuretanos, poli-isocianatos, polissacáridos, poliésteres e poliamidas,

**n e m** são iguais ou diferentes e se encontram por sua vez entre 0 e 10.000,

**t** é 0 ou 1, desde que **n** = 0, e igual a 1, desde que **n** ≠ 0,

**X** representa  $C(Z_2)$ ,  $N(Z)$ ,  $P(Z)$ ,  $P(=0)(Z)$ , O, S,  $S(=O)$  ou  $S(=O)_2$ , podendo **Z** ter nesses radicais os mesmos significados anteriormente mencionados, e

**R** (a) no caso de **m** ≠ 0, pode ter os mesmos significados que o radical **Z** e

(b) no caso de **m** = 0, representa H, um radical alquila linear ou ramificado, saturado, monoinsaturado ou poli-insaturado, um radical carbociclila ou heterociclila saturado, monoinsaturado ou poli-insaturado, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amina, amida, carbamoíla, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, sulfanila, tiocarboxi, sulfinila, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfônicos, sulfamoíla, carbonila, carboxi, oxcarbonila, oxissulfonila, oxo, tioxo, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos ou isocianetos.

[086] Os significados mencionados nos radicais anteriormente referidos **Z** e **R** podem, por sua vez, estar monossubstituídos ou polissubstituídos. Nesse caso, se aplica de forma idêntica o já referido para a fórmula geral (VI) para **Z** e **R**. Também as realizações indicadas para a Fórmula geral (VI) em termos da inclusão de alguns significados para **Z** e **R**

(na forma de sais dos radicais mencionados, de sais organometálicos, como ligandos para compostos complexos organometálicos, e a ligação através de ligantes a fases sólidas ou a substâncias de suporte) se aplicam de forma idêntica a Z e R nos elementos estruturais gerais (I)-(V). Também as realizações indicadas para a Fórmula geral (VI) em termos da substituição opcional dos significados de M se aplicam de forma idêntica ao elemento estrutural geral (I), (II), (IV) e (V).

[087] Eventualmente preferidas são borrachas nitrílicas hidrogenadas, que contêm elemento estrutural (ii) com as Fórmulas gerais (VIIb-1) e (VIIb-2),



e — R (Vlb-2)  
em que

Z tem os significados anteriormente referidos para a Fórmula geral (I) e

R tem os significados anteriormente referidos para a Fórmula geral (I), mas com a restrição de que R forme, após separação homolítica da ligação ao átomo ligado seguinte na borracha nitrílica, um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado.

[088] Deu particular bom resultado que Z e R sejam nesse caso diferentes.

[089] Esse elemento estrutural está contido nas borrachas nitrílicas como grupos terminais e surgem com o uso dos reguladores preferidos com a Fórmula geral (VIIb).

[090] Particularmente preferidas são as borrachas nitrílicas, contendo como elementos estruturais gerais (ii) o grupo terminal n(VIb-1) e (VIb-2), em que R representa, na condição de que R forme, após separação homolítica da ligação ao átomo seguinte ligado, um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado,

- um radical alquila linear ou ramificado, saturado ou monoinsaturado ou poli-insaturado, opcionalmente monossubstituído ou polissubstituído, preferencialmente um radical C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-alquila correspondente, em particular sec.-butila, terc.-butila, isopropila, 1-buten-3-ila, 2-cloro-1-buten-2-ila, ácido propiônico-2-ila, propionitril-2-ila, 2-metilpropanonitril-2-ila, ácido 2-metilpropioônico-2-ila ou 1H,1H,2-ceto-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluoroundecanila, ou

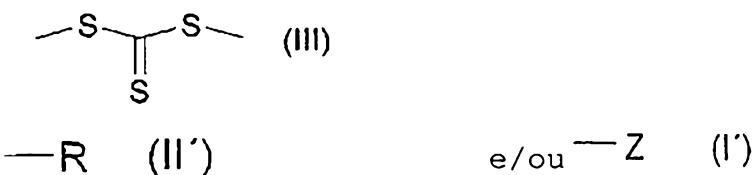
- um radical carbociclica ou heterociclica saturado ou monoinsaturado ou poli-insaturado, opcionalmente monossubstituído ou polissubstituído, em particular ciclohexila, cumila ou ciclo-hexano-1-nitril-1-ila,

- um radical (hetero)arila, com total preferência um radical C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-(hetero)arila, em particular fenila, piridinila ou antracenila,

- um radical (hetero)aralquila, com total preferência benzila, feniletila ou 1-metil-1-fenilet-2-ila, ou

- tiocarboxi, carbonila, carboxi, oxo, tioxo, epoxi, e sais dos compostos anteriormente mencionados.

[091] Particularmente preferidas são as borrachas nitrílicas eventualmente hidrogenadas, apresentando como elemento estrutural geral (ii)



Z pode apresentar os mesmos significados que na Fórmula geral (I) e

R pode apresentar os mesmos significados que na Fórmula geral (II) para  $m = 0$ , e

R e Z são iguais ou diferentes, mas na condição de que R e Z formem, após separação homolítica da sua ligação ao respectivo átomo seguinte na borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada, por sua vez um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado.

[092] Se obtém borrachas nitrílicas eventualmente hidrogenadas com os elementos estruturais gerais (ii) acima referidos, caso se use como regulador um composto com a Fórmula estrutural geral (VIIb), em que Z tem os mesmos significados que na Fórmula geral (VI) e R tem os mesmos significados que na Fórmula geral (VI) para a variante b) em que  $m = 0$ , e R e Z são iguais ou diferentes, mas na condição de que R e Z formem, após separação homolítica de sua ligação ao enxofre seguinte no regulador, por sua vez um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado,

[093] Particularmente preferidas são borrachas nitrílicas eventualmente hidrogenadas, contendo, como elementos estruturais gerais (ii), os elementos (III) e (II') e/ou (I'), em que

R e Z são iguais ou diferentes e, na condição de que R e Z formem, após separação homolítica da ligação ao

respectivo átomo seguinte ligado, um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado, representam

- um radical alquila linear ou ramificado, saturado ou monoinsaturado ou poli-insaturado, opcionalmente monossubstituído ou polissubstituído, preferencialmente um radical C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-alquila correspondente, em particular sec.-butila, terc.-butila, isopropila, 1-buten-3-ila, 2-cloro-1-buten-2-ila, ácido propiônico-2-ila, propionitril-2-ila, 2-metilpropanonitril-2-ila, ácido 2-metilpropiónico-2-ila ou 1H,1H,2-ceto-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluoroundecanila, ou

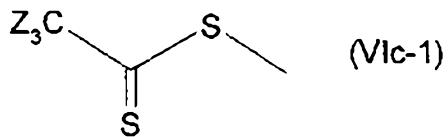
- um radical carbociclila ou heterociclila saturado ou monoinsaturado ou poli-insaturado, opcionalmente monossubstituído ou polissubstituído, em particular ciclohexila, cumila ou ciclohexano-1-nitril-1-ila,

- um radical (hetero)arila, com total preferência um radical C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-(hetero)arila, em particular fenila, piridinila ou antracenila,

- um radical (hetero)aralquila, com total preferência benzila, feniletila ou 1-metil-1-fenilet-2-ila, ou

- tiocarboxi, carbonila, carboxi, oxo, tioxo, epoxi, e sais dos compostos anteriormente mencionados.

Preferidas são borrachas nitrílicas eventualmente hidrogenadas, contendo como elementos estruturais gerais (ii)



e -R (VIc-2)

em que

Z tem os significados anteriormente mencionados para a Fórmula geral (I),

R tem os significados anteriormente mencionados para a Fórmula geral (II), mas na condição de que R forme, após separação homolítica da ligação ao átomo seguinte na borracha nitrílica eventualmente hidrogenada, um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado.

[094] Esses elementos estruturais estão contidos nas borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas na forma de grupos terminais e surgem aquando do uso de reguladores preferidos com a Fórmula geral (VIc).

[095] Particularmente preferidas são as borrachas nitrílicas eventualmente hidrogenadas, contendo como elementos estruturais gerais (ii) os elementos estruturais (VIc-1) e (VIc-2), em que

R representa, na condição de que R forme, após separação homolítica da ligação ao átomo seguinte na borracha nitrílica eventualmente hidrogenada, um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado,

- um radical alquila linear ou ramificado, saturado ou monoinsaturado ou poli-insaturado, opcionalmente monossubstituído ou polissubstituído, preferencialmente um respectivo radical C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>-alquila, em particular sec.-butila, terc.-butila, isopropila, 1-buten-3-ila, 2-cloro-1-buten-2-ila, ácido propiônico-2-ila, propionitril-2-ila, 2-metilpropanonitril-2-ila, ácido 2-metilpropioônico-2-ila ou 1H,1H,2-ceto-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluoroundecanila, ou

- um radical carbociclila ou heterociclila saturado ou monoinsaturado ou poli-insaturado, opcionalmente monossubstituído ou polissubstituído, em particular ciclohexila, cumila ou ciclo-hexano-1-nitril-1-ila,

- um radical (hetero)arila, com total preferência um

radical C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>-(hetero)arila, em particular fenila, piridinila ou antracenila,

- um radical (hetero)aralquila, com total preferência benzila, feniletila ou 1-metil-1-fenilet-2-ila, ou

- tiocarboxi, carbonila, carboxi, oxo, tioxo, epoxi, e sais dos compostos anteriormente mencionados.

[096] O dieno conjugado na borracha nitrílica pode ser de qualquer natureza. Se prefere usar os dienos conjugados (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>). Particularmente preferidos são 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperileno ou misturas dos mesmos. Particularmente preferidos são 1,3-butadieno e isopreno ou misturas dos mesmos. Totalmente preferido é o 1,3-butadieno.

[097] Como nitrila α,β-insaturada, é possível usar qualquer nitrila α,β-insaturada conhecida, sendo preferidas as nitrilas (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)-α,β-insaturadas, tais como acrilonitrila, metacrilonitrila, etacrilonitrila ou suas misturas. Particularmente preferida é acrilonitrila.

[098] Uma borracha nitrílica particularmente preferida é um copolímero de acrilonitrila e 1,3-butadieno.

[099] Como outros termonômeros copolimerizáveis, é possível usar, por exemplo, monômeros de vinila aromáticos, preferencialmente estireno, α-metilestireno e vinilpiridina, **monômeros de vinila fluorados**, preferencialmente éter fluoroetilvinílico, éter fluoropropilvinílico, o-fluorometilestireno, pentafluorobenzoato de vinila, difluoroetileno e tetrafluoroetileno, ou também **monômeros antienvelhecimento copolimerizáveis**, preferencialmente N-(4-anilinofenil)-acrilamida, N-(4-anilinofenil)-metacrilamida, N-(4-anilinofenil)-cianamidas, N-(4-anilinofenil)-

crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenziloxi)-anilina e N-fenil-4-(4-vinilbenziloxi)-anilina, bem como **dienos não conjugados**, tais como 4-cianociclo-hexeno e 4-vinilciclo-hexeno, ou também **alcinas**, como 1-butina ou 2-butina.

[0100] Em alternativa, é possível usar, como outros termonômeros copolimerizáveis, termonômeros copolimerizáveis contendo grupos carboxi, como, por exemplo, ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, seus ésteres, ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, seus monoésteres e diésteres ou seus anidridos ou amidas correspondentes.

[0101] Como **ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados**, é possível usar preferencialmente ácido acrílico e ácido metacrílico.

[0102] Também se pode usar **ésteres de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados**, preferencialmente seus ésteres de alquila e ésteres de alcoxialquila. Preferidos são os ésteres de alquila, em particular ésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alquila de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados. Particularmente preferidos são os ésteres de alquila, em particular os ésteres de C<sub>1</sub>-C<sub>18</sub>-alquila do ácido acrílico ou do ácido metacrílico, em particular acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, acrilato de n-butila, acrilato de terc.-butila, acrilato de 2-etil-hexila, acrilato de n-dodecila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de butila e metacrilato de 2-etil-hexila. Preferidos são também ésteres de alcoxialquila de ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, com particular preferência ésteres de alcoxialquila do ácido acrílico ou do ácido metacrílico, em particular ésteres de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alcoxialquila do ácido acrílico ou do ácido metacrílico, com total preferência acrilato de metoximetila, (met)acrilato

de metoxietila, (met)acrilato de etoxietila e (met)acrilato de metoximetila. Também se pode usar misturas de ésteres de alquila, como, por exemplo, os anteriormente mencionados, com ésteres de alcoxialquila na forma, por exemplo, dos anteriormente mencionados. Também se pode usar acrilatos de cianoalquila e metacrilatos de cianoalquila, nos quais o número de átomos de C do grupo cianoalquila é 2 - 12, preferencialmente acrilato de  $\alpha$ -cianoetila, acrilato de  $\beta$ -cianoetila e metacrilato de cianobutila. Também se pode usar acrilatos de hidroxialquila e metacrilatos de hidroxialquila, nos quais o números de átomos de C dos grupos hidroxialquila é 1 - 12, preferencialmente acrilato de 2-hidroxietila, metacrilato de 2-hidroxietila e acrilato de 3-hidroxipropila. Também se pode usar acrilatos ou metacrilatos contendo grupos benzila substituídos por flúor, preferencialmente acrilatos de fluorobenzila, e metacrilato de fluorobenzila. Também se pode usar acrilatos e metacrilatos contendo grupos fluoroalquila, preferencialmente acrilato de trifluoroetila e metacrilato de tetrafluoropropila. Também se pode usar ésteres do ácido carboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados contendo grupos amina, como acrilato de dimetilaminometila e acrilato de dietilaminoetila.

[0103] Como outros monômeros copolimerizáveis, é possível usar ainda **ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados**, preferencialmente ácido maleico, ácido fumárico, ácido crotônico, ácido itacônico, ácido citracônico e ácido mesacônico.

[0104] Também se pode usar ainda **anidridos de ácido dicarboxílico  $\alpha,\beta$ -insaturados**, preferencialmente anidrido do ácido maleico, anidrido do ácido itacônico, anidrido do ácido citracônico e anidrido do ácido mesacônico.

[0105] Também se pode usar ainda **monoésteres ou diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β-insaturados**.

[0106] Esses monoésteres e diésteres de ácidos dicarboxílicos α,β-insaturados podem ser monoésteres ou diésteres **de alquila**, preferencialmente de C<sub>1</sub>-C<sub>10</sub>-alquila, em particular de etila, de n-propila, de isopropila, de n-butila, de terc.-butila, de n-pentila ou de n-hexila, **de alcoxialquila**, preferencialmente de C<sub>2</sub>-C<sub>12</sub>-alcoxialquila, com particular preferência de C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>-alcoxialquila, **de hidroxialquila**, preferencialmente de C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub>-hidroxialquila, com particular preferência de C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>-hidroxialquila, **de cicloalquila**, preferencialmente de C<sub>5</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquila, com particular preferência de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-cicloalquila, **de alquilcicloalquila**, preferencialmente de C<sub>6</sub>-C<sub>12</sub>-alquilcicloalquila, com particular preferência de C<sub>7</sub>-C<sub>10</sub>-alquilcicloalquila, **de arila**, preferencialmente de C<sub>6</sub>-C<sub>14</sub>-arila, sendo que no caso dos diésteres esses também podem ser misturas de ésteres.

[0107] Os **ésteres de alquila de ácidos monocarboxílicos α,β-insaturados** particularmente preferidos são (met)acrilato de metila, (met)acrilato de etila, (met)acrilato de propila, (met)acrilato de n-butila, (met)acrilato de t-butila, (met)acrilato de hexila, (met)acrilato de 2-etil-hexila, (met)acrilato de octila, acrilato de 2-propil-heptila e (met)acrilato de laurila. Se usa em particular acrilato de n-butila.

[0108] Os **ésteres de alcoxialquila de ácidos monocarboxílicos α,β-insaturados** particularmente preferidos são (met)acrilato de metoxietila, (met)acrilato de etoxietila e (met)acrilato de metoximetila. Se usa em particular o acrilato de metoxietila.

[0109] Os **ésteres de hidroxialquila de ácidos monocarboxílicos α,β-insaturados** particularmente preferidos são (met)acrilato de hidroxietila, (met)acrilato de hidroxipropila e (met)acrilato de hidroxibutila.

[0110] Outros ésteres de ácidos monocarboxílicos α,β-insaturados que são usados são ainda, por exemplo, (met)acrilato de polietilenoglicol, (met)acrilato de polipropilenoglicol, (met)acrilato de glicidila, epoxi(met)acrilato, N-(2-hidroxietil)-acrilamidas, N-(2-hidroximetil)-acrilamidas e (met)acrilato de uretano.

[0111] Os exemplos de **monoésteres do ácido dicarboxílico α,β-insaturados** compreendem:

- ésteres de monoalquila do ácido maleico, preferencialmente maleato de monometila, maleato de monoetila, maleato de monopropila e maleato de mono-n-butila;
- ésteres de monocicloalquila do ácido maleico, preferencialmente maleato de monociclopentila, maleato de monociclo-hexila e maleato de monociclo-heptila;
- ésteres de monoalquilcicloalquila do ácido maleico, preferencialmente maleato de monometilciclopentila e maleato de monoetilciclo-hexila;
- ésteres de monoarila do ácido maleico, preferencialmente maleato de monofenila;
- ésteres de monobenzila do ácido maleico, preferencialmente maleato de monobenzila;
- ésteres de monoalquila do ácido fumárico, preferencialmente fumarato de monometila, fumarato de monoetila, fumarato de monopropila e fumarato de mono-n-butila;
- ésteres de monocicloalquila do ácido fumárico,

preferencialmente fumarato de monociclopentila, fumarato de monociclo-hexila e fumarato de monociclo-heptila;

- ésteres de monoalquilcicloalquila do ácido fumárico, preferencialmente fumarato de monometilciclopentila e fumarato de monoetilciclo-hexila;

- ésteres de monoarila do ácido fumárico, preferencialmente fumarato de monofenila;

- ésteres de monobenzila do ácido fumárico, preferencialmente fumarato de monobenzila;

- ésteres de monoalquila do ácido citracônico, preferencialmente citraconato de monometila, citraconato de monoetila, citraconato de monopropila e citraconato de mono-n-butila;

- ésteres de monocicloalquila do ácido citracônico, preferencialmente citraconato de monociclopentila, citraconato de monociclo-hexila e citraconato de monociclo-heptila;

- ésteres de monoalquilcicloalquila do ácido citracônico, preferencialmente citraconato de monometilciclopentila e citraconato de monoetilciclo-hexila;

- ésteres de monoarila do ácido citracônico, preferencialmente citraconato de monofenila;

- ésteres de monobenzila do ácido citracônico, preferencialmente citraconato de monobenzila;

- ésteres de monoalquila do ácido itacônico, preferencialmente itaconato de monometila, itaconato de monoetila, itaconato de monopropila e itaconato de mono-n-butila;

- ésteres de monocicloalquila do ácido itacônico, preferencialmente itaconato de monociclopentila, itaconato de

monociclo-hexila e itaconato de monociclo-heptila;

- ésteres de monoalquilcicloalquila do ácido itacônico, preferencialmente itaconato de monometilciclopentila e itaconato de monoetilciclo-hexila;

- ésteres de monoarila do ácido itacônico, preferencialmente itaconato de monofenila;

- ésteres de monobenzila do ácido itacônico, preferencialmente itaconato de monobenzila.

- ésteres de monoalquila do ácido mesacônico, preferencialmente ésteres de monoetila do ácido mesacônico;

[0112] Como **diésteres de ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados**, é possível usar os diésteres análogos com base nos grupos de monoésteres anteriormente mencionados, podendo os grupos éster também ser aqueles diferentes a nível químico.

[0113] É ainda possível usar, como outros monômeros copolimerizáveis, compostos de polimerização radicalar, contendo por molécula duas ou mais ligações duplas olefínicas. Os exemplos desses compostos di-insaturados ou poli-insaturados são acrilatos, metacrilatos ou itaconatos di-insaturados ou poli-insaturados de polióis, tais como, por exemplo,. diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDODA), dimetacrilato de 1,6-hexanodiol, diacrilato de etilenoglicol, dimetacrilato de etilenoglicol (EGDMA), dimetacrilato de dietilenoglicol, diacrilato de trietilenoglicol, 1,4-diacrilato de butanodiol, 1,2-diacrilato de propanodiol, 1,3-dimetacrilato de butanodiol, diacrilato de neopentilglicol, trimetilolpropanodiacrilato, trimetilolpropanodimetacrilato, trimetiloletanodiacrilato, trimetiloletanodimetacrilato, trimetilolpropanotriacrilato, trimetilolpropanotrimetacrilato

(TMPTMA), diacrilato e triacrilato de glicerina, diacrilato, triacrilato e tetracrilato ou metacrilato de pentaeritrito, tetracrilato, pentacrilato e hexacrilato ou metacrilato ou itaconato de dipentaeritrito, tetracrilato de sorbitol, hexametacrilato de sorbitol, diacrilatos ou dimetacrilatos de 1,4-ciclo-hexanodiol, 1,4-dimetilolciclo-hexano, 2,2-bis-(4-hidroxifenil)-propano, de polietilenoglicóis ou de oligoésteres ou de oligouretanos com grupos hidroxila terminas. Como monômeros poli-insaturados, é igualmente possível usar arilamidas, como, por exemplo, metilenobisacrilamida, hexametileno-1,6-bisacrilamida, dietilenotriamino-tris-metacrilamida, bis-(metacrilamidopropoxi)-etano ou acrilato de 2-acrilamidoetila. Os exemplos de compostos de vinila e de alila poli-insaturados são divinilbenzeno, éter etilenoglicoldivinílico, ftalato de dialila, metacrilato de alila, maleato de dialila, isocianurato de trialila ou fosfato de trialila.

[0114] Quando do uso de termonômeros desse tipo, convém realizar a polimerização até grandes níveis de transformação e, com isso, produzir borrachas nitrílicas apresentando um peso molecular médio  $M_w$  (média ponderada) ou  $M_n$  (média numérica) relativamente mais elevado, mas apesar disso isentas de gel.

[0115] Os teores de dieno conjugado e de nitrila  $\alpha,\beta$ -insaturada nos polímeros de NBR obtidos podem variar dentro de valores amplos. O teor ou o total de dienos conjugados se encontra usualmente entre 40 e 90% em peso, preferencialmente entre 50 e 85% em peso, em relação a todo o polímero. O teor ou o total de nitrilas  $\alpha,\beta$ -insaturadas é usualmente de 10 a 60% em peso, preferencialmente de 15 a 50% em peso, em relação

a todo o polímero. Os teores de monômeros perfazem por sua vez 100% em peso. Os monômeros adicionais podem estar presentes, consoante o tipo do ou dos termonômeros, em quantidades de 0 a 40% em peso, em relação a todo o polímero. Nesse caso, teores correspondentes do ou dos dienos conjugados e/ou da ou das nitrilas  $\alpha,\beta$ -insaturadas são substituídos pelos teores dos monômeros adicionais, perfazendo os teores de todos os monômeros por sua vez 100% em peso.

[0116] Desde que os termonômeros sejam aqueles monômeros que formem radicais terciários (por exemplo, ácido metacrílico), deu bom resultado usar os mesmos em quantidades de 0 a 10% em peso.

[0117] Ter em consideração que o limite anteriormente mencionado de monômeros adicionais de 40% no máximo somente se aplica à conceção em que a quantidade total de monômeros é doseada na preparação de polimerização ao início ou durante a reação (portanto, para complementar os sistemas terpoliméricos estatísticos). Naturalmente, também é possível usar uma borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada, produzida de acordo com a invenção, como macrorregulador, devido ao fato de apresentar, na cadeia principal polimérica e/ou nos grupos terminais, fragmentos do ou dos reguladores usados, e usar a mesma, através da transformação com monômeros apropriados em uma quantidade opcional, para, por exemplo, gerar sistemas em bloco.

[0118] As **temperaturas de transição vítreas** das borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas de acordo com a invenção se encontram entre -70°C e +20°C, preferencialmente entre -60°C e 10°.

[0119] Devido ao caráter vivo da polimerização

com o processo de acordo com a invenção, é possível obter borrachas nitrílicas com uma distribuição estreita do peso molecular. É possível produzir borrachas nitrílicas com um índice de polidispersabilidade entre 1,0 e 2,9, preferencialmente entre 1,1 e 2,8, com particular preferência entre 1,15 e 2,7 e, em particular, entre 1,2 e 2,6.

[0120] Devido ao caráter vivo da polimerização com o processo de acordo com a invenção, é até mesmo possível obter borrachas nitrílicas com uma distribuição do peso molecular extremamente estreita. É possível produzir borrachas nitrílicas com um índice de polidispersabilidade entre 1,1 e 2,5, preferencialmente entre 1,3 e 2,4, com particular preferência entre 1,4 e 2,2, em particular entre 1,5 e 2,0, com total preferência entre 1,5 e menos de 2.

[0121] O processo de acordo com a invenção permite, através de controle da concentração de reguladores, um ajuste muito preciso do peso molecular pretendido e, além disso, através do uso de reguladores, também a construção de arquiteturas poliméricas específicas (por exemplo, produção de blocos, enxertos em cadeias principais poliméricas, ligação à superfície, o uso de termonômeros com mais do que uma ligação dupla C=C, bem como outras modificações poliméricas conhecidas do especialista) e distribuições específicas do peso molecular, indo desde distribuições extremamente estreitas até distribuições amplas, de distribuições desde monomodais, passando por bimodais, até multimodais. As borrachas nitrílicas estruturadas de forma dirigida com esses métodos podem ter um índice de polidispersabilidade PDI =  $M_w/M_n$ , representando  $M_w$  a média ponderada e  $M_n$  a média numérica do peso molecular, de 1,1 a 8,0, preferencialmente de 1,15 a 7,0,

com particular preferência de 1,2 a 6,0 e, em particular, de 1,3 a 5,0.

**Hidrogenação:**

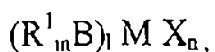
[0122] Outro objeto da presente invenção consiste na preparação de borrachas nitrílicas hidrogenadas; ao se seguir logo à primeira etapa de polimerização a) a hidrogenação b), não sendo necessário isolamento prévio da borracha nitrílica, como no caso da polimerização em emulsão da NBR usada até à data no estado da técnica. É possível realizar a hidrogenação logo a seguir à polimerização, se pretendido até mesmo no mesmo reator. Isso leva a uma simplificação substancial e, com isso, a vantagens econômicas na produção da HNBR.

[0123] É possível realizar a hidrogenação com o uso de catalisadores de hidrogenação homogêneos ou heterogêneos. Os catalisadores usados têm usualmente por base ródio, rutênio ou titânio, sendo porém também possível usar platina, irídio, paládio, rénio, rutênio, ósmio, cobalto ou cobre como metal, ou então preferencialmente na forma de compostos metálicos (ver, por exemplo, **US-A-3,700,637, DE-A-25 39 132, EP-A-0 134 023, DE-OS- 35 41 689, DE-OS- 35 40 918, EP-A-0 298 386, DE-OS- 35 29 252, DE-OS- 34 33 392, US-A-4,464,515 e US-A-4,503,196**).

[0124] Os catalisadores e solventes apropriados para uma hidrogenação em fase homogênea são seguidamente descritos e também são conhecidos do **DE-A-25 39 132** e do **EP-A-0 471 250**.

[0125] É possível conseguir a hidrogenação seletiva na presença de um catalisador contendo ródio ou rutênio. Também se pode usar, por exemplo, um catalisador com

a Fórmula geral



em que M é rutênio ou ródio, R<sup>1</sup> são iguais ou diferentes e representam um grupo C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub>-alquila, um grupo C<sub>4</sub>-C<sub>8</sub>-cicloalquila, um grupo C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub>-arila ou um grupo C<sub>7</sub>-C<sub>15</sub>-aralquila. B é fósforo, arsênio, enxofre ou um grupo sulfóxido S=O, X é hidrogênio ou um anion, preferencialmente halogêneo e, com particular preferência, cloro ou bromo, l é 2,3 ou 4, m é 2 ou 3 e n é 1,2 ou 3, preferencialmente 1 ou 3. Os catalisadores preferidos são cloreto de tris-(trifenilfosfino)-ródio(I), cloreto de tris-(trifenilfosfino)-ródio(III) e cloreto de tris-(dimetilsulfóxido)-ródio(III) e hidreto de tetrakis-(trifenilfosfino)-ródio com a fórmula (C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>P)<sub>4</sub>RhH e os respectivos compostos, em que a trifenilfosfina foi total ou parcialmente substituída por triciclo-hexilfosfina. O catalisador pode ser usado em pequenas quantidades. É apropriada uma quantidade de 0,01 - 1% em peso, preferencialmente de 0,03 - 0,5% em peso e, com particular preferência, de 0,1 - 0,3% em peso, em relação ao peso do polímero.

[0126] Usualmente, convém usar o catalisador em conjunto com um cocatalisador, que é um ligando com a Fórmula R<sup>1</sup><sub>m</sub>B, em que R<sup>1</sup>, m e B têm os significados anteriormente mencionados para o catalisador. Em termos preferenciais, m é igual a 3, B é igual a fósforo e os radicais R<sup>1</sup> podem ser iguais ou diferentes. Preferencialmente, são cocatalisadores com trialquila, tricicloalquila, triarila, triaralquila, diarilmmonoalquila, diarilmmonocicloalquila, dialquilmonoarila,

dialquilmonocicloalquila, dicicloalquilmonoarila ou radicais dicicloalquilmonoarila.

[0127] Os exemplos de cocatalisadores se encontram, por exemplo, no US-A-4,631,315. O cocatalisador preferido é trifenilfosfina. O cocatalisador é preferencialmente usado em quantidades de 0,3 - 5% em peso, preferencialmente de 0,5 - 4% em peso, em relação ao peso de borracha nitrílica a ser hidrogenada. Preferencialmente, a relação molar de catalisador contendo ródio para cocatalisador é de 1 : 3 a 1 : 55, com particular preferência de 1 : 5 a 1 : 45, em relação a 100 partes de peso da borracha nitrílica a ser hidrogenada se usa de forma apropriada de 0,1 a 33 partes de peso do cocatalisador, preferencialmente de 0,5 a 20 e, com total preferência, de 1 a 5 partes de peso, em particular mais de 2 mas menos de 5 partes de peso de cocatalisador em relação a 100 partes de peso de borracha nitrílica a ser hidrogenada.

[0128] A realização prática dessa hidrogenação é suficientemente conhecida do especialista a partir do US-A-6,683,136. Tem usualmente lugar ao se sujeitar a borracha nitrílica a ser hidrogenada em um solvente, como o tolueno ou o monoclorobenzeno, a uma temperatura compreendida entre 100 e 150°C e a uma pressão entre 50 e 150 bar durante 2 a 10 h com hidrogênio.

[0129] No âmbito da presente invenção, hidrogenação é uma transformação das ligações duplas existentes na borracha nitrílica inicial de pelo menos 50%, preferencialmente de 70 - 100%, com particular preferência de 80 - 100% e, em particular, de 90 a 100%.

[0130] O uso de catalisadores heterogêneos consiste usualmente em catalisadores suportados à base de

paládio, sobre, por exemplo, carbono, ácido silícico, carbonato de cálcio ou sulfato de bário.

[0131] Devido à boa possibilidade de controlar, através do regulador RAFT, o peso molecular do polímero originado, é sobretudo possível produzir tipos de NBR (e em conformidade na hidrogenação posterior adicional também tipos de HNBR) com um baixo peso molecular e uma baixa viscosidade Mooney, sem que, no caso da HNBR, seja imprescindível antes da hidrogenação uma decomposição dirigida do peso molecular (por exemplo, através de masticação, decomposição química ou metátese) em outra etapa processual. Se pretendido, pode ocorrer naturalmente uma decomposição adicional desse tipo do peso molecular, em particular através da metátese conhecida do especialista a partir, por exemplo, do **WO-A-02/100941** e do **WO-A-02/100905**.

[0132] Tanto as borrachas nitrílicas de acordo com a invenção como as borrachas nitrílicas hidrogenadas se distinguem em relação às borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas, nas quais a borracha nitrílica é obtida através de polimerização em emulsão, pelo fato de estarem totalmente isentas de emulsionante e também pelo fato de não conterem sais, como as usadas usualmente na coagulação de látices após a polimerização em emulsão, com vista à precipitação da borracha nitrílica.

[0133] **A presente invenção tem ainda por objeto misturas vulcanizáveis** contendo a borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada e pelo menos um reticulante. Em uma forma de realização preferida, em questão estão misturas vulcanizáveis, contendo adicionalmente pelo menos uma substância de carga.

[0134] Opcionalmente, as misturas vulcanizáveis desse tipo pode ainda conter um ou mais aditivos para borracha familiares ao especialista. Esses compreendem agentes anti-envelhecimento, protetores de reversão, fotoprotetores, antiozonantes, auxiliares de processamento, emolientes, óleos minerais, adesivantes, agentes de expansão, corantes, pigmentos, ceras, resinas, estirantes, ácido orgânicos, retardadores de vulcanização, óxidos metálicos, bem como outros ativadores de substâncias de carga, tais como, por exemplo, trietanolamina, trimetilolpropano, polietilenoglicol, hexanotriol, trialcoxissilanos alifáticos ou outros aditivos, conhecidos na indústria da borracha (*Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 23 "Chemicals and Additives", pág. 366 - 417).

[0135] Como **reticulantes**, entram em linha de conta, por exemplo, reticulantes peroxídicos, tais como peróxido de bis-(2,4-dichlorobenzila), peróxido de dibenzoila, peróxido de bis-(4-clorobenzoíla), 1,1-bis-(t-butilperoxi)-3,3,5-trimetilciclo-hexano, perbenzoato de terc.-butila, 2,2-bis-(t-butilperoxi)-buteno, valerato de 4,4-di-terc.-butilperoxinonila, peróxido de dicumila, 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)-hexano, peróxido de terc.-butilcumila, 1,3-bis-(t-butilperoxi-isopropil)-benzeno, peróxido de di-t-butila e 2,5-dimetil-2,5-di-(t-butilperoxi)-hexina-3.

[0136] Poderá ser vantajoso usar, a par desses reticulantes peroxídicos, ainda outros aditivos, com os quais é possível aumentar o rendimento de reticulação: para isso, são apropriados, por exemplo, isocianurato de trialila, cianurato de trialila, tri(met)acrilato de trimetilolpropano,

trimetilato de trialila, dimetacrilato de etilenoglicol, dimetacrilato de butanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, acrilato de zinco, diacrilato de zinco, metacrilato de zinco, dimetacrilato de zinco, 1,2-polibutadieno ou N,N'-m-fenilenodimaleinimida.

[0137] A quantidade total do ou dos reticulantes se encontra usualmente entre 1 e 20 phr, preferencialmente entre 1,5 e 15 phr e, com total preferência, entre 2 e 10 phr, em relação à borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada.

[0138] Como reticulantes, é igualmente possível usar enxofre na forma elementar solúvel ou insolúvel ou dadores de enxofre.

[0139] Os dadores de enxofre em questão são, por exemplo, dissulfureto de dimorfolila (DTDM), 2-morfolinoditiobenzotiazol (MBSS), dissulfureto de caprolactama, tetrassulfureto de dipentametilenotiuramo (DPTT), e dissulfureto de tetrametiltiuramo (TMTD).

[0140] Também na vulcanização com enxofre das borrachas nitrílicas de acordo com a invenção, é ainda possível usar outros aditivos, com os quais se consegue aumentar o rendimento de reticulação. Em princípio, a reticulação também pode porém ser realizada unicamente com enxofre ou dadores de enxofre.

[0141] Porém o inverso também se aplica, podendo a reticulação da borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada de acordo com a invenção ser realizada somente na presença dos aditivos acima mencionados, ou seja, sem adição de enxofre elementar ou de dadores de enxofre.

[0142] Como aditivos, com os quais se consegue aumentar o rendimento de reticulação, são apropriados, por

exemplo, ditiocarbamatos, tiuramos, tiazóis, sulfenamidas, xantogenatos, derivados de guanidina, caprolactamas e derivados de tioureia.

[0143] Como ditiocarbamatos, é possível usar, por exemplo: ditiocarbamato de amônio-dimetila, ditiocarbamato de sódio-dietila (SDEC), ditiocarbamato de sódio-dibutila (SDBC), ditiocarbamato de zinco-dimetila (ZDMC), ditiocarbamato de zinco-dietila (ZDEC), ditiocarbamato de zinco-dibutila (ZDBC), ditiocarbamato de zinco-etilfenila (ZEP), ditiocarbamato de zinco-dibenzila (ZBEC), ditiocarbamato de zinco-pentametileno (Z5MC), ditiocarbamato de telúrio-dietila, ditiocarbamato de níquel-dibutila, ditiocarbamato de níquel-dimetila e ditiocarbamato de zinco-di-isonoronila.

[0144] Como tiuramos é possível usar, por exemplo: dissulfureto de tetrametiltiuramo (TMTD), monossulfureto de tetrametiltiuramo (TMTM), dissulfureto de dimetildifeniltiuramo, dissulfureto de tetrabenziltiuramo, tetrassulfureto de dipentametenotiuramo e dissulfureto de tetraetiltiuramo (TETD).

[0145] Como tiazóis é possível usar, por exemplo: 2-mercaptobenzotiazol (MBT), dissulfureto de dibenzotiazila (MBTS), zinco-mercaptobenzotiazol (ZMBT) e cobre-2-mercaptobenzotiazol.

[0146] Como derivados de sulfenamida é possível usar, por exemplo: N-ciclo-hexil-2-benzotiazilsulfenamida (CBS), N-terc.-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS), N,N'-dicicio-hexil-2-benzotiazilsulfenamida (DCBS), 2-morfolinotiobenzotiazol (MBS), N-oxidietilenotiocarbamil-N-terc.-butilsulfenamida e oxidietilenotiocarbamil-N-oxietilenossulfenamida.

[0147] Como xantogenatos é possível usar, por exemplo: xantogenato de sódio-dibutila, xantogenato de zinco-isopropildibutila e xantogenato de zinco-dibutila.

[0148] Como derivados de guanidina é possível usar, por exemplo: difenilguanidina (DPG), di-o-tolilguanidina (DOTG) e o-tolilbiguanida (OTBG).

[0149] Como ditiofosfatos é possível usar, por exemplo: ditiofosfatos de zinco-dialquila (comprimento de cadeia dos radicais alquila de C<sub>2</sub> a C<sub>16</sub>), tiofosfatos de cobre-dialquila (comprimento de cadeia dos radicais alquila de C<sub>2</sub> a C<sub>16</sub>) e polissulfureto de ditiofosforila.

[0150] Como caprolactama é possível usar, por exemplo, ditio-bis-caprolactama.

[0151] Como derivados de tioureia é possível usar, por exemplo, N,N'-difeniltioureia (DPTU), dietiltioureia (DETU) e etilenotioureia (ETU).

[0152] Do mesmo modo apropriados como aditivos são, por exemplo: di-isocianato de zincodiamina, hexametilenotetramina, 1,3-bis-(citraconimidometil)-benzeno e dissulfanos cílicos.

[0153] Os aditivos mencionados e também os reticulantes podem ser usados somente por si e também em misturas. Se usa preferencialmente as seguintes substâncias na reticulação das borrachas nitrílicas: enxofre, 2-mercaptobenzotiazol, dissulfureto de tetrametiltiuramo, monossulfureto de tetrametiltiuramo, ditiocarbamato de zincodibenzila, tetrassulfureto de dipentametilenotiuramo, ditiofosfato de zincodialquila, dissulfureto de dimorfolila, ditiocarbamato de telúrio-dietila, ditiocarbamato de níquel-dibutila, ditiocarbamato de zinco-dibutila, ditiocarbamato de

zinco-dimetila e ditiobiscaprolactama.

[0154] Os reticulantes e os aditivos anteriormente mencionados podem ser por sua vez usados em quantidades de cerca de 0,05 a 10 phr, preferencialmente de 0,1 a 8 phr, em particular de 0,5 a 5 phr (dosagem individual, por sua vez em relação à substância ativa) em relação à borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada.

[0155] Na reticulação com enxofre de acordo com a invenção, também convém eventualmente adicionar, além dos reticulantes e dos aditivos acima mencionados, outras substâncias inorgânicas ou orgânicas, como, por exemplo: óxido de zinco, carbonato de zinco, óxido de chumbo, óxido de magnésio, óxido de cálcio, ácidos graxos orgânicos saturados ou insaturados e seus sais de zinco, polialcoois, aminoalcoois, como, por exemplo, trietanolamina, e aminas como, por exemplo, dibutilamina, diciclo-hexilamina, ciclo-hexiletilamina e polieteraminas.

[0156] Se as borrachas nitrílicas opcionalmente hidrogenadas de acordo com a invenção forem aquelas contendo unidades de repetição de um mais termonômeros contendo grupos carboxi, poderá então também ocorrer uma reticulação através do uso de um reticulante de poliamina, preferencialmente na presença de um acelerador de reticulação. O reticulante de poliamina não está limitado, desde que seja (1) um composto contendo dois ou mais grupos amina (eventualmente também na forma salina) ou (2) uma espécie que forme, durante a reação de reticulação *in situ*, um composto que constitua dois ou mais grupos amina. É dada preferência ao uso de um composto hidrocarboneto alifático ou aromático, no qual pelo menos dois átomos de hidrogênio estão substituídos por grupos amina ou

então por estruturas hidrazida (a última uma estrutura ,,-  
C(=O)NHNH<sub>2</sub>" )

[0157] Os exemplos de reticulantes de poliamina  
(ii) desse tipo são:

- poliaminas alifáticas, preferencialmente hexametilenodiamina, carbamato de hexametilenodiamina, tetrametilenopentamina, aducto de aldeído hexametilenodiaminocinâmico ou dibenzoato de hexametilenodiamina;

- poliaminas aromáticas, preferencialmente 2,2'-bis-(4-(4-aminofenoxy)-fenil)-propano, 4,4'-metilenodianilina, m-fenilenodiamina, p-fenilenodiamina ou 4,4'-metileno-bis-(o-cloroanilina);

- compostos com pelo menos duas estruturas hidrazida, preferencialmente di-hidrazida do ácido isoftálico, di-hidrazida do ácido adípico ou di-hidrazida do ácido sebácico.

[0158] É dada particular preferência a hexametilenodiamina e carbamato de hexametilenodiamina.

[0159] A quantidade de reticulante de poliamina na mistura vulcanizável se encontra usualmente entre 0,2 e 20 partes de peso, preferencialmente entre 1 e 15 partes de peso e, com particular preferência, entre 1,5 e 10 partes de peso, em relação a 100 partes de peso da borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada.

[0160] Como acelerador de reticulação, é possível usar, em combinação com o reticulante de poliamina, qualquer um conhecido do especialista, preferencialmente um acelerador de reticulação alcalino. É possível usar, por exemplo, tetrametilguanidina, tetraetilguanidina, difenilguanidina,

di-o-tolilguanidina (DOTG), o-tolilbiguanidina e sal de di-o-tolilguanidina de ácido dicatecolbórico. É ainda possível usar aceleradores de reticulação de aldeídoamina, como, por exemplo, n-butilaldeídoanilina. Como aceleradores de reticulação, se dá particular preferência a pelo menos uma base amínica bicíclica ou policíclica. Essas são conhecidas do especialista. Particularmente apropriadas são 1,8-diazabiciclo[5.4.0]undec-7-eno (DBU), 1,5-diazabiciclo[4.3.0]-5-noneno (DBN), 1,4-diazabiciclo[2.2.2]octano (DABCO), 1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno (TBD), 7-metil-1,5,7-triazabiciclo[4.4.0]dec-5-eno (MTBD).

[0161] A quantidade de acelerador de reticulação se encontra, nesse caso, usualmente compreendida entre 0,5 e 10 partes de peso, preferencialmente entre 1 e 7,5 partes de peso, em particular entre 2 e 5 partes de peso, em relação a 100 partes de peso de borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada.

[0162] A mistura vulcanizável com base na borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada de acordo com a invenção pode em princípio também conter retardadores de vulcanização. A esses pertencem ciclo-hexiltioftalamida (CTP), N,N'-dinitrosopentametenotetramina (DNPT), anidrido do ácido ftálico (PTA) e difenilnitrosamina. Se prefere a ciclo-hexiltioftalimida (CTP).

[0163] A par da adição do ou dos reticulantes, a borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada de acordo com a invenção também pode ser misturada com outros aditivos de borracha usuais.

[0164] Como **substâncias de carga**, é possível

usar, por exemplo, negro de carbono, ácido silícico, sulfato de bário, dióxido de titânio, óxido de zinco, óxido de cálcio, carbonato de cálcio, óxido de magnésio, óxido de alumínio, óxido de ferro, hidróxido de alumínio, hidróxido de magnésio, silicatos de alumínio, diatomito, talco, caulina, bentonite, nanotubos de carbono, teflon (esse último preferencialmente em pó) ou silicatos.

[0165] Como **ativadores de substâncias de carga**, se tem em consideração sobretudo silanos orgânicos, tais como, por exemplo, viniltrimetiloxissilano, vinildimetoximetilsilano, vinyltrietoxissilano, vinyltris-(2-metoxietoxi)-silano, N-ciclo-hexil-3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltrimetoxissilano, metiltrimetoxissilano, metiltrietoxissilano, dimetildimetoxissilano, dimetildietoxissilano, trimetiletoxissilano, iso-octiltrimetoxissilano, iso-octiltrietoxissilano, hexadeciltrimetoxissilano ou (octadecil)-metildimetoxissilano. Outros ativadores de substâncias de carga representam, por exemplo, substâncias de atividade superficial, tais como trietanolamina e etilenoglicóis com pesos moleculares de 74 a 10.000 g/mol. A quantidade de ativadores de substâncias de carga é usualmente de 0 a 10 phr, em relação a 100 phr da borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada.

[0166] Como **agentes antienvelhecimento**, é possível adicionar às misturas vulcanizáveis os agentes antienvelhecimento conhecidos da literatura. São habitualmente usados em quantidades de cerca de 0 a 5 phr, preferencialmente de 0,5 a 3 phr, em relação a 100 phr da borracha nitrílica opcionalmente hidrogenada.

[0167] Os agentes anti-envelhecimento fenólicos apropriados são fenóis alquilados, fenol esterolizado, fenóis impedidos de forma estérica, como 2,6-di-terc.-butilfenol, 2,6-di-terc.-butil-p-cresol (BHT), 2,6-di-terc.-butil-4-etilfenol, fenóis impedidos de forma estérica contendo grupos éster, fenóis impedidos de forma estérica contendo tioéter, 2,2'-metíleno-bis-(4-metil-6-terc.-butilfenol) (BPH) e tiobisfenóis impedidos de forma estérica.

[0168] Caso uma descoloração da borracha de nitrila não seja importante, são usados, também, agentes anti-envelhecimento amínicos, por exemplo, misturas de diaril-p-fenilenodiaminas (DTPD), difenilamina octilada (ODPA), fenil-a-naftilamina (PAN), fenil-i-naftilamina (PBN), preferencialmente aquelas à base de fenilenodiamina. Exemplos de fenilenodiaminas são N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina, N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (6PPD), N-1,4-dimetilpentil-N'-fenil-p-fenilenodiamina (7PPD) e N,N'-bis-1,4-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilenodiamina (777PD).

[0169] Aos outros agentes anti-envelhecimento pertencem fosfitas, tais como tris-(nonilfenil)fosfita, 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada (TMQ), 2-mercaptobenzimidazol (MBI), metil-2-mercaptobenzimidazol (MMBI), metilmercaptobenzimidazol de zinco (ZMMBI). As fosfitas são geralmente usadas em combinação com agentes anti-envelhecimento fenólicos. TMQ, MBI e MMBI são usadas principalmente, quando é peroxidicamente vulcanizado.

[0170] Como **agentes de desmoldagem** são considerados, por exemplo: ácidos graxos e oleicos saturados e parcialmente insaturados e seus derivados (ésteres de ácido

graxo, sais de ácido graxo, álcoois graxos, amidas de ácido graxo), que são preferencialmente usados como componente de mistura, além disso, produtos aplicáveis sobre a superfície do molde, tais como, por exemplo, produtos à base de compostos de silicone de baixo peso molecular, produtos à base de polímeros de flúor, bem como produtos à base de resinas de fenol.

[0171] Os agentes de desmoldagem são usados como componente de mistura em quantidades de cerca de 0 a 10 phr, preferencialmente 0,5 a 5 phr, em relação a 100 phr da borracha de nitrila opcionalmente hidrogenada.

[0172] O reforço com matrizes de reforço (fibras) de vidro, de acordo com o estudo da US-A-4.826.721 também é possível, bem como o reforço por cabos, tecidos, fibras de poliamidas alifáticas e aromáticas (Nylon®, Aramid®), poliésteres e produtos de fibras naturais.

[0173] O objetivo da presente invenção é, além disso, um processo para a produção de vulcanizados, caracterizado por submeter a mistura vulcanizável mencionada acima a uma reticulação. A reticulação é tipicamente efetuada ou pelo menos um reticulador ou então por ativação fotoquímica.

[0174] No caso da **vulcanização fotoquimicamente ativada**, podem ser usados como ativadores de UV aqueles convencionalmente conhecidos pelo técnico, por exemplo, benzofenona, 2-metilbenzofenona, 3,4-dimetilbenzofenona, 3-metilbenzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 4,4'-dihidroxibenzenona, 4,4'-bis[2-(1-propenil)fenoxi]benzofenona, 4-(dietilamino)benzofenona, 4-(dimetilamino)benzofenona, 4-benzoilbifenila, 4-hidroxibenzenona, 4-metilbenzofenona, dianidrido de

benzofenon-3,3',4,4'-tetracarboxila, 4,4'-
 bis(dimetilamino)benzofenona, acetofenona, 1-
 hidroxiciclohexilfenilcetona, 2,2-dietoxiacetofenona, 2,2-
 dimetoxi-2-fenilacetofenona, 2-benzil-2-(dimetilamino)-4'-
 morfolino-butirofenona, 2-hidroxi-2-metilpropiofenona, 2-
 hidroxi-4'-(2-hidroxietoxi)-2-metilpropiofenona, 3'-
 hidroxiacetofenona, 4'-etoxiacetofenona, 4'-
 hidroxiacetofenona, 4'-fenoxiacetofenona, 4'-terc-butil-
 2',6'-dimetilacetofenona, 2-metil-4'-(metiltio)-2-
 morfolinopropiofenona, óxido de di-fenil-(2,4,6-
 trimetilbenzoil)-fosfina, óxido de fenilbis(2,4,6-
 trimetilbenzoil)fosfina, metilbenzoilformato, benzoína 4,4'-
 dimetoxibenzoína, éter benzoinmetílico, éter benzoinetílico,
 éter benzoinisopropílico, éter benzoinisobutílico, 4,4'-
 dimetilbenzila, hexaclorociclopentadieno ou combinações
 desses.

[0175] Usualmente, a vulcanização no âmbito de um processo que confere forma é preferencialmente efetuada com a aplicação de um processo de moldagem por injeção.

[0176] Dessa maneira, o **objetivo da invenção** é igualmente a peça moldada especial, a qual pode ser obtida através do processo de vulcanização mencionado acima. É possível produzir um grande número de peças moldadas, tais como, por exemplo, vedações, coberturas, mangueiras ou membranas. São produzíveis, por exemplo, vedações anulares em O, vedações planas, anéis de vedação ondulares, guarnições de vedação, coberturas de vedação, coberturas de proteção contra poeira, vedações de conectores, mangueiras termoisolantes (com e sem adição de PVC), mangueiras resfriadoras de óleo, mangueiras de aspiração de ar, mangueiras de direção hidráulica

ou membranas de bombas.

**EXEMPLOS:**

[0177] No âmbito dos seguintes exemplos, foi possível verificar nitidamente por meio de espectrometria de massa (EM), que a borracha de nitrila de acordo com a invenção contém como grupo terminal das cadeias poliméricas um fragmento regulador, o qual se baseia no regulador usado. Além disso, a eficácia dos polímeros contendo o fragmento regulador produzidos dessa maneira, como macrorreguladores a serem ulteriormente usados, pode ser nitidamente comprovada por meio da produção de um sistema de bloqueio de poliestireno NBR.

[0178] As seguintes abreviações são usadas a seguir em alguns locais:

ACN acrilnitrila

1,3-BD 1,-butadieno

DMAc dimetilacetamida

MCB monoclorobenzeno

DoPAT tritiocarbonato do ácido dodecilpropanóico

VAm 110 1,1'-azobis(N-butil-2-metilpropionamida)

(Wako Pure Chemical Industries Ltd)

V30 1-[(1-ciano-1-metiletil)azo]formamida

(Wako Pure Chemical Industries Ltd)

Vazo® 88: 1,1 '-azobis(ciclohexanocarbonitrila)

(DuPont)

$M_w$  peso médio do peso molecular

$M_n$  número médio do peso molecular

PDI índice de polidispersidade (quociente de  $M_w$  e  $M_n$ )

**Teor de acrilnitrila:**

[0179] O teor de nitrogênio para a determinação

do teor de acrilnitrila foi determinado nas borrachas de nitrila de acordo com a invenção de acordo com a DIN 53.625 conforme Kjeldahl. Apenas nos exemplos 24 e 25, o teor de acrilnitrila foi determinado partindo da temperatura de transição vítreia através da chamada equação de Gordon-Taylor  $T_g = 1,4564^* [ACN] - 77,147$ .

#### **Temperatura de transição vítreia**

[0180] A determinação da temperatura de transição vítreia, bem como de seus chamados pontos inicial e deslocado é efetuada por meio de calorimetria de varredura diferencial (em inglês: *Differential Scanning Calorimetry - DSC*) segundo a norma ASTM E 1356-03 ou segundo a norma DIN 11357-2.

#### **Pesos moleculares bem como índice de polidispersidade:**

[0181] A determinação dos pesos moleculares em forma do número médio do peso molecular ( $M_n$ ) e do peso médio do peso molecular ( $M_w$ ) bem como do índice de polidispersidade foi efetuada por meio da cromatografia de permeação de gel (CPG) segundo a DIN 55672-1 (parte 1: tetrahidrofurano THF como solvente).

#### **Teor de gel:**

[0182] A determinação das frações insolúveis (dos chamados "teores de gel") foi efetuada após dissolver uma amostra durante 22 horas à temperatura ambiente em metiletilecetona (MEK) como solvente e de uma concentração do polímero de 10 g/l e subsequente ultracentrifugação durante uma hora com 20.000 rotações por minuto a 25°C.

#### **Microestrutura:**

[0183] A determinação da **microestrutura** dos polímeros individuais foi efetuada por meio de RMN 1H

(equipamento: Bruker DPX400 com software XWIN-RMN 3.1, frequência de medição 400 MHz, solvente CDCl<sub>3</sub>).

[0184] Os produtos químicos listados na tabela 1, 2 e 5 foram obtidos através do comércio de produtos químicos ou das instalações de produção da requerente. O regulador "DoPAT" usado (tritiocarbonato do ácido dodecilpropanóico, tal como mostrado na seguinte fórmula) foi sintetizado no laboratório pelo processo de produção descrito em **Macromolecules (2005), 38 (6), 2191-2204.**

**Exemplo 1-5 (de acordo com a invenção):**

**Produção de borrachas de nitrila ("NBR") em vários solventes orgânicos em diferentes concentrações do regulador**

[0185] A produção das borrachas de nitrila NBR #1 a #5 usadas nas seguintes séries de exemplos foi efetuada pela receita básica indicada na tabela 1, onde todas as matérias-primas são indicadas em partes em peso para 100 partes em peso, da mistura monomérica. A tabela 1 menciona também as respectivas condições de polimerização.

[0186] Antes do contato com 1,3-butadieno, todos os equipamentos são liberados do oxigênio através de tripla evacuação e lavagem com argônio.

**No exemplo 1 foi polimerizado da seguinte maneira:**

[0187] 284,9 mg de Vazo® (1,17 mmol correspondendo a 0,31 phm) e 204 mg de DoPAT (0,583 mmol correspondendo a 0,22 phm) foram dissolvidos em 50 ml (51 phm) de dimetilacetamida, foram acrescentados 43 ml de acrilnitrila (663,3 mmol correspondendo a 37 phm) e desgaseificados com argônio durante 10 minutos. A solução iniciadora/monomérica foi transferida para o reator, este foi fechado e liberado do oxigênio por meio de tripla evacuação / lavagem com argônio.

90 ml de 1,3-butadieno (1077 mmol correspondendo a 63 phm) foram acrescentados por dosagem através de uma bureta de pressão sob uma pressão de 3 bar e a reação foi iniciada por meio de aquecimento a 100°C. A obtenção dessa temperatura representa o início da polimerização. O decurso da polimerização foi acompanhado através de determinações de conversão gravimétrica por meio de amostragem intermediária. Após um período de polimerização de 9 horas, a fonte de calor foi removida, o 1,3-butadieno em excesso foi removido por ventilação após o resfriamento do reator e o polímero foi obtido por meio de precipitação em etanol, o qual continha a quantidade de pirocatequina/hidroquinona indicada na tabela 1, como estabilizador. Em seguida, o polímero foi secado no alto vácuo.

[0188] As polimerizações dos exemplos 2 a 5 foram efetuadas de maneira análoga com a variação da quantidade do regulador e do iniciador bem como do tipo do solvente (vide a tabela 1). No que diz respeito às condições de polimerização diferentes daquelas do exemplo 1, isso também é citado na tabela 1.

**Exemplo 6 (de acordo com a invenção):**

**Produção de um terpolímero NBR com acrilato de hidroxietila (HEA) como termonômero em solvente orgânico**

[0189] A síntese do terpolímero NBR #6 foi efetuada de acordo com a instrução de síntese geral citada acima para o exemplo 1. Foram ajustadas meramente as quantidades de monômeros usados, as quantidades individuais das matérias-primas são mostradas na tabela 1. O Acrilato de hidroxietila (HEA) e acrilonitrila (ACN) foram acrescentados ao solvente antes da desgaseificação com argônio. A reação foi

interrompida depois de 6 horas (conversão final 39%).

**Exemplos 7 e 8 (de acordo com a invenção):**

**Produção de terpolímero de estireno em bloco-NBR em solvente orgânico**

[0190] No exemplo 7 foi produzido conscientemente um NBR de baixo peso molecular (NBR #7), o qual, em seguida, foi usado no exemplo 8 como macrônromo RAFT. Essa polimerização para NBR #7 foi efetuada de acordo com a instrução de síntese geral citada acima para o exemplo 1 com o ajuste da quantidade reguladora (aumento para 2,22 phm para obter um baixo peso molecular). As quantidades individuais das matérias-primas são mostradas na tabela 1. A reação foi interrompida após 9 horas com uma conversão final de 48% e o polímero foi isolado tal como descrito acima (exemplos 1 a 5).

[0191] Em seguida, no exemplo 8, 2,74 g do macrônromo RAFT do NBR #7 obtido no exemplo 7 ( $M_n = 12.000$  g/mol) foram dissolvidos em 2 g de DMAc e adicionados com 2,79 g (26,8 mmol correspondendo a 50 phm) de estireno. O reservatório de reação foi fechado com um septo e a solução de reação foi desgaseificada durante 10 minutos por meio de uma cânula com argônio. A reação foi iniciada por meio de imersão em um banho de óleo temperado ( $T = 100^{\circ}\text{C}$ ) e interrompida após 13 horas com uma conversão final de 9,2% por meio de ventilação e precipitação em MeOH. O sobrenadante foi decantado e a amostra de polímero NBR #8 foi secada no alto vácuo.

**Tabela 1: Exemplos 1-8 (de acordo com a invenção); instruções e condições de polimerização**

designação:		NBR1	NBR 2	NBR 3	NBR 4	NBR 5	NBR 6	NBR 7	NBR 8
instruções									
acrilnitrila	phm	37	37	37	37	37	30	37	---

designação:		NBR1	NBR 2	NBR 3	NBR 4	NBR 5	NBR 6	NBR 7	NBR 8
butadieno	phm	63	63	63	63	63	50	63	---
acrilato de hidroxietila	phm	---	---	---	---	---	20	---	---
estireno	phm	---	---	---	---	---	---	---	50
DoPAT-NBR#7	phm	---	---	---	---	---	---	---	50
DoPAT	phm	0,222	0,666	0,222	0,666	3,31	0,197	2,22	---
DMAc	phm	51	51	---	---	202	45	51	63
MCB	phm	---	---	56	56	---	---	---	---
Vazo® 88	phm	0,310	0,310	0,310	0,310	0,23	0,275	0,310	0,056
pirocatequina/hidroquinona	phm	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
condições de reação									
temperatura de polimerização	°C	100	100	100	100	100	100	100	100
período de polimerização	h	9	9	9	9	5	6	9	13
conversão final	%	50	49	51	53	28	39	48	9,2

**Exemplos comparativos A e B:**

**Produção de NBR em emulsão com uso de TDM**

[0192] A produção das borrachas de nitrila NBR #A e #B usadas nas seguintes séries de exemplos foi efetuada de acordo com a instrução básica indicada na tabela 2, onde todas as matérias-primas são indicadas em partes em peso em relação a 100 partes em peso, da mistura monomérica. A tabela 2 cita também as respectivas condições de polimerização.

[0193] A produção das borrachas de nitrila foi efetuada de forma descontínua em um autoclave de 5 litros com agitador. No caso das preparações no autoclave, foram usados

respectivamente 1,25 kg da mistura monomérica e uma quantidade total de água de 2,1 kg. Dessa quantidade de água, 1,9 kg foram previamente introduzidos no autoclave com o emulsificante Edenor®HtiCT e hidróxido de sódio (valor de pH da solução de sabão: 11,0 +/- 1,0) e lavados com uma corrente de nitrogênio. Em seguida, foram acrescentados os monômeros desestabilizados e a quantidade do regulador de peso molecular TDM indicada na tabela 2 e o reator foi fechado. Após a termostatização do conteúdo do reator, as polimerizações foram iniciadas através da adição de soluções aquosas em forma da solução do ativador, bem como de para-mentanohidroperóxido (TrigonoX NT50).

[0194] O decurso da polimerização foi acompanhado através de determinações gravimétricas de conversões. Ao alcançar as conversões indicadas na tabela 2, a polimerização foi interrompida por meio da adição de uma solução aquosa de dietil-hidroxilamina. Monômeros não reagidos e outros componentes voláteis foram removidos por meio de destilação com vapor de água.

[0195] Antes da coagulação do respectivo látex NBR, este foi adicionado em cada caso com uma dispersão a 50% de Vulkanox® BKF (0,3% em peso, de Vulkanox® BKF em relação ao NBR sólido). Em seguida, foi coagulado, lavado e os grãos obtidos foram secados.

**Tabela 2: Exemplos A e B (comparação); instruções e condições de polimerização**

designação:		NBR A	NBR B
instrução:			
acrilnitrila	phm	37	37
butadieno	phm	63	63

<b>TDM</b>	<b>phm</b>	0, 7	1, 2
<b>água</b>	<b>phm</b>	200	200
<b>Edenor® HTiCT, sal de sódio/potássio</b>	<b>phm</b>	2, 0	2, 0
<b>Trigonox® NT50</b>	<b>phm</b>	0, 020	0, 020
<b>solução ativadora</b>	<b>phm</b>	0, 022	0, 022
<b>dietil-hidroxilamina</b>	<b>phm</b>	0, 4	0, 4
<b>Vulkanox® BKF</b>	<b>phr</b>	0, 3	0, 3
<b>condições de reação</b>			
<b>tempo de polimerização</b>	<b>°C</b>	13	13
<b>período de polimerização</b>	<b>h</b>	8, 5	9, 5
<b>conversão final</b>	<b>%</b>	56	56

em que:

TDM dodecilmercaptano terciário (Lanxess Deutschland GmbH; a produção está descrita também na WO-A-2008/142037)

Edenor® HTiCT, sal de sódio/potássio ácido graxo esteárico solidificado seletivamente, saponificado com KOH/NaOH (Cognis GmbH)

Trigonox® NT50 para-mentanohidroperóxido solução ativadora contendo 0,986 g de Fe(II)SO<sub>4</sub>\*7 H<sub>2</sub>O e 2,0 g de Rongalit®C (formaldeídsulfoxilato de sódio hidrato, ≥ 98% de pureza) para 400 g de água

Vulkanox® BKF 2,2'-metilen-bis(6-terc.butyl)paarcresol (Lanxess Deutschland GmbH) solução de precipitação etanol contendo 5,7 phm de pirocatequina/hidroquinona.

**Tabela 3: Resultados analíticos para os exemplos 1-8 bem como NBR A e B**

designação	NBR 1	NBR 2	NBR 3	NBR 4	NBR 5	NBR 6	NBR 7	NBR 8	NBR A	NBR B
<b>resultados de CPG:</b>										
Mn	g/mol	58.000	28.100	66.000	30.100	6.600	42.800	12.500	16.100	64.000
Mw	g/mol	98.000	44.600	126.000	45.700	8.700	75.300	16.000	21.100	146.100
polidispersidade		1,7	1,6	1,9	1,5	1,3	1,8	1,3	1,3	2,0
ACN:										
ACN ligado	%	37,9	37,3	36,1	34,1	n.d.	36,9	37,4	25,3	37,0
<b>valores de DSC:</b>										
T <sub>g</sub>	°C	-24,0	-21,8	-24,8	-24,8	n.d.	-19,6	-28,5	-20,3	-23,2
ponto inicial	°C	-28,8	-26,3	-29,5	-29,3	n.d.	-28,3	-34,1	-29,4	-27,4
ponto deslocado	°C	-19,0	-16,6	-19,6	-19,9	n.d.	-10,5	-22,9	-12,9	-18,2
delta T <sub>g</sub>	°C	9,8	9,7	9,9	9,3	n.d.	17,9	11,2	16,6	9,2
<b>medição de gel:</b>										
teor de gel	%	0,6	5,0	0,5	0,7	n.d.	0,8	0,4	0,5	0,6
<b>microestrutura (RMN 1H) :</b>										
ACN	%	38,1	38,9	37,5	37,0	n.d.	37,4	n.d.	n.d.	39,2
1,4 BD	%	53,4	52,9	54,0	54,4	n.d.	43,8	n.d.	n.d.	54,5
1,2 vinil BD	%	8,5	8,2	8,5	8,6	n.d.	6,0	n.d.	n.d.	6,3
acrilato de hidroxietila	%	n.d.	n.d.	n.b.	n.d.	12,8	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.

**Pesquisas espectrométricas de massa em NBR #5 para detectar os elementos estruturais do regulador usado no polímero:**

**Sistema de instrumento:**

[0196] Os espectros EM\_IEN ("espectros de massa-ionização por electrospray") são registrados em um espectrômetro de massa LXQ da ThermoFisher Scientific, San Jose, Califórnia, EUA. O instrumento é equipado com uma fonte de ionização que trabalha sob pressão atmosférica no modo de electrospray pulverizador. O instrumento é calibrado na faixa de 195 a 1822 m/z. Como material de calibração é usada uma mistura de cafeína, acetato de Met-Arg-Phe-Ala (MRFA) e uma mistura de fosfazeno fluorado (Ultramark 1621) (todas as substâncias da Aldrich). Como tensão de ionização são usados 4,5 kV, sendo que o nitrogênio é usado com um fluxo adimensional de 2 (aproximadamente  $3 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ) como gás de lavagem e com um fluxo de 12 (aproximadamente  $1 \text{ l} \cdot \text{min}^{-1}$ ) como gás de arraste. Os espectros são desenhados na faixa de 150 - 2000 m/z com uma tensão capilar de 110 V e com uma temperatura capilar de 275°C. O sistema LXQ é acoplado com um sistema HPLC 1200 (Agilent, Santa Barbara, Califórnia, EUA), que é constituído dos seguintes componentes: de um desgaseificador G1322A, uma bomba dupla (G1312A), um coletor de amostras (B1367B) e uma câmara de coluna termostatizada. A separação é efetuada em duas colunas SEC (Polymer Laboratories, Mesopore 250x4,6 mm, diâmetro de partícula 3  $\mu\text{m}$  e Mesopore 50x4,6 mm (pré-coluna)) a 30°C. Como eluente é usado THF com uma taxa de fluxo de  $0,3 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ . O espectrômetro de massa é ligado com a coluna paralelamente a um detector RI (G1362A com SS420x A/D).  $0,27 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$  do eluente são diretamente passados através do detector RI e  $30 \text{ }\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$  são conduzidos para a fonte de eletrospray, depois de ter sido acrescentada uma solução de 100  $\mu\text{M}$  de iodeto de sódio em metanol com uma taxa de fluxo de  $20 \text{ }\mu\text{l} \cdot \text{min}^{-1}$  com uma bomba de CLAE de microfluxo (Teledyne ISCO, modelo 100DM).

**Processamento da amostra:**

[0197] As amostras são produzidas com uma concentração de polímero de 2 mg.ml<sup>-1</sup> em THF e purificadas por meio de um filtro PTFE de 0,45 µm. 20 µl desta solução são aduzidos ao sistema.

**Interpretação dos espectros:**

[0198] Nas figuras 1/3 e 2/3 são mostrados o espectro de massa da amostra NBR #5 ou um recorte do espectro. Os valores m/z teóricos indicados na tabela 5 foram calculados com o uso de massas molares absolutas e com a suposição, de que nas extremidades das cadeias poliméricas estão localizados os grupos terminais Z ou R do regulador DoPAT usado. Uma comparação dos calculados com os valores m/z realmente medidos mostra com desvios inferiores a 0,1 m/z uma concordância muito boa para este método. Dessa maneira, os grupos de polímeros provenientes do regulador usado são evidentemente detectáveis.

**Tabela 4:**

**Possíveis composições de copolímeros e valores m/z resultantes (+Na<sup>+</sup>)**

[0199] Os índices n e m referem-se às unidades de repetição de acrilnitrila ou às unidades de repetição de butadieno com polímero obtido (vide a figura 3/3).

n (AN)	m (BD)	m/z teórico	m/z exp.	delta m/z
6	9	1177,76	1177,83	0,07
5	10	1178,78	1178,83	0,05
4	11	1179,80	1179,83	0,03
3	12	1180,82	1180,83	0,01
2	13	1181,84	1181,75	0,09

**Exemplos 9-16 (de acordo com a invenção):**

**Execução para o exemplo 9:**

[0200] A quantidade do respectivo iniciador indicado na **tabela 5**, bem como do regulador foram dissolvidos em 95 ml (129 phm) de dimetilacetamida, foram acrescentados 34 ml de acrilnitrila (519 mmol correspondendo a 38 phm) e desgaseificada com argônio durante 10 minutos. A solução de

monômero/iniciador foi transferida para o reator, este foi fechado e liberado do oxigênio por meio de tripla evacuação/lavagem com argônio. 71 ml de 1,3-butadieno (847 mmol correspondendo a 62 phm) foram acrescentados por dosagem através de uma bureta de pressão sob uma pressão de 3 bar e a reação foi iniciada por meio de aquecimento a 100°C. A obtenção desta temperatura representou o início da polimerização. O decurso da polimerização foi acompanhado por determinações gravimétricas de conversão por meio de amostragem intermediária. Após um período de polimerização de 22 horas, a fonte de aquecimento foi removida, o 1,3-butadieno em excesso foi removido por ventilação após o resfriamento do reator e o polímero foi obtido por meio de precipitação em etanol, o qual continha a quantidade de pirocatequina/hidroquinona indicada na tabela 1, como estabilizador, em solução estabilizadora etanólica. Em seguida, o polímero foi secado no alto vácuo.

[0201] As polimerizações dos exemplos 10 a 16 foram efetuadas de maneira análoga com a variação da quantidade do iniciador, regulador, solvente e do período de reação (tabela 5). No que diz respeito às condições de polimerização diferentes daquelas do exemplo 9, isso é igualmente citado na tabela 5.

**Tabela 5: Exemplos 9-16; instruções e condições de polimerização**

**designação**

<b>designação:</b>		<b>NBR 9</b>	<b>NBR 10</b>	<b>NBR 11</b>	<b>NBR 12</b>	<b>NBR 13</b>	<b>NBR 14</b>	<b>NBR 15</b>	<b>NBR 16</b>
<b>instrução:</b>									
<b>acrilnitrila</b>	<b>phm</b>	38	38	38	38	38	38	38	38
<b>butadieno</b>	<b>phm</b>	62	62	62	62	62	62	62	62
<b>DMAc</b>	<b>phm</b>	129	129	129					
<b>MCB</b>	<b>phm</b>				131				
<b>1,4-dioxano</b>	<b>phm</b>					122	129		
<b>terc-butanol</b>	<b>phm</b>							129	
<b>isobutironitrila</b>	<b>phm</b>								129
<b>VAm 110</b>	<b>phm</b>						0,370	0,370	0,370
<b>V30</b>	<b>phm</b>	0,167	0,167	0,251	0,168	0,167		---	---

<b>designação:</b>		<b>NBR 9</b>	<b>NBR 10</b>	<b>NBR 11</b>	<b>NBR 12</b>	<b>NBR 13</b>	<b>NBR 14</b>	<b>NBR 15</b>	<b>NBR 16</b>
<b>DoPAT</b>	<b>phm</b>	0,08	0,04	0,12	0,08	0,08	0,08	0,08	0,08
<b>pirocatequina/ hidroquinona</b>	<b>phm</b>	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7	5,7
<b>condições de reação</b>									
<b>temperatura de polimerização</b>	<b>°C</b>	100	100	100	100	100	100	100	100
<b>tempo de polimerização</b>	<b>h</b>	22	22	22	38	18	22	22	22
<b>conversão final</b>	<b>%</b>	37	<b>36</b>	43	40	40	29	28	29

**Tabela 6:** Resultados analíticos para os exemplos 9–16

<b>exemplo</b>	<b>NBR 9</b>	<b>NBR 10</b>	<b>NBR 11</b>	<b>NBR 12</b>	<b>NBR 13</b>	<b>NBR 14</b>	<b>NBR 15</b>	<b>NBR 16</b>
<b>resultados de CPG:</b>								
Mn	g/mol	95909	118731	85042	98733	104781	91571	85619
Mw	g/mol	210140	325782	199578	232514	337279	197607	166135
polidispersidade		2,2	2,7	2,3	2,4	3,2	2,2	1,9
<b>teor de ACN</b>								1,8
ACN ligado	%	n.d.	n.d.	n.d.	34,5	n.d.	n.d.	n.d.
<b>medição de gel:</b>								
teor de gel	%	n.d.	n.d.	0,4	0,7	n.d.	n.d.	n.d.
<b>microestrutura (RMN 1H) :</b>								
ACN	%	n.d.	n.d.	n.d.	36,0	n.d.	n.d.	39,2
1,4 BD	%	n.d.	n.d.	n.d.	55,0	n.d.	n.d.	54,5
1,2 vinil BD	%	n.d.	n.d.	n.d.	9,0	n.d.	n.d.	6,3

**Exemplo 17 - 23 (de acordo com a invenção):**

**(Exemplos 17-21 com o uso adicional de diacrilato de 1,6-hexanodiol (HDODA) ou acrilato de 2-hidroxietila (HEA) bem como exemplos 22 e 23 sem termonômero)**

[0202] Nos exemplos 17-23, as quantidades do iniciador Vazo® 88 e do regulador RAFT DoPAT indicadas na tabela 7 foram dissolvidos no volume do solvente DMAc indicado, foram acrescentados a quantidade de acrilonitrila igualmente mencionada na tabela 7, bem como nos exemplos 17-21 adicionalmente HDODA e no exemplo 21, além disso, adicionalmente HEA e desgasificados durante 10 minutos com argônio. Essa solução de monômero/iniciador foi transferida para o reator, este foi fechado e liberado do oxigênio por meio de tripla evacuação/lavagem com argônio. Em seguida, a quantidade de 1,3-butadieno indicado na tabela 7 foi acrescentado dosadamente através de uma bureta de pressão sob uma pressão de 3 bar e a reação foi iniciada por meio de aquecimento a 100°C. A obtenção desta temperatura representou o início da polimerização. O decurso da polimerização foi acompanhado por determinações gravimétricas de conversão por meio de amostragem intermediária.

[0203] Nos exemplos 18, 20 e 23, após um tempo de polimerização de 2,5 e 6 horas, respectivamente 128 mg de Vazo® 88 (0,523 mmol correspondendo a 0,15 phm) respectivamente dissolvidos em 5 ml de dimetilacetamida foram pós-dosados à mistura de reação.

[0204] Em todos os exemplos, a fonte de aquecimento foi removida após 9 horas, o 1,3-butadieno em excesso foi removido por meio de ventilação após o resfriamento do reator e o polímero foi obtido por meio de precipitação em etanol, o qual continha a quantidade de pirocatequina/hidroquinona indicada na tabela 1 como estabilizador. Em seguida, o polímero foi secado no alto vácuo.

**Tabela 7: Exemplos 17 a 23, instruções e condições de polimerização**

exemplo	observação	monômeros			[M] <sub>0, ges</sub>	Vazo <sup>a</sup>	[ini] <sub>0</sub>	regulador	DMAC	t <sub>poli</sub>	T <sub>poli</sub>	análise de CPG do polímero após o fim da duração da reação				
		ACN	1, 3-BD	HDODA	HEA								Mn	Mw	PDI	
17	sem pós-ativação	478	847	6,63	./.	6,7	0,876	4,45	0,436	95	9	100	55000	128000	2,3	44
18	com pós-ativação	574	1016	7,96	./.	6,7	1,046	4,44	0,523	113	9	100	52000	126000	2,4	51
19	sem pós-ativação	574	1016	11,3	./.	6,7	1,046	4,44	0,523	113	9	100	42000	99000	2,4	38
20	com pós-ativação	574	1016	15,9	./.	6,7	1,046	4,44	0,523	113	9	100	49000	143000	2,9	49
21	sem pós-ativação	515	916	8,43	159	6,7	1,046	4,44	0,523	106	9	100	53000	135000	2,6	42
22	sem pós-ativação	574	1016	./.	./.	6,7	1,046	4,44	0,523	113	9	100	43000	73000	1,7	36
23	com pós-ativação	574	1016	./.	./.	6,7	1,046	4,44	0,523	113	9	100	38000	68000	1,8	45

em que [M]<sub>0, ges</sub> representa a concentração dos monômeros no início da polimerização no solvente,

[Ini]<sub>0</sub> representa a concentração do iniciador Vazo 88 no início da polimerização no solvente e

T<sub>poli</sub> representa a temperatura de polimerização e t<sub>poli</sub> a duração da polimerização.

**Exemplos 24-25 (de acordo com a invenção) :**

**(Uso de tritiocarbonato de dibenzoila (DiBenT) bem como ditioacetato de cumilfenila (CPDA) como regulador RAFT)**

[0205] As quantidades de Vazo® 88 e do regulador RAFT indicado mencionados na tabela 8 foram dissolvidos em 50 ml (51 phm) de dimetilacetamida, foram acrescentados 35,6 g de acrilonitrila (671,0 mmol, correspondendo a 38 phm) e desgaseificados durante 10 minutos com argônio. Essa solução de monômero/iniciador foi transferida para o reator, este foi fechado e liberado do oxigênio por meio de tripla evacuação/lavagem com argônio. 57,3 g de 1,3-butadieno (1059,90 mmol, correspondendo a 62 phm) foram acrescentados dosadamente através de uma bureta de pressão e a reação foi iniciada por meio de aquecimento a 100°C. O da polimerização foi acompanhado por determinações gravimétricas de conversão. Após 9 horas, a fonte de aquecimento foi removida, o 1,3-butadieno em excesso foi removido por ventilação após o resfriamento do reator e o polímero foi obtido por meio de precipitação em solução estabilizadora etanólica. Em seguida, o polímero foi secado no alto vácuo.

**Tabela 8: Exemplos 24 e 25**

exemplo	tipo de regulador RAFT mM	iniciador Vazo® 88 mM	conversão após um tempo de reação de 9 horas %	peso molecular M <sub>n</sub> g/mol	PDI	temperatura vítreia T <sub>g</sub> °C	teor de ACN %
<b>24</b>	DiBenT 6,4	6,4	51	31,600	1,75	-22,5	37,5
<b>25</b>	CPDA 6,4	6,4	51	42,000	1,77	-22,1	37,8

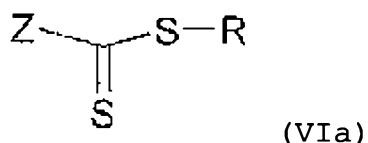
## REIVINDICAÇÕES

1. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE BORRACHAS DE NITRILA, caracterizado por:

a) inicialmente se realizar uma polimerização radical livre de pelo menos um dieno conjugado, de pelo menos uma nitrila  $\alpha,\beta$ -insaturada e opcionalmente de um ou vários outros monômeros copolimerizáveis na presença de pelo menos um solvente orgânico e pelo menos de um regulador e

b) opcionalmente em seguida, uma hidrogenação, em que, como regulador no estágio a), é usado um regulador selecionado do grupo consistindo em

(i) reguladores da fórmula geral (VIa),



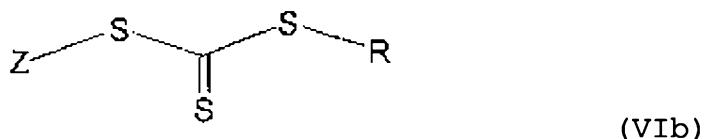
em que

Z representa H, um radical alquila linear ou ramificado, saturado, mono- ou poli-insaturado, um radical carbo- ou heterociclica saturado, mono- ou poli-insaturado, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amido, hidroxi-imino, carbamoila, alcoxcarbonila, F, Cl, Br, I, hidroxi, fosfonato, fosfinato, alquiltio, ariltio, sulfanila, tiocarboxi, sulfinila, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfônicos, sulfamoila, silila, sililoxi, nitrila, carbonila, carboxi, oxicarbonila, oxisulfonila, oxo, tioxo, boratos, selenatos, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos e isocianetos, e

R representa H, um radical alquila linear ou

ramificado, saturado, mono- ou poli-insaturado, um radical carbo- ou heterociclico saturado, mono- ou poli-insaturado, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarylalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amido, carbamoila, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, sulfanila, tiocarboxi, sulfinila, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfônicos, sulfamoila, carbonila, carboxi, oxcarbonila, oxisulfonila, oxo, tioxo, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos ou isocianetos,

(ii) reguladores da fórmula geral (VIb)

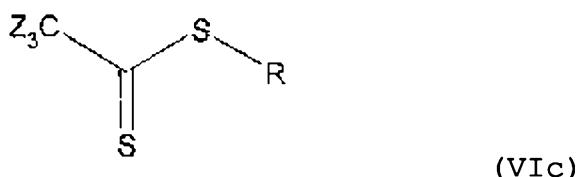


em que

Z possui os significados mencionados acima para a fórmula geral (VIa),

R possui os significados mencionados acima para a fórmula geral (VIa), contudo, com a restrição, de que R, após a dissociação homolítica da ligação S-R, forma ou um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado,

(iii) reguladores da fórmula geral (VIc)



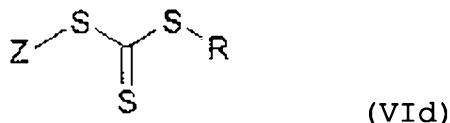
em que

Z possui os significados mencionados para a fórmula geral (VIa),

R possui os significados mencionados para a fórmula

geral (VIa), contudo, com a restrição, de que R, após a dissociação homolítica da ligação S-R, forma ou um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado,

(iv) reguladores da fórmula geral (VIId)



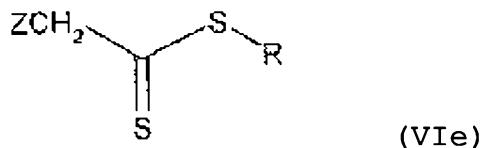
em que

Z possui os significados mencionados acima para a fórmula geral (VIa), contudo, com a restrição, de que Z, após a dissociação homolítica da ligação S-Z, forma um radical primário e

R possui os mesmos significados de Z na fórmula (VIa), contudo, com a restrição, de que R, após a dissociação homolítica da ligação S-R, forma ou um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado e

com a condição adicional, de que Z e R assumem significados diferentes, e

(v) reguladores da fórmula geral (VIE)



em que

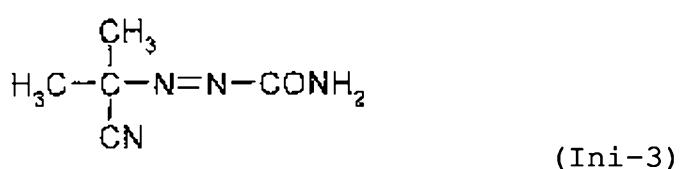
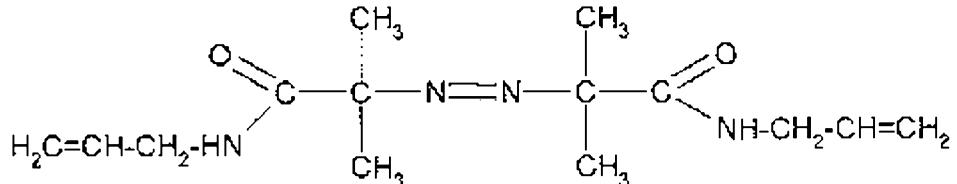
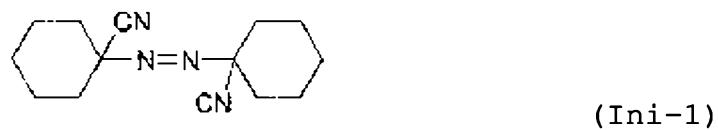
Z possui todos os significados mencionados para a fórmula geral (VIa) e

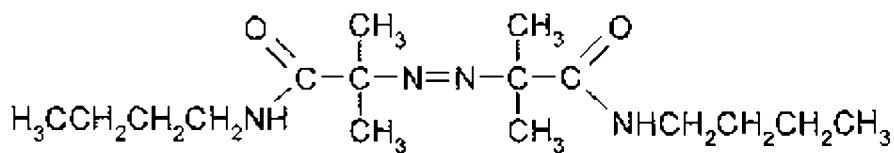
R possui os mesmos significados de Z na fórmula (VIa), contudo, com a restrição, de que R, após a dissociação homolítica da ligação S-R, forma ou um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado.

2. PROCESSO, de acordo com a reivindicação 1,

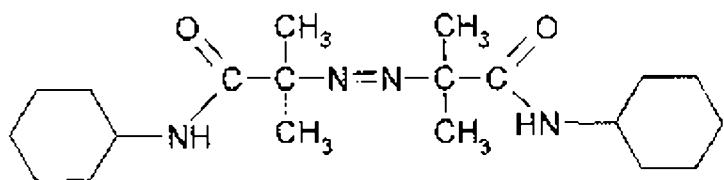
caracterizado por usar como reguladores no estágio a), tritiocarbonato do ácido dodecilpropanóico (DoPAT), tritiocarbonato de dibenzoila (DiBenT), ditioacetato de cumilfenila (CPDA), ditiobenzoato de cumila, ditiobenzoato de feniletila, ditiobenzoato de cianoisopropila, ditiobenzoato de 2-cianoetila, ditiofenilacetato de 2-cianoprop-2-ila, ditiobenzoato de 2-cianoprop-2-ila, S-tiobenzoil-1H,1H,2-ceto-3-oxa-4H,4H,5H-perfluorundecanotiol ou S-tiobenzoil-1-fenil-2-ceto-3-oxa-4H,4H,5H-perfluorundecanotiol.

3. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 ou 2, caracterizado por efetuar o estágio a) com o uso de um iniciador azo das seguintes fórmulas estruturais (Ini-1) a (Ini-6).

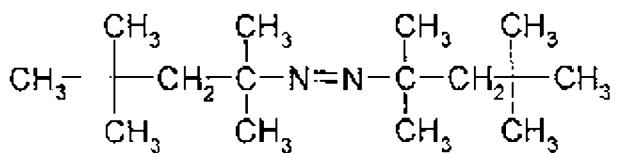




(Ini-4)



(Ini-5)



(Ini-6).

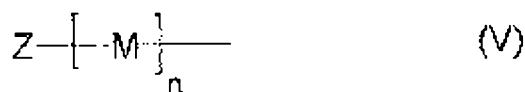
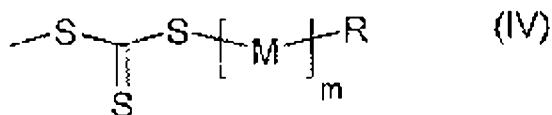
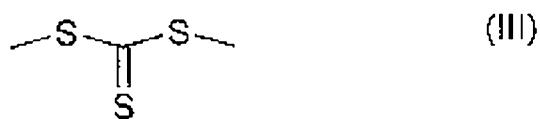
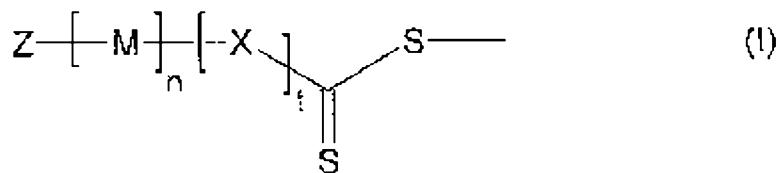
4. PROCESSO, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado por usar no estágio a) como solvente orgânico, dimetilacetamida, monoclorobenzeno, tolueno, acetato de etila, 1,4-dioxano, t-butanol, isobutironitrila, 3-propanona, dimetilcarbonato, 4-metilbutan-2-ona, metiletilecetona ou éter metil-terc.butílico.

5. BORRACHA DE NITRILA, produzida pelo processo conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada por compreender:

(i) unidades de repetição derivadas de pelo menos um dieno conjugado, pelo menos uma nitrila  $\alpha,\beta$ -insaturada e opcionalmente um ou vários outros monômeros copolimerizáveis, e

(ii) um ou vários elementos estruturais das fórmulas

gerais (I), (II), (III), (IV) ou (V)



nas quais

Z representa H, um radical alquila linear ou ramificado, saturado, mono- ou poli-insaturado, um radical carbo- ou heterociclica saturado, mono- ou poli-insaturado, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amido, hidroxi-imino, carbamoila, alcoxcarbonila, F, Cl, Br, I, hidroxi, fosfonato, fosfinato, alquiltio, ariltio, sulfanila, tiocarboxi, sulfinila, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfônicos, sulfamoila, silila, sililoxi, nitrila, carbonila, carboxi, oxicarbonila, oxisulfonila, oxo, tioxo, boratos, selenatos, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos e isocianetos,

R representa H, um radical alquila linear ou ramificado, saturado, mono- ou poli-insaturado, um radical carbo- ou heterociclica saturado, mono- ou poli-insaturado, arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilalquila, alcoxi, ariloxi, heteroariloxi, amino, amido, carbamoila, alcoxi, ariloxi, alquiltio, ariltio, sulfanila, tiocarboxi, sulfinila, sulfono, sulfino, sulfeno, ácidos sulfônicos, sulfamoila, carbonila, carboxi, oxcarbonila, oxisulfonila, oxo, tioxo, epoxi, cianatos, tiocianatos, isocianatos, tioisocianatos ou isocianetos,

M representa unidades de repetição de um ou mais monômeros, mono- ou poli-insaturados, compreendendo dienos conjugados ou não conjugados, alquinas e compostos de vinila ou representa um elemento estrutural, o qual deriva de polímeros compreendendo poliéteres, particularmente éter polialquilenoglicólico e óxidos de polialquíleno, polissiloxanos, polióis, policarbonatos, poliuretanos, poli-isocianatos, polissacarídeos, poliésteres e poliamidas,

n e m são 0,

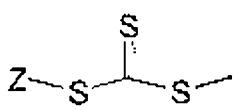
t é 0 ou 1, e

X representa C(Z<sub>2</sub>), N(Z), P(Z), P(=O)(Z), O, S, S(=O) ou S(=O)<sub>2</sub>, em que Z nesses radicais pode possuir os mesmos significados, tal como citado acima.

6. BORRACHA, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelos radicais Z e R serem respectivamente uma ou mais vezes substituídos, preferencialmente por um ou mais substituintes, que podem assumir todos os significados que se aplicam para Z, de modo particularmente preferido por um ou mais substituintes selecionados do grupo consistindo em flúor, cloro, bromo ou iodo, alquila, carbociclica, heterociclica,

arila, heteroarila, arilalquila, heteroarilalquila, alcoxi, ariloxi, alquilitio, arilitio, amino, amido, carbamoila, carbonila, carboxi, oxicarbonila, oxissulfonila e epoxi.

7. BORRACHA, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por compreender como elementos estruturais gerais (ii)



(VIIb-1)

e

-----R

(VIIb-

2)

em que

Z possui os significados mencionados na reivindicação 1 e

R possui os significados mencionados na reivindicação 1, contudo, com a restrição, de que R após a dissociação homolítica da ligação ao átomo seguinte ligado na borracha de nitrila não hidrogenada ou hidrogenada, forma ou um radical secundário, terciário ou um radical aromaticamente estabilizado.

8. BORRACHA, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada por R, com a condição de R, após a dissociação homolítica no átomo seguinte na borracha de nitrila, forma ou um radical secundário, terciário ou um radical aromaticamente estabilizado, ser alternativamente

- um radical alquila linear ou ramificado, saturado ou mono- ou poli-insaturado, opcionalmente uma ou mais vezes substituído, preferencialmente um correspondente radical alquila C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente sec.-butila, terc.-butila, iso-propila, 1-buten-3-ila, 2-cloro-1-buten-2-ila, ácido

propionico-2-ila, propionitril-2-ila, 2-metilpropanonitril-2-ila, ácido 2-metilpropionico-2-ila ou 1H,1H,2-ceto-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluorundecanila, ou

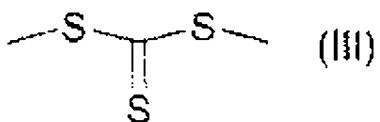
- um radical carbo- ou heterociclica saturado ou mono- ou poli-insaturado, opcionalmente uma ou mais vezes substituído, particularmente ciclohexila, cumila ou ciclohexan-1-nitril-1-ila,

- um radical (hetero)arila, de modo muito particularmente preferido um radical (hetero)arila C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, particularmente fenila, piridinila ou antracenila,

- um radical (hetero)aralquila, de modo muito particularmente preferido benzila, feniletila ou 1-metil-1-fenilet-2-ila, ou

- tiocarboxi, carbonila, carboxi, oxo, tioxo, epoxi, bem como sais dos compostos mencionados acima.

9. BORRACHA, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por apresentar os seguintes elementos estruturais gerais (ii)



e -R (II')

e/ou

-Z (I')

em que

Z possui os mesmos significados como mencionados na reivindicação 1 e

R possui os mesmos significados como mencionados na reivindicação 1 para a variante b) com m=0 e

R e Z são iguais ou diferentes, contudo,

respectivamente com a condição, de que R e Z, após a dissociação homolítica de sua ligação ao respectivo átomo seguinte na borracha de nitrila formam respectivamente um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado.

10. BORRACHA, de acordo com a reivindicação 9, caracterizada por R e Z serem iguais ou diferentes e com a condição, de que R e Z, após dissociação homolítica da ligação ao respectivo átomo seguinte na borracha de nitrila, formarem respectivamente um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado, e representarem

- um radical alquila linear ou ramificado, saturado ou mono- ou poli-insaturado, opcionalmente uma ou mais vezes substituído, preferencialmente um correspondente radical alquila C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente sec.-butila, terc.-butila, iso-propila, 1-buten-3-ila, 2-cloro-1-buten-2-ila, ácido propiônico-2-ila, propionitril-2-ila, 2-metilpropanonitril-2-ila, ácido 2-metilpropíônico-2-ila ou 1H,1H,2-ceto-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluorundecanila ou

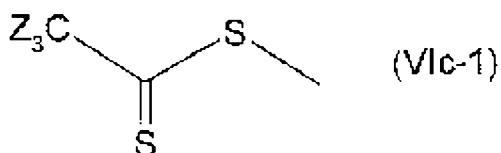
- um radical carbo- ou heterociclica saturado ou mono- ou poli-insaturado, opcionalmente uma ou mais vezes substituído, particularmente ciclohexila, cumila ou ciclohexan-1-nitril-1-ila,

- um radical (hetero)arila, de modo muito particularmente preferido um radical (hetero)arila C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, particularmente fenila, piridinila ou antracenila,

- um radical (hetero)aralquila, de modo muito particularmente preferido benzila, feniletila ou 1-metil-1-fenilet-2-ila, ou

- tiocarboxi, carbonila, carboxi, oxo, tioxo, epoxi, bem como sais dos compostos mencionados acima.

11. BORRACHA, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada por apresentar os seguintes elementos estruturais gerais (ii),



e

-R (VIc-2)

em que

Z possui os significados mencionados na reivindicação 1,

R possui os significados mencionados na reivindicação 1, contudo, com a restrição, de que R, após a dissociação homolítica da ligação ao átomo seguinte na borracha de nitrila, forma um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado.

12. BORRACHA, de acordo com a reivindicação 11, caracterizada por R, com a condição, de que R, após a dissociação homolítica da ligação ao átomo seguinte na borracha de nitrila, formar um radical secundário, terciário ou aromaticamente estabilizado, representar

- um radical alquila linear ou ramificado, saturado ou mono- ou poli-insaturado, opcionalmente uma ou mais vezes substituído, preferencialmente um correspondente radical alquila C<sub>3</sub>-C<sub>20</sub>, particularmente sec.-butila, terc.-butila, isopropila, 1-buten-3-ila, 2-cloro-1-buten-2-ila, ácido propiônico-2-ila, propionitril-2-ila, 2-metilpropanonitril-2-ila, ácido 2-metilpropíônico-2-ila ou 1H,1H,2-ceto-3-oxo-4H,4H,5H,5H-perfluorundecanila ou

- um radical carbo- ou heterociclila saturado ou

mono- ou poli-insaturado, opcionalmente uma ou mais vezes substituído, particularmente ciclohexila, cumila ou ciclohexan-1-nitril-1-ila,

- um radical (hetero)arila, de modo muito particularmente preferido um radical (hetero)arila C<sub>6</sub>-C<sub>24</sub>, particularmente fenila, piridinila ou antracenila,

- um radical (hetero)aralquila, de modo muito particularmente preferido benzila, feniletila ou 1-metil-1-fenilet-2-ila, ou

- tiocarboxi, carbonila, carboxi, oxo, tioxo, epoxi, bem como sais dos compostos mencionados acima.

13. BORRACHA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 12, caracterizada por usar como dieno conjugado pelo menos um dieno conjugado (C<sub>4</sub>-C<sub>6</sub>), preferencialmente 1,2-butadieno, 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetilbutadieno, piperíleno ou misturas desses e como nitrila α,β-insaturada, pelo menos uma nitrila (C<sub>3</sub>-C<sub>5</sub>)-α,β-insaturada, preferencialmente acrilonitrila, metacrilnitrila, etacrilnitrila ou misturas dessas e opcionalmente um vários outros termonômeros copolimerizáveis selecionados do grupo consistindo em monômeros de vinila aromáticos, preferencialmente estireno, α-metilestireno e vinilpiridina, monômeros de vinila fluorados, preferencialmente éter fluoretilevinílico, éter fluorpropilevinílico, o-fluormetilestireno, vinilpentafluorbenzoato, difluoretíleno e tetrafluoretíleno, monômeros preferencialmente antienvelhecimento copolimerizáveis, preferencialmente N-(4-anilinofenil)acrilamida, N-(4-anilinofenil) metacrilamida, N-(4-anilinofenil) cinamidas, N-(4-anilinofenil) crotonamida, N-fenil-4-(3-vinilbenziloxi) anilina e N-fenil-4-(4-

vinilbenziloxi) anilina, dienos não conjugados, preferencialmente 4-cianociclohexeno e 4-vinilciclohexeno, alquinas, preferencialmente 1-butina e 2-butina, ácidos monocarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, seus ésteres e amidas, ácidos dicarboxílicos  $\alpha,\beta$ -insaturados, seus mono- e diésteres, seus correspondentes anidridos e amidas.

14. BORRACHA, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 a 13, caracterizada por possuir um índice de polidispersidade ( $=M_w/M_n$ ; em que  $M_w$  representa o peso médio do peso molecular e  $M_n$  o número médio do peso molecular) na faixa de 1,0 a 2,9, preferencialmente 1,1 a 2,8, de modo particularmente preferido, 1,15 a 2,7, particularmente 1,2 a 2,6.

15. MISTURAS VULCANIZÁVEIS, caracterizadas por conter a borracha de nitrila conforme definida em qualquer uma das reivindicações 5 a 14, pelo menos um reticulador, opcionalmente pelo menos um material de enchimento e opcionalmente um ou vários outros aditivos de borracha.

16. PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE VULCANIZADOS, caracterizado peça mistura vulcanizável conforme definida na reivindicação 15, ser submetida a uma reticulação, preferencialmente por meio da adição de pelo menos um reticulador ou por ativação fotoquímica.

17. VULCANIZADOS, preferencialmente peças moldadas, caracterizados por serem obtidos através do processo conforme definido na reivindicação 16.