



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

**(21) PI 1011126-3 A2**



**(22) Data do Depósito: 02/06/2010**

**(43) Data da Publicação Nacional: 25/08/2020**

---

**(54) Título:** UTILIZAÇÃO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ORGANOSSILÍCICO FUNCIONALIZADO, COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMERO (S), ARTIGO E PNEUMÁTICO.

**(51) Int. Cl.:** C08K 3/36; C08K 5/54.

**(30) Prioridade Unionista:** 02/06/2009 FR 09/02646.

**(71) Depositante(es):** RHODIA OPERATIONS.

**(72) Inventor(es):** LAURENT GUY; VIRGINIE PEVERE; THIERRY VIDAL.

**(86) Pedido PCT:** PCT EP2010057739 de 02/06/2010

**(87) Publicação PCT:** WO 2010/139743 de 09/12/2010

**(85) Data da Fase Nacional:** 02/12/2011

**(57) Resumo:** UTILIZAÇÃO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ORGANOSSILÍCICO FUNCIONALIZADO, COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMERO(S), ARTIGO E PNEUMÁTICO A invenção é relativa à utilização como agente de copulação carga inorgânica-elastômero, em uma composição de elastômero(s) compreendendo um elastômero isoprênico e uma carga inorgânica de reforço, de um composto organossilícico funcionalizado, caracterizada pelo fato de que referido composto é selecionado dentre os compostos organossilícicos funcionalizados comportando pelo menos uma ligação dupla C=C ou C=N e não comportando ligação C=C-C=O e ligação N=N, e reagindo com as motivos isopreno de acordo com uma reação do tipo eletrociclicização, em particular de acordo com uma reação de cicloadição do tipo [2+1], [2+2], [3+2] ou Diels-Alder [4+2] ou uma reação de n-síntese diferente de uma reação de n-síntese entre uma motivo isopreno e unia função C=C-C=O ou N-N. Ela refere-se igualmente às coosições elastoméricas(s) obtidas e os artigos fabricados a partir das referidas composições.

“UTILIZAÇÃO DE PELO MENOS UM COMPOSTO  
ORGANOSSILÍCICO FUNCIONALIZADO, COMPOSIÇÃO DE  
ELASTÔMERO(S), ARTIGO E PNEUMÁTICO”

5 A invenção refere-se à utilização de compostos organossilícicos (silanos) particulares como agentes de copulação carga inorgânica-elastômero nas composições elastoméricas(s) compreendendo um elastômero isoprênico, como borracha natural, e uma carga inorgânica a título de carga de reforço, como uma sílica precipitada, notadamente altamente dispersível.

10 Ela também se refere às composições elastoméricas correspondentes e aos artigos notadamente pneumáticos, compreendendo referidas composições.

Sabe-se que os artigos de elastômero(s) são geralmente submetidos a tensões variadas, por exemplo, como uma variação de  
15 temperatura, uma variação de solitação de frequência grande em regime dinâmico, uma tensão estática grande e/ou uma fadiga em flexão não negligenciável em regime dinâmico. Tais artigos são, por exemplo, os pneumáticos, solas de calçados, revestimentos de solos, correias de transportador, correias de transmissão de força, tubos flexíveis, junções,  
20 notadamente vedações de aparelhos eletrodomésticos, suportes desempenhando o papel de extratores de vibrações de motores quer com armações metálicas, quer com um fluido hidráulico no interior do elastômero, luvas de cabos, cabos, roletes de teleféricos.

Foi então proposto utilizar notadamente as composições  
25 elastoméricas reforçadas com cargas inorgânicas específicas descritas como “de reforço”, preferivelmente apresentando uma elevada dispersibilidade. Estas cargas, e especialmente cargas brancas, como sílicas precipitadas, são capazes de competir com ou mesmo ultrapassar pelo menos do ponto de vista de reforço, o negro de fumo utilizado convencionalmente, e além disso

oferecer a estas composições uma histerese geralmente mais baixo, sinônimo notadamente de uma diminuição do aquecimento interno dos artigos de elastômero(s) quando de sua utilização

O versado na técnica sabe que é geralmente necessário  
5 empregar, nas composições elastoméricas(s) contendo referidas cargas de reforço, um agente de copulação, também chamado agente de ligação, que tem notadamente por função assegurar a conexão entre a superfície das partículas de carga inorgânica (preferivelmente ma sílica precipitada, em particular, altamente dispersível) e o(s) elastômero(s), enquanto facilitando a  
10 dispersão de referida carga inorgânica dentro da matriz elastomérica.

Como agente de copulação carga inorgânica-elastômero entende-se um agente apto a estabelecer uma conexão suficiente, de natureza química e/ou física, entre a carga inorgânica e o elastômero.

Tal agente de copulação, pelo menos bifuncional, tem, por  
15 exemplo, a fórmula geral "N-V-M" simplificada, em que:

-N representa um grupo funcional (função "N") capaz de ligar fisicamente e/ou quimicamente à carga inorgânica, tal ligação podendo ser estabilizada, por exemplo, entre um átomo de silício do agente de copulação e os grupos hidroxila (OH) da superfície da carga inorgânica (por exemplo, silanóis de superfície quando se trata da sílica);  
20

-M representa um grupo funcional (função "M") capaz de ligar fisicamente e/ou quimicamente ao elastômero, notadamente por intermédio de um átomo ou de um grupo de átomos apropriados (por exemplo, um átomo de enxofre);

-V representa um grupo (divalente/hidrocarboneto) permitindo ligar juntos "N" e "M".  
25

Os agentes de copulação não devem ser confundidos com simples agentes de recobrimento de carga inorgânica que, de modo conhecido, pode ter a função "N" que é ativa com relação à carga inorgânica,

mas são desprovidos da função "M" é ativa frente ao elastômero.

Os agentes de copulação, notadamente (sílica-elastômero), foram descritos em muitos documentos da arte anterior, os mais conhecidos sendo os silanos poli(sulfurados), em particular, (alcoxissilanos (poli) 5 sulfurados. Dentre estes silanos (poli) sulfurados, pode-se citar notadamente o tetrassulfeto de bis-trietoxisililpropila (abreviado para TESPT), que é geralmente ainda considerado hoje em dia como um produto provendo, para os vulcanizados compreendendo uma carga inorgânica a título de carga de reforço, como sílica, um compromisso muito bom, até mesmo melhor, em 10 termos de segurança ao chamuscamento, facilidade de realização e poder de reforço.

A utilização combinada de sílica precipitada, em particular, altamente dispersível, e de um silano (ou composto organossilícico funcionalizado) polissulfurado em uma composição de elastômero(s) 15 modificada(s) permitiu o desenvolvimento de um "pneu verde" para veículos de passeio (veículos leves) Esta combinação tornou possível atingir um desempenho em termos de resistência ao desgaste comparável com a das misturas de elastômeros reforçados com negro de fumo, enquanto melhorando significativamente a resistência à rodagem (aqui uma baixa do consumo de 20 combustível), e aderência sobre solo úmido.

Seria, portanto interessante poder igualmente utilizar uma carga inorgânica como sílica em pneumáticos para veículos de carga pesada, pneus que são obtidos a partir de composições à base em elastômero(s) isoprênico(s), principalmente a borracha natural.

25 No entanto, a mesma combinação de sílica / silano polissulfurado aplicada em um elastômero isoprênico como a borracha natural não permitiu obter um nível de reforço (que pode ser ilustrado por uma curva de tensão – alongamento em tração uniaxial) suficiente em relação à que é obtido quando negro de fumo é utilizado como carga, e este declínio no

reforço conduz a uma medíocre resistência ao desgaste.

O objetivo da presente invenção é propor notadamente agentes de copulação, compreendendo uma alternativa aos agentes de copulação conhecidos, para as composições elastoméricas compreendendo um elastômero isoprênico, como borracha natural, e uma carga inorgânica de reforço, em particular, uma carga branca como sílica precipitada, preferivelmente altamente dispersível, referidos agentes de copulação, além disso, proporcionando um compromisso muito satisfatório de propriedades, em particular, com relação ao nível de suas propriedades reológicas, mecânicas e/ou dinâmicas, notadamente histeréticas. De modo vantajoso, elas permitem uma melhora do compromisso histerese/reforço.

O primeiro objeto da invenção refere-se á utilização como agente de copulação carga inorgânica-elastômero, em uma composição de elastômero(s) compreendendo (variante 1):

15 -pelo menos um elastômero isoprênico,  
-pelo menos uma carga inorgânica a título de carga de reforço,  
de pelo menos um composto organossilícico funcionalizado (ou silano),  
caracterizada pelo fato de que referido composto é selecionado dentre o  
composto organossilícico funcionalizado comportando pelo menos uma  
20 ligação dupla C=C ou C=N e reagir com os motivos isopreno de acordo com  
uma reação do tipo eletrociclicização.

Por "reação do tipo eletrociclicização" entende-se um rearranjo molecular em que uma ligação covalente única é formada entre duas ligações duplas (notadamente reorganização dos orbitais sem formação de radicais livres), conduzindo a um composto cíclico compreendendo uma ligação dupla.

25 A invenção refere-se também, em seu primeiro objeto, à utilização como agente de copulação carga inorgânica-elastômero, em uma composição de elastômero(s) compreendendo (variante 2, ou variante

preferida de variante 1):

-pelo menos um elastômero isoprênico,

-pelo menos uma carga inorgânica a título de carga de reforço,

de pelo menos um composto organossilícico funcionalizado (ou silano),

5 caracterizada pelo fato de que referido composto é selecionado dentre o composto organossilícico funcionalizado comportando pelo menos uma ligação dupla C=C ou C=N e reagir com os motivos isopreno de acordo com uma reação de cicloadição do tipo [2+1], [2+2], [3+2] ou Diels-Alder [4+2] ou uma reação de n-síntese diferente de uma reação de n-síntese entre uma  
10 motivo isopreno e uma função C=C-C=O ou N=N; de modo muito preferido, referido composto organossilícico funcionalizado é de modo que reage com motivos isopreno de acordo com uma reação de cicloadição de tipo Diels-Alder [4+2] ou uma reação de n-síntese diferente de uma reação de n-síntese entre uma motivo isopreno e uma função C=C-C=O ou N=N.

15 O composto organossilícico funcionalizado (silano) empregado não possui de modo vantajoso uma ligação dupla etilênica ativada selecionada dentre as seguintes funções: ácido maleâmico, acrilamida, acrílico, isomaleimida, maleimida, ácido maleico, éster maleico, amida maleico, ácido fumárico, éster fumárico, ácido fumarâmico, éster fumarâmico, amida fumárica.  
20

O composto organossilícico funcionalizado utilizado não comporta de modo vantajoso uma ligação C=C-C=O.

Ele não comporta uma ligação N=N.

A invenção refere-se em seu segundo objeto para a utilização  
25 como agente de copulação carga inorgânica-elastômero, em uma composição de elastômero(s) compreendendo:

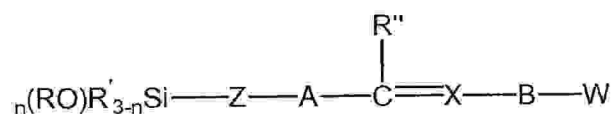
-pelo menos um elastômero isoprênico,

-pelo menos uma carga inorgânica a título de carga de reforço,

de pelo menos um composto organossilícico funcionalizado (silano),

caracterizada pelo fato de que referido composto corresponde a uma das fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) e (VII) dadas abaixo (em que C representa um átomo de carbono).

• Fórmula (I)



5 em que:

n é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3 (n aplica-se a (RO) e 3-n a R');

R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente, um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático (geralmente um radical alquila linear ou ramificado), notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila);

15 R' representa um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila);

20 Z representa um radical (divalente) selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, monocíclico ou policíclico saturado, insaturado e/ou aromático, contendo ou não portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O); um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente

selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; em geral, Z representa uma cadeia alquila, em particular, linear ou ramificada, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou alquilideno, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) ou uma porção aromática, notadamente em C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), por exemplo, fenila, antracênila, piridinila;

R" representa um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou, preferivelmente, um átomo de hidrogênio H;

X representa um radical selecionado dentre N, CH e CR";

A representa um radical alquila, em particular, linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila), eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O);

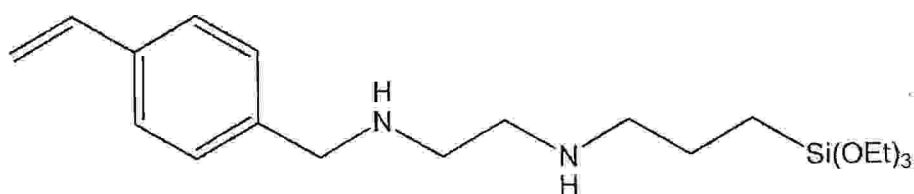
B representa um átomo de hidrogênio ou um radical alquila, em particular, linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila), eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), B sendo

preferivelmente idêntico a A;

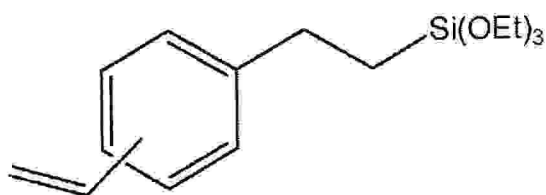
o radical-W é opcional (variante preferida) ou contém (em particular, consiste de) uma fórmula-Z-SiR'<sub>3-n</sub>(ou)<sub>n</sub>.

5 Como exemplos preferidos de compostos de fórmula (I) empregados de acordo com a invenção, pode-se citar os seguintes compostos de fórmula (Ia), (Ib), (Ic), (Id):

(Ia)



(Ib)

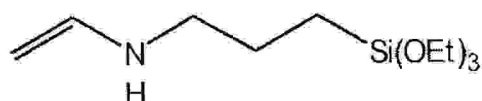


(Ic)

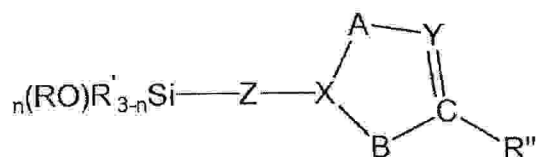


10

(Id)



Fórmula (II)



em que:

n é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3 (n aplica a (RO) e 3-n a

R');

R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente, um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático (geralmente um radical alquila linear ou ramificado), notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila);

R' representa um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila);

Z representa um radical (divalente) selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, monocíclico ou policíclico saturado, insaturado e/ou aromático, contendo ou não portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O); um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; em geral, Z representa uma cadeia alquila, em particular, linear ou ramificada, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou alquilideno, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) ou uma porção

aromática, notadamente em  $C_6-C_{18}$ , eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), por exemplo, fenila, antracênica, piridinila;

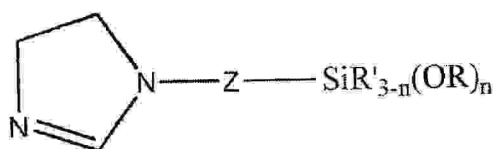
5  $R''$  representa um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em  $C_1-C_8$  (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou, preferivelmente, um átomo de hidrogênio H;

10 X representa um radical selecionado dentre N,  $N^+$ , CH e  $CR''$ , e a ligação X-B pode ser  $C=C$  ou  $N=C$ ;

Y representa um radical selecionado dentre N, CH e  $CR''$ ;

15 A e B, diferentes ou idênticos entre si, representam cada um radical alquila, em particular, linear ou ramificado, notadamente em  $C_1-C_8$  (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), um radical alquilenos, notadamente em  $C_1-C_8$ , ou  $C=O$ , A e B cada sendo diferente de  $C=O$  quando Y é C.

• Fórmula (III)



em que:

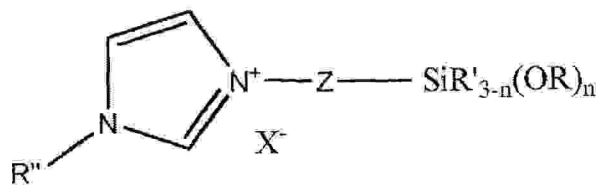
20  $n$  é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3 ( $n$  aplica a (RO) e  $3-n$  a  $R'$ );

25 R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente, um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático (geralmente um radical alquila linear ou ramificado), notadamente em  $C_1-C_8$  (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente  $C_1-C_8$  alquila,  $C_6-C_{18}$  arila);

R' representa um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila);

Z representa um radical (divalente) selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, monocíclico ou policíclico saturado, insaturado e/ou aromático, contendo ou não portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O); um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; em geral, Z representa uma cadeia alquila, em particular, linear ou ramificada, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou alquilideno, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) ou uma porção aromática, notadamente em C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), por exemplo, fenila, antracênica, piridinila.

Fórmula (IV)



em que:

n é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3 (n aplica a (RO) e 3-n a R');

R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente, um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático (geralmente um radical alquila linear ou ramificado), notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila);

R' representa um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila);

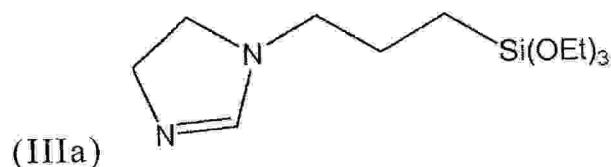
Z representa um radical (divalente) selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, monocíclico ou policíclico saturado, insaturado e/ou aromático, contendo ou não portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O); um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo

menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; em geral, Z representa uma cadeia alquila, em particular, linear ou ramificada, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou alquilideno, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) ou uma porção aromática, notadamente em C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), por exemplo, fenila, antracênica, piridinila;

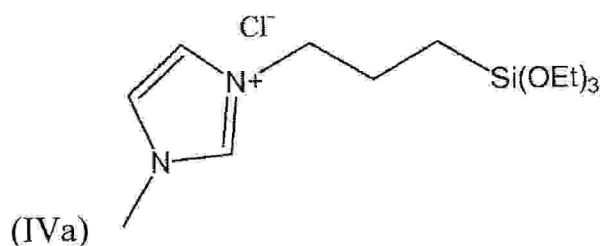
10 R'' representa um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um átomo de hidrogênio H;

X é um átomo de halogênio, em particular, Cl.

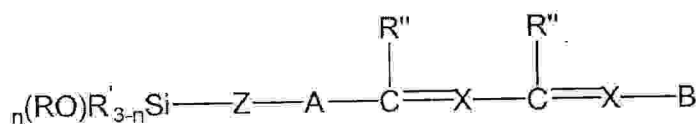
15 Como exemplos preferidos de compostos de fórmula (III) e (IV) empregados de acordo com a invenção, pode-se citar os seguintes compostos de fórmula (IIIa) e (IVa):



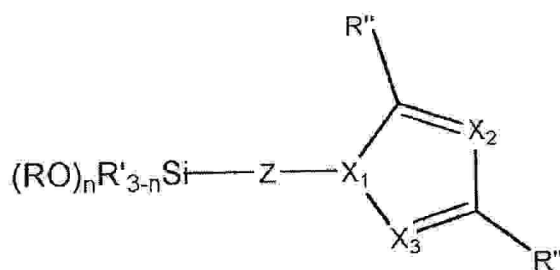
(N-(3-trietoxisililpropila)-4,5-dihidroimidazol)



Fórmula (V)



## Fórmula (VI)



Nas fórmulas (V) e (VI):

$n$  é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3 ( $n$  aplica a (RO) e  $3-n$  a  $R'$ );

5  $R$  representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente, um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático (geralmente um radical alquila linear ou ramificado), notadamente em  $C_1-C_8$  (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente  $C_1-C_8$  alquila,  $C_6-C_{18}$  arila);

10  $R'$  representa um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em  $C_1-C_8$  (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente  $C_1-C_8$  alquila,  $C_6-C_{18}$  arila);

15  $Z$  representa um radical (divalente) selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, monocíclico ou policíclico saturado, insaturado e/ou aromático, contendo ou não portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O); um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado  
20 ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente

selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; em geral, Z representa uma cadeia alquila, em particular, linear ou ramificada, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou alquilideno, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) ou uma porção aromática, notadamente em C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), por exemplo, fenila, antracênila, piridinila;

R", idênticos ou diferentes entre si, representam cada um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou, preferivelmente, um átomo de hidrogênio H;

X, idênticos ou diferentes entre si, representam cada um radical selecionado dentre N, CH e CR";

X<sub>1</sub> representa um radical selecionado dentre N, N<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, CH e CR", preferivelmente de N, CH e CR";

X<sub>2</sub> e X<sub>3</sub>, idênticos ou diferentes entre si, representam cada um radical selecionado dentre N, CH e CR';

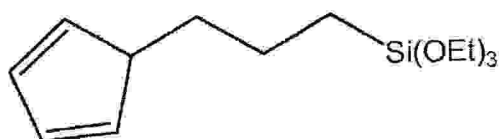
A representa um radical alquila, em particular, linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), um radical arila, notadamente em C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (por exemplo, fenila, o-cresila) ou C=O, preferivelmente A sendo diferente de C=O quando X representa C;

B representa um radical alquila, em particular, linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), um radical arila, notadamente em C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> (por exemplo, fenila, o-cresila) ou C=O, preferivelmente B sendo diferente de C=O quando X representa C.

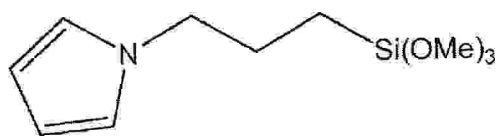
Fórmula (VI) inclui formas que são tautoméricas nas ligações duplas.

Como exemplos preferidos de compostos de fórmula (VI) empregados de acordo com a invenção, pode-se citar os seguintes compostos de fórmula (VIa), (VIb), (VIc):

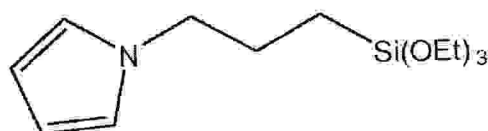
(VIa)



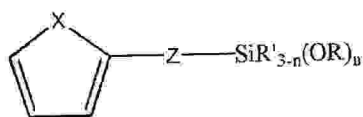
(VIb)



(VIc)



• Fórmula (VII)



15

em que:

n é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3 (n aplica a (RO) e 3-n a

R');

R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente,

um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático (geralmente um radical alquila linear ou ramificado), notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila);

5 R' representa um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou um radical  
10 alquilarila (notadamente C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> alquila, C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub> arila);

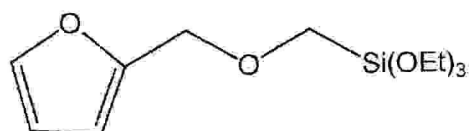
Z representa um radical (divalente) selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, monocíclico ou policíclico saturado, insaturado e/ou aromático, contendo ou não portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente  
15 N ou O); um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente  
20 selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; em  
25 geral, Z representa uma cadeia alquila, em particular, linear ou ramificada, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>12</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila), ou alquilideno, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O) ou uma porção aromática, notadamente em C<sub>6</sub>-C<sub>18</sub>, eventualmente portador de pelo menos

um heteroátomo (por exemplo, S, preferivelmente N ou O), por exemplo, fenila, antracênica, piridinila;

X representa um radical selecionado dentre O, N, NH, NR", CH e CR", R" sendo um radical alquila, em particular, linear, ramificado, cíclico ou aromático, geralmente um radical alquila linear ou ramificado, notadamente em C<sub>1</sub>-C<sub>8</sub> (por exemplo, metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila); preferivelmente X representa um átomo de oxigênio O.

Como um exemplo preferido de compostos de fórmula (VII) empregados de acordo com a invenção, pode-se citar o seguinte composto de fórmula (VIIa):

(VIIa)



Os compostos de fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) e (VII) utilizados de acordo com a invenção não possuem preferivelmente uma ligação C=C-C=O.

De modo vantajoso, os compostos de fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) e (VII) utilizados de acordo com a invenção não são compostos contendo enxofre.

Os compostos de fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) e (VII) são exemplos de compostos utilizáveis no primeiro objeto da invenção.

De modo muito preferido, o composto de fórmula (IIIa) ((N-(3-trietoxisililpropila)-4,5-dihidroimidazol) é empregado de acordo com a invenção.

Os compostos organossilícicos funcionalizados (silanos) empregados na invenção podem ser preparados por métodos conhecidos, comportando uma ou várias etapas de síntese, notadamente a partir de matérias-primas de **alcoxissilano** que já estão funcionalizados e estão amplamente comercialmente disponíveis, por exemplo,

cloroalquilalcoxissilano, aminoalquilalcoxissilano,  
aminoalquilaminoalquilalcoxissilano.

Por exemplo, para os silanos de fórmula (I) em que o radical A contém um (ou mais) heteroátomo(s), como N, as vias de acesso podem notadamente compreender uma reação de substituição nucleofílica em um derivado silano (em particular,  $\text{Si-Z-Cl} + \text{NH}_2\text{-(A)-CR}^n\text{=XBN}$ ), uma reação de substituição nucleofílica em um derivado olefínico (em particular,  $\text{Si-Z-NH}_2 + \text{Cl-(A)-CR}^n\text{=XBN}$ ) ou uma reação de hidrossililação ( $\text{Si-H} + \text{C=C-(Z)-A-C=XBN}$ ). Os compostos de fórmula (I) com uma função vinilbenzila (como o composto de fórmula Ia) pode ser preparada de aminoalquilalcoxissilano ou de aminoalquilaminoalquilalcoxissilano por reação com um composto do tipo cloreto de vinilbenzila (ou um derivado do mesmo).

Certos compostos de fórmula (III), notavelmente do tipo dihidroimidazol ( $\text{X=Y=N}$ ), como o silano de fórmula (IIIa), podem ser obtidos de aminoalquilaminoalquilalcoxissilano e de um derivado ortoformato (como um ortoformato de alquila). Os compostos de fórmula (IV), do tipo imidazolínio, podem ser preparados por substituição nucleofílica de imidazol em um haloalquilsilano ( $\text{Si-Z-Cl} + \text{imidazol}$ ).

A borracha natural (poli (cis-1,4-isopreno)) é um elastômero que, sob o efeito combinado de temperatura e cisalhamento mecânico durante e etapa de mistura na preparação da formulação de elastômero, conduz a um mecanismo radical de cisões dos motivos isoprenos constituindo a cadeia e assim a redução da viscosidade.

O requerente verificou, inesperadamente, que os agentes de copulação empregados de acordo com a invenção, em particular, os respondendo às fórmulas (I) a (IV), permitem, por um lado, não gerar reações radicais suplementares e/ou estabilizar os radicais formados durante a etapa de mistura, por outro lado, poder criar uma ligação covalente entre a carga

inorgânica, como sílica, e os motivos isopreno do elastômero.

De modo vantajoso, os agentes de copulação empregados na presente invenção são eficazes em termos de reatividade e são fáceis de utilizar industrialmente.

5 No presente exposto, entende-se por a "carga inorgânica" ou "carga inorgânica de reforço" uma carga inorgânica ou mineral, qualquer que seja a sua origem (natural ou de síntese), também chamado de carga branca ou carga clara, capaz de reforçar sozinha, sem outro meio que um agente de copulação, uma composição de elastômero(s) natural(ais) e/ou sintética(s).

10 O estado físico no qual se apresenta a carga inorgânica de reforço pode ser qualquer, isto é, referida carga pode ser, por exemplo, na forma de pó, granulado ou micropérolas.

Em geral, a carga inorgânica de reforço empregada na invenção é formada de sílica, alumina, hidróxido de alumínio, 15 aluminossilicato, dióxido de titânio, negro de fumo completamente ou parcialmente coberto com sílica e/ou alumina, ou uma mistura destas espécies, notadamente de sílica e alumina.

Preferivelmente, a carga inorgânica de reforço é formada de sílica.

20 A título de sílica suscetível de ser empregada na invenção contém notadamente todas as sílicas precipitadas ou pirogênicas, em particular, as tendo uma superfície específica BET menos do que ou igual a  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ .

25 De acordo com a variante preferida, uma sílica precipitada é utilizada, que pode ser convencional ou, de modo vantajoso, (altamente) dispersível.

Por sílica altamente dispersível entende-se, em particular, qualquer sílica tendo uma capacidade para desagregação e dispersão em uma matriz polimérica muito considerável, notadamente observável por

microscopia eletrônica ou óptica, sobre seções finas.

Pode-se, por exemplo, empregar uma sílica altamente dispersível apresentando uma superfície CTAB específica menos do que ou igual a  $450 \text{ m}^2/\text{g}$ , em particular, entre  $50$  e  $350 \text{ m}^2/\text{g}$ .

5           É possível utilizar uma sílica de acordo com um dos pedidos EP-A-0520862, WO-A-95/09127, WO-A-95/09128, WO-A-98/54090 e WO-A-03/016215.

10           Como exemplos não limitativos de sílicas dispersíveis, pode-se citar uma sílica Perkasil KS 430 da empresa Akzo, as sílicas BV3380 e Ultrasil 7000 da empresa Evonik, as sílicas Zeosil 1165 MP e 1115 MP, HRS 1200 MP e Zeosil Premium 200 MP da empresa Rhodia, uma sílica Hi-Sil 2000 da empresa PPG, uma sílica Zeopol 8745 da empresa Huber.

15           As sílicas precipitadas tratadas também são apropriadas, como por exemplo, as sílicas contendo alumínio descrito nos pedidos de patente EP-A-0735088, 0762992 e 0762993.

          A título mais particular, convém bem as sílicas precipitadas possuindo:

20           uma superfície específica CTAB entre  $60$  e  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ , em particular, entre  $70$  e  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , notadamente entre  $100$  e  $240 \text{ m}^2/\text{g}$ , por exemplo, entre  $110$  e  $190 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

          uma superfície específica BET entre  $60$  e  $300 \text{ m}^2/\text{g}$ , em particular, entre  $70$  e  $280 \text{ m}^2/\text{g}$ , notadamente entre  $100$  e  $250 \text{ m}^2/\text{g}$ , por exemplo, entre  $110$  e  $200 \text{ m}^2/\text{g}$ ,

25           eventualmente, uma tomada de óleo DOP inferior a  $300 \text{ ml}/100 \text{ g}$ , por exemplo, entre  $200$  e  $295 \text{ ml}/100 \text{ g}$ ,

          eventualmente, uma relação de superfície específica BET / superfície específica CTAB entre  $1,0$  e  $1,6$ .

          Por sílica, entende-se também misturas de sílicas diferentes.

          A superfície CTAB específica é a superfície externa, que pode

ser determinada de acordo com o método NF T 45007 (novembro de 1987). A superfície específica BET pode ser medida de acordo com o método de Brunauer-Emmett-Teller descrito em "The Journal of the American Chemical Society", vol. 60, página 309 (1938) e correspondente ao padrão NF T 45007 (novembro de 1987). A tomada de óleo DOP pode ser determinado de acordo com a norma ISO 787/5 usando ftalato de dioctila.

A título de alumina de reforço, é possível utilizar uma alumina dispersível tendo:

a superfície específica BET entre 30 e 400 m<sup>2</sup>/g, por exemplo, entre 60 e 250 m<sup>2</sup>/g,

um tamanho de partícula médio no máximo igual a 500 nm, por exemplo, no máximo igual a 200 nm, e

uma proporção elevada de funções reativas de superfície Al-OH,

como descrito no pedido de patente EP-A-0810258.

Como exemplos não limitativos de reforços aluminas, pode-se citar notadamente aluminas A125, CR125, D65CR da empresa Baikowski.

O composto organossilícico funcionalizado utilizado de acordo com a presente invenção como agente de copulação pode ser misturado previamente com uma carga inorgânica utilizado a título de carga de reforço, notadamente quando este é sílica precipitada, em particular, de dispersibilidade elevada. O referido composto organossilícico pode de fato ser enxertado previamente sobre a carga inorgânica de reforço que será assim "pré-copulada" antes de sua mistura com a composição de elastômero(s).

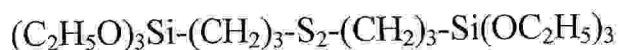
É possível utilizar todo ou parte do composto organossilícico funcionalizado utilizado de acordo com a invenção como agente de copulação na forma suportada (a colocação sobre o suporte sendo realizada previamente à sua utilização) em um sólido que é compatível com a estrutura química correspondente ao referido composto organossilícico funcionalizado, e

referido suporte sólido pode ser, por exemplo, negro de fumo.

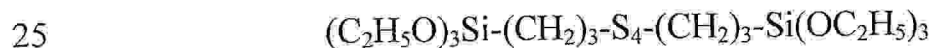
As composições elastoméricas em que os agentes de copulação descritos acima são utilizados de acordo com a invenção podem conter pelo menos um agente de recobrimento da carga inorgânica empregada a título de  
 5 carga de reforço. Este agente de recobrimento é capaz, em um modo conhecido, de melhorar a faculdade de realização das composições elastoméricas no estado cru. Tal agente de recobrimento pode consistir, por exemplo, de um alquilalcoxissilano (notadamente um alquiltrietoxissilano), um polioliol, um poliéter (em particular, um polietileno glicol), um poliéter-  
 10 amina, uma amina primária, secundária ou terciária (notadamente um trialcanolamina), um polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -di-hidroxiado ou um polidimetilsiloxano  $\alpha,\omega$ -diaminado,

As composições elastoméricas em que os agentes de copulação descritos acima são utilizados de acordo com a invenção podem compreender  
 15 pelo menos outro agente de copulação carga inorgânica (notadamente cargas brancas de reforço como sílica precipitada, em particular, altamente dispersível)-elastômero, preferivelmente um silano sulfurado ou polissulfurado.

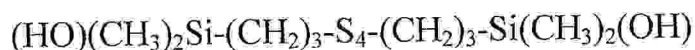
Pode-se citar, como exemplos de referido agente de copulação:  
 20 -dissulfeto de bis-trietoxissililpropil (abreviado para TESPDP) de fórmula:



-tetrassulfeto de bis-trietoxissililpropila (abreviado para  
 TESPT) de fórmula:

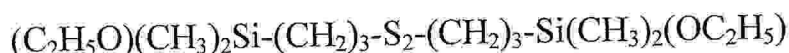


-tetrassulfeto de bis-monohidroxidimetilsililpropila de  
 fórmula:



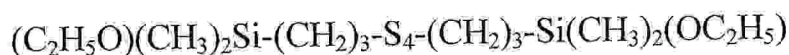
-dissulfeto de bis-monoetoxidimetilsililpropila (abreviado para

MESPD) de fórmula:



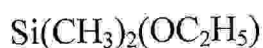
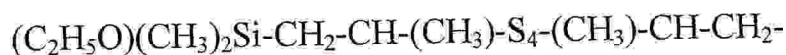
-tetrassulfeto de bis-monoetoxidimetilsililpropila (abreviado

para MESPT) de fórmula:



-tetrassulfeto de bis-monoetoxidimetilsililisopropila (abreviado

para MESiPrT) de fórmula:



10 Os silanos sulfurados ou polissulfurados podem ser preparados de acordo com diversos processos de síntese conhecidos, descritos em numerosos documentos, por exemplo: EP-A-0680997, EP-A-0945556, EP-A-1043357, WO-A-02/30939, WO-A-03/053983.

15 Os silanos sulfurados ou polissulfurados são comercialmente disponíveis: TESPĐ é, por exemplo, comercializado pela empresa Dow Corning sob a designação Z-6920, pela empresa Evonik sob a designação Si75, ou pela empresa Momentive sob a designação Silquest A1589; TESPT é, por exemplo, comercializado pela empresa Dow Corning sob a designação Z-6940, pela empresa Evonik sob a designação Si69 (ou X50S quando é  
20 suportado a 50% em peso em negro de fumo), ou pela empresa Momentive sob a designação Silquest A1289.

A composição de elastômero(s) empregada de acordo com a invenção geralmente compreende pelo menos um elastômero isoprênico (natural ou de síntese) selecionado dentre:

25 (1) poliisoprenos de síntese obtidos por homopolimerização de isopreno ou metil-2 butadieno-1,3;

(2) poliisoprenos de síntese obtidos por copolimerização de isopreno com um ou vários monômeros etilenicamente insaturados selecionados dentre:

(2.1) monômeros dienos conjugados, diferentes de isopreno, tendo de 4 a 22 átomos de carbono;

(2.2) monômeros vinila aromáticos tendo de 8 a 20 átomos de carbono;

5 (2.3) monômeros nitrilas vinílicos tendo de 3 a 12 átomos de carbono;

(2.4) monômeros de éster acrílico derivados de ácido acrílico ou ácido metacrílico com alcanóis tendo de 1 a 12 átomos de carbono;

10 (2.5) uma mistura de pelo menos dois dos monômeros acima citados (2.1) a (2.4); copolímeros de poliisopreno contendo entre 20 e 99% em peso de unidades isoprênicas e entre 80 e 1% em peso de unidades diênicas, vinila aromática, nitrilas vinílicas e/ou ésteres acrílicos, e consistindo, por exemplo, de poli (isopreno-butadieno), poli (isopreno-estireno) e poli (isopreno-butadieno-estireno);

15 (3) borracha natural;

(4) copolímeros obtidos por copolimerização de isobuteno e isopreno (borracha de butila), assim como, as versões halogenadas, em particular, cloradas ou bromadas, destes copolímeros;

20 (5) uma mistura de pelo menos dois dos elastômeros acima citados (1) a (4);

(6) uma mistura contendo mais do que 50% (preferivelmente menos do que 99,5%, e, por exemplo, entre 70 e 99%) em peso do elastômero acima citado (1) ou (3) e menos do que 50% (preferivelmente mais do que 0,5%, e, por exemplo, entre 1 e 30%) em peso de um ou vários elastômeros diênicos diferentes de isopreno.

25

Por elastômero diênico diferente de isoprênico entende-se, em um modo conhecido por si, notadamente : os homopolímeros obtidos por polimerização de um dos monômeros dienos conjugados acima definidos no ponto (2.1), por exemplo, polibutadieno e policloropreno; os copolímeros

obtidos por copolimerização de pelo menos dois dos dienos conjugados acima citados (2.1) entre eles ou por copolimerização de um ou vários dos dienos conjugados acima citados (2.1) com um ou vários dos monômeros insaturados acima citados (2.2), (2.3) e/ou (2.4), por exemplo, poli (butadieno-estireno) e poli (butadieno-acrilonitrila); os copolímeros ternários obtidos por copolimerização de etileno, de uma  $\alpha$ -olefina tendo de 3 a 6 átomos de carbono com um monômero dieno não conjugado tendo de 6 a 12 átomos de carbono, por exemplo, os elastômeros obtidos de etileno, propileno com um monômero dieno não conjugado do tipo acima citado como notadamente 1,4-hexadieno, etilideno-norborneno, dicitlopentadieno (elastômero EPDM).

A composição de elastômero(s) empregada de acordo com a invenção pode compreender pelo menos um elastômero isoprênico (por exemplo, borracha natural) e pelo menos um elastômero diênico diferente de isoprênico, a quantidade de elastômero isoprênico relativo a quantidade total de elastômero(s) sendo preferivelmente superior a 50% (geralmente menos do que 99,5%, e, por exemplo, entre 70 e 99%) em peso.

Preferivelmente, a composição de elastômero(s) compreende pelo menos um elastômero isoprênico selecionado dentre:

- (1) poliisoprenos de síntese homopolímeros;
- (2) poliisoprenos copoliméricos consistindo de poli (isopreno-butadieno), poli (isopreno-estireno) e poli (isopreno-butadieno-estireno);
- (3) borracha natural;
- (4) borracha de butila;
- (5) uma mistura de pelo menos dois dos elastômeros acima citados (1) a (4);

(6) uma mistura contendo mais do que 50% (preferivelmente menos do que 99,5%, e, por exemplo, entre 70 e 99%) em peso do elastômero acima citado (1) ou (3) e menos do que 50% (preferivelmente mais do que 0,5%, e, por exemplo, entre 1 e 30%) em peso de elastômero diênico diferente

de isoprênico consistindo de polibutadieno, policloropreno, poli (butadieno-estireno), poli (butadieno-acrilonitrila) ou um terpolímero (diene etileno-propileno monômero não conjugado).

A título mais preferencial, a composição de elastômero(s) compreende pelo menos um elastômero isoprênico selecionado dentre: (1) poliisoprenos de síntese homopolímeros; (3) borracha natural; (5) uma mistura do elastômero acima citado (1) e (3); (6) uma mistura contendo mais do que 50% (preferivelmente menos do que 99,5%, e, por exemplo, entre 70 e 99%) em peso do elastômero acima citado (1) ou (3) e menos do que 50% (preferivelmente mais do que 0,5%, e, por exemplo, entre 1 e 30%) em peso de elastômero diênico diferente de isoprênico consistindo de polibutadieno e poli (butadieno-estireno).

De acordo com uma variante muito preferida da invenção, a composição de elastômero(s) compreende, a título de elastômero isoprênico, pelo menos borracha natural, ou apenas borracha natural.

Em geral, a composição de elastômero(s) empregada de acordo com a invenção ainda compreende alguns ou todos dos outros constituintes e aditivos auxiliares comumente empregados no campo de composições elastoméricas.

Assim, geralmente, ela compreende pelo menos um composto selecionado dentre agentes de vulcanização (por exemplo, enxofre ou um doador de enxofre (como um derivado de tiuram)), aceleradores de vulcanização (por exemplo, um derivado de guanidina ou um derivado de tiazóis), ativadores de vulcanização (por exemplo, óxido de zinco, ácido estearico e estearato de zinco), negro de fumo, agentes de proteção (notadamente antioxidantes e/ou antiozonizantes, por exemplo, N-fenil-N'-(dimetil-1,3-butila)-p-fenilenodiamina, agentes de plastificação.

A utilização de acordo com a invenção dos compostos organossilícicos funcionalizado descritos no exposto precedente, notadamente

os respondendo a uma das fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) e (VII), pode ser feita mais particularmente de acordo com a invenção em solas de calçados, revestimentos de piso, barreiras aos gases, materiais à prova de fogo, roletes de teleféricos, vedações de aparelhos eletrodomésticos, vedações de tubos para líquidos ou gases, vedações de sistemas de frenagem, luvas, cabos, correias de transmissão ou, preferivelmente, pneumáticos, de modo vantajoso em pneumáticos para veículos de carga pesada.

A composição de elastômero(s) obtida de acordo com o utilização de acordo com a invenção contém uma quantidade eficaz de pelo menos um composto organossilícico funcionalizado descrito acima.

Mais particularmente, as composições elastoméricas da invenção podem compreender (partes em peso), por 100 partes de elastômero isoprênico(s):

10 a 200 partes, em particular, 20 a 150 partes, notadamente 30 a 110 partes, por exemplo, 30 a 75 partes, de carga inorgânica de reforço;

1 a 20 partes, em particular, 2 a 20 partes, notadamente 2 a 12 partes, por exemplo, 2 a 10 partes, de composto(s) organossilícico(s) funcionalizado(s) no exposto precedente utilizado(s) de acordo com a invenção como agente(s) de copulação(s).

Preferivelmente, a quantidade de agente(s) de copulação(s), selecionada notadamente nas faixas acima citadas, é determinada de modo que ela geralmente representa 1 a 20%, em particular, 2 a 15%, por exemplo, 4 a 12%, em peso relativo ao peso da carga inorgânica de reforço.

Em geral, as quantidades totais dos agentes de copulação (+ agente de recobrimento opcional) são idênticas às acima citadas quando usando, além do agente de copulação utilizado de acordo com a invenção, outro agente de copulação (notadamente sulfurado ou polissulfurado) e/ou um agente de recobrimento.

A presente invenção tem, por terceiro objeto, as composições

elastoméricas descritas acima, e assim compreendendo:

- pelo menos um elastômero isoprênico,
- pelo menos uma carga inorgânica de reforço,
- pelo menos um composto organossilícico funcionalizado

5 utilizado como agente de copulação carga inorgânica-elastômero de acordo com o primeiro ou o segundo objeto da invenção.

Tudo o que foi descrito acima no contexto de utilização de acordo com o primeiro objeto e o segundo objeto da invenção aplica-se a estas composições elastoméricas.

10 As composições elastoméricas de acordo com a invenção podem ser preparadas de acordo com qualquer modo convencional em duas fases. Uma primeira fase (dita não produtiva) é uma fase de trabalho termomecânico em temperatura elevada. Ela é seguida por uma segunda fase de trabalho mecânico (dita produtiva) em temperaturas geralmente inferiores a 110°C em que o sistema de vulcanização é introduzido.

A invenção, considerada em seu terceiro objeto, refere-se às composições elastoméricas tanto no estado cru (isto é, antes da cura) como no estado curado (isto é, depois da reticulação ou vulcanização).

20 As composições elastoméricas de acordo com a invenção podem ser utilizadas para a fabricação de artigos acabados ou semi-acabados compreendendo as referidas composições.

A presente invenção tem, assim, como quarto objeto, artigos compreendendo pelo menos uma composição de elastômero(s) como definido acima, referidos artigos consistindo de solas de calçados, revestimentos de  
25 piso, barreiras aos gases, materiais à prova de fogo, roletes de teleféricos, vedações de aparelhos eletrodomésticos, vedações de tubos para líquidos ou gases, vedações de sistemas de frenagem, mangueiras, luvas de cabos, cabos, suportes de motor, correias transportadoras, correias de transmissão, ou, preferivelmente, pneumáticos, de modo vantajoso pneumáticos para veículos

de carga pesada.

Os seguintes exemplos ilustram a invenção, mas sem limitar o seu escopo.

### EXEMPLOS

5 Exemplos 1-5 ilustram a preparação de compostos organossilícicos funcionalizados (silanos) de acordo com os utilizados na presente invenção.

#### EXEMPLO 1

Trietóxi (4-vinilfenetila) silano

10 (de acordo com a fórmula (I))

A uma suspensão de sais de paládio  $\text{PdCl}_2(\text{PPh}_3)_2$  (0,6 g, 0,7 mmol) em 1,4-divinilbenzeno (39 g, 0,3 mol) são adicionados 36,1 g de triclorossilano ( $\text{HSiCl}_3$ , 0,27 mol) em 1 hora a  $+40^\circ\text{C}$ . Esta suspensão é mantida a  $40-45^\circ\text{C}$  até consumo completo dos reagentes (3 horas). 100 mL de ciclo-hexano e 127 g de diisopropiletilamina (0,98 mol) são adicionados a  $+20^\circ\text{C}$  para este bruto de reação. Etanol anidro (49,7 g, 1,08 mol) é então adicionado lentamente a esta massa de reação. A temperatura de reação é mantida a  $+20^\circ\text{C}$  durante 4 horas. O excesso de etanol é evaporado sob vácuo e os sais são filtrados. 50 ml de água são adicionados a esta solução orgânica. 15 As fases são separadas, a fase orgânica é secada sobre sulfato de magnésio e o solvente é evaporado sob vácuo. O produto desejado (44,1 g) é então isolado. 20

#### EXEMPLO 2

3-(N-estirilmetil-2-aminoetilamino) propiltrióxissilano

(de acordo com a fórmula (I))

25 A uma solução de N-(2-aminoetila)-3-aminopropiltrióxissilano (26,4 g, 0,1 mol) em metanol (40 g) são adicionados com agitação 14 g (0,1 mol) de cloreto de 4-vinilbenzílico a  $+20^\circ\text{C}$  sob atmosfera de nitrogênio. A temperatura da mistura é levada a refluxo e mantida até o consumo completo dos reagentes (3 horas). Depois a

temperatura da mistura de reação é retornada a +20°C, o metanol é evaporado e o resíduo é tomado em 50 mL de tolueno. Os sais são filtrados. 15 g de carbonato de potássio são adicionados no filtrado para neutralizar o cloridrato de amônio residual. Após agitação a +20°C durante 1 hora, os sais são  
5 filtrados e o solvente é evaporado sob vácuo. 26,4 g do produto desejado são então isolados.

#### EXEMPLO 3

N-(3-trietoxisililpropila)-4,5-dihidroimidazol

(de acordo com a fórmula (IIIa))

10 53,2 g de ortoformato de etila (0,36 mol) é adicionado a +20°C a 80 g de N-(2-aminoetila)-3-aminopropiltrióxissilano (0,3 mol). A temperatura da mistura é levada até refluxo até a formação de etanol não ser mais observada. A mistura de reação é então destilada sob vácuo parcial (2-5 mbar) e o produto desejado (69,1 g) é recuperado (temperatura: 130-135°C).

#### EXEMPLO 4

1-(3-(trietoxisilila) propila)-1H-pirrol

(de acordo com a fórmula (VIc))

A uma solução de pirrol (20 g, 0,3 mol) em THF (200 ml) resfriada a -10°C é adicionada em uma hora uma solução de butil-lítio (1,6 M  
20 em hexano, 187 mL, 0,3 mol). Esta solução é mantida a 0°C durante 1 hora. 72,3 g de 3-cloropropiltrióxissilano (0,3 mol) é adicionado à esta solução, então a temperatura da mistura de reação é levada a +65°C durante 8 horas. Depois da temperatura da mistura de reação ter retornado a 20°C, o THF é evaporado sob vácuo. O produto bruto é tomado em ciclo-hexano (150 mL),  
25 os sais de cloreto de lítio são filtrados e a solução aquosa é lavada com 50 mL de água destilada. A fase orgânica é secada sobre sulfato de magnésio e o solvente é evaporado sob vácuo. O produto desejado (57,8 g) é então recuperado.

#### EXEMPLO 5

(3-ciclopentadienilpropila) trietoxissilano  
(de acordo com a fórmula (VIa))

Um ciclopentadieno recentemente despolimerizado (120 mL, 1,44 mol) em THF anidro (150 mL) são adicionados em frações com agitação e a -10°C, 55 g (1,8 mol) de hidreto de sódio (NaH) sob atmosfera de nitrogênio. Após manter a temperatura da mistura de reação a -10°C durante 2 horas, o excesso de NaH é decantado e a solução de ciclopentadieneto de sódio é transferida em 2 horas em uma solução de trietoxicloropropilsilano (313,1 g, 1,3 mol) em THF (500 mL). A temperatura da mistura de reação não deve exceder +30°C. Depois os reagentes foram consumidos (temperatura da mistura de reação: +20°C), o cloreto de sódio é filtrado, o THF é evaporado sob vácuo e a mistura de reação bruta é destilada sob vácuo (pressão: 500 mbar). O produto desejado (186,2 g) é isolado (temperatura: +50-60°C).

#### EXEMPLO 6

Este exemplo ilustra a utilização e o comportamento como agente de copulação (carga inorgânica-elastômero (borracha natural)) do composto organossilícico funcionalizado N-(3-trietoxissililpropila)-4,5-dihidroimidazol (composto de fórmula (IIIa), utilização de acordo com a invenção).

#### 20 Constituição das composições elastoméricas

Em um misturador interno do tipo Brabender, preparam-se as composições de elastômero cuja constituição, expressa em partes em peso por 100 partes de elastômeros (phe), são mostradas na tabela I abaixo.

Tabela I: Formulações utilizadas para as misturas

Composições	Referência R	Composição I
NR(1)	100	100
Sílica (2)	50	50
Silano 1 (3)	4,0	-
Silano 2 (4)	-	4,1
ZnO-80%	5	5
Ácido esteárico	2	2
Antioxidante (5)	1,5	1,5
Antioxidante (6)	1,0	1,0
CBS-80% (7)	3,13	3,13
Enxofre-80%	1,88	1,88

(1) Borracha natural SMR-CV60 (fornecido pela empresa Safic-Alcan)

(2) Sílica Z1165MP da empresa Rhodia

5 (3) TESPT (A-1289 da empresa OSi-Witco).

(4) N-(3-trietoxisililpropila)-4,5-dihidroimidazol

(5) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-para-fenilenodiamina (Santoflex 6-PPD da empresa Flexsys)

10 (6) 2,2,4-trimetil-1H-quinolina (Permanax TQ da empresa Flexsys)

(7) N-ciclo-hexil-2-benzotiazil-sulfenamida (Rhenogran CBS-80 da empresa Bayer).

Os silanos são utilizados como os agentes de copulação em uma taxa isomolar de silício, isto é, o mesmo número de moles de funções "N" é utilizado (aqui "N" =  $\text{Si}(\text{OC}_2\text{H}_5)_3$ ) que são reativos frente à sílica e seus grupos hidroxila de superfície.

#### Processo de preparação das composições elastoméricas

O processo de preparação das composições é realizado em dois estágios sucessivos de preparação. Uma primeira fase consiste de um fase de trabalho termomecânico em temperatura elevada. Ela é seguida por uma segunda fase de trabalho mecânico em temperaturas abaixo de 110°C; esta fase permite a introdução do sistema de vulcanização.

A primeira fase é realizada em um misturador interno do tipo

Brabender (capacidade de 70 mL). O coeficiente de enchimento é de 0,75. A temperatura inicial e a velocidade dos rotores são fixadas em cada vez de modo a atingir temperaturas de caída da mistura próximas de 130-180°C.

5 Ela permite incorporar o elastômero (borracha natural), então a carga inorgânica de reforço consistindo de uma sílica (introdução fracionária) com alguns ou todos do silano(s), então os vários ativadores de vulcanização (ácido esteárico, óxido de zinco) e o agente de proteção (6-PPD). A duração de cada fase está entre 3 e 10 minutos.

10 Depois a mistura foi resfriada (temperatura abaixo de 100°C), o sistema de vulcanização (enxofre e acelerador CBS) pode ser introduzido na segunda fase. Isto é realizado em um misturador com cilindros, pré-aquecido a 50°C. A duração deste estágio está entre 2 e 6 minutos.

15 Cada mistura final é então calandrada na forma de placas com uma espessura de 2-3 mm.

Sobre estas misturas obtidas ditas cruas, uma avaliação de suas propriedades reológicas permite otimizar o tempo e a temperatura de vulcanização.

20 Então, as propriedades mecânicas e dinâmicas das misturas vulcanizadas em condições ótimas são medidas.

#### Propriedades reológicas

25 As medições são realizadas em composições no estado cru. Tabela II mostra os resultados relativos ao teste de reologia, que é conduzido a 150°C por meio de um reômetro um MDR Monsanto MDR 2000 E, de acordo com a norma DIN 53529.

De acordo com este teste, a composição a ser testada é colocada na câmara de teste regulada em uma temperatura de 150°C durante 30 minutos, e mede-se o torque resistente, oposto por uma composição, a uma oscilação de amplitude baixa (0,5°) de um rotor bicônico incluído na câmara

de teste, a composição enchendo completamente câmara considerada.

A partir da curva da variação de torque como uma função do tempo, determina-se:

- 5 -torque mínimo ( $S'_{min}$ );
- torque máximo ( $S'_{max}$ );
- delta-torque ( $\Delta S' = S'_{max} - S'_{min}$ );
- tempo T98 necessário para obter um estado de vulcanização correspondente a 98% de vulcanização completa (este tempo é tomado como vulcanização ótima);
- 10 -tempo de chamuscamento TS2 correspondente ao tempo necessário para ter um aumento de 2 pontos acima o torque mínimo em uma temperatura considerada (150°C) e refletindo o tempo durante o qual é possível realizar as misturas cruas nesta temperatura sem ter iniciação da vulcanização (a mistura endurece a partir de TS2).

15 Os resultados obtidos são dados na tabela II.

Tabela II

Composições	Referência R	Composição I
S'min (dN.m)	1,32	2,28
S'max (dN.m)	15,5	17,43
Delta torque (dN.m)	14,18	15,15
TS2 (min)	10,68	6,06
T98 (min)	18,89	13,3

Propriedades mecânicas dos vulcanizados

As medições são realizadas em composições com vulcanização ótima (T98) durante uma temperatura de 150°C.

- 20 Os testes de tração uniaxial são realizados de acordo com a norma NF T 46-002 com corpos de teste do tipo H2 em uma velocidade de 500 mm/min em um aparelho Instron 5564. Os módulos  $x\%$  correspondem à tensão medida a  $x\%$  de deformação em tensão. É possível determinar um índice de reforço (R.I.), que é igual à relação entre o módulo a 300% de
- 25 deformação e o módulo a 100% de deformação.

A medição da dureza Shore A dos vulcanizados é realizada de

acordo com a norma ASTM D 2240. O valor dado é medido a 15 segundos.

As propriedades medidas são resumidas na tabela III.

Tabela III

Composições	Referência R	Composição I
Módulo 10% (Mpa)	0,87	0,83
Módulo 100% (Mpa)	3,2	2,98
Módulo 300% (Mpa)	14,36	17,22
Resistência à ruptura (Mpa)	28,7	30,3
R.I.	4,49	5,78
Dureza Shore A (pontos)	59	58

#### Propriedades dinâmicas dos vulcanizados

5 As propriedades dinâmicas são medidas em um viscoanalizador (Metravib VA3000), de acordo com a norma ASTM D5992.

Os valores de fator de perda ( $\tan \delta$ ) e de módulo complexo em compressão dinâmica ( $E^*$ ) são registrados em amostras vulcanizadas (corpo de teste cilíndrico de seção  $95 \text{ mm}^2$  e altura 14 mm). A amostra é submetida no início a uma pré-deformação de 10%, então a uma deformação sinusoidal em compressão alternada de +/-2%. As medições são realizadas a  $60^\circ\text{C}$  e em uma frequência de 10 Hz.

10 Os resultados, apresentados na tabela IV, são o módulo complexo em compressão ( $E^*$ - $60^\circ\text{C}$ -10 Hz) e o fator de perda ( $\tan \delta$ - $60^\circ\text{C}$ -10 Hz).

Os valores do fator de perda ( $\tan \delta$ ) e amplitude de módulo elástico em cisalhamento dinâmico ( $\Delta G'$ ) são registrados em amostras vulcanizadas (corpo de teste paralelepípedo de seção  $8 \text{ mm}^2$  e altura 7 mm). A amostra é submetida à deformação sinusoidal em duplo cisalhamento alternado a uma temperatura de  $40^\circ\text{C}$  e em uma frequência de 10 Hz. O processo de varredura em amplitude de deformações é realizado de acordo com um ciclo ida-volta, indo de 0,1 a 100%, depois retorno de 100 a 0,1%.

20 Os resultados, apresentados na tabela IV, são provenientes da varredura em amplitude de deformação em retorno e referem-se ao valor

máximo do fator de perda ( $\tan \delta$  max retorno-40°C-10 Hz) assim como, a amplitude do módulo elástico ( $\Delta G'$ -40°C-10 Hz) entre os valores a 0,1% e 50% de deformação (efeito Payne).

Tabela IV

Composições	Referência R	Composição I
$E^*$ -60°C-10Hz (MPa)	6,70	5,99
Tan $\delta$ -60°C-10Hz	0,073	0,053
Tan $\delta$ max retorno-40°C-10Hz	0,117	0,116
$\Delta G'$ -40°C-10 Hz (MPa)	1,41	1,66

- 5                      Constata-se a partir da leitura dos resultados nas tabelas II a IV, que a composição da invenção (composição I) apresenta um compromisso muito bom de propriedades, notadamente um melhor compromisso para reforço às grandes deformações / propriedades finais em tração / propriedades histeréticas a 60°C em relação à composição de referência (referência R).

## REIVINDICAÇÕES

1. Utilização de pelo menos um composto organossilício funcionalizado, caracterizada pelo fato de que é como agente de copulação carga inorgânica-elastômero, em uma composição de elastômero(s) compreendendo:

- pelo menos um elastômero isoprênico,
- pelo menos uma carga inorgânica a título de carga de reforço, referido composto é selecionado dentre o composto organossilício funcionalizado comportando pelo menos uma ligação dupla  $C=C$  ou  $C=N$  e reagindo com os motivos isopreno de acordo com uma reação do tipo eletrociclicização.

2. Utilização, notadamente de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que é como agente de copulação carga inorgânica-elastômero, em uma composição de elastômero(s) compreendendo:

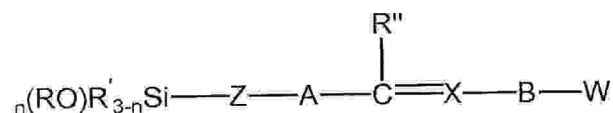
- pelo menos um elastômero isoprênico,
- pelo menos uma carga inorgânica a título de carga de reforço, de pelo menos um composto organossilício funcionalizado, em que referido composto organossilício funcionalizado é selecionado dentre o composto organossilício funcionalizado comportando pelo menos uma ligação dupla  $C=C$  ou  $C=N$  e reagindo com os motivos isopreno de acordo com uma reação de cicloadição do tipo [2+1], [2+2], [3+2] ou Diels-Alder [4+2] ou uma reação de n-síntese diferente de uma reação de n-síntese entre uma motivo isopreno e uma função  $C=C-C=O$  ou  $N=N$ .

3. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 e 2, caracterizada pelo fato de que referido composto organossilício funcionalizado não comporta nenhuma das seguintes ligações:  $C=C-C=O$  e  $N=N$ .

4. Utilização de pelo menos um composto organossilício funcionalizado caracterizada pelo fato de que é como agente de copulação

carga inorgânica-elastômero, em uma composição de elastômero(s) compreendendo:

- pelo menos um elastômero isoprênico,
  - pelo menos uma carga inorgânica a título de carga de reforço,
- 5 em que referido composto responde a uma das seguintes fórmulas (I), (II), (III), (IV), (V), (VI) e (VII):



fórmula (I) em que:

- $n$  é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3;
- R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente,
- 10 um radical alquila ou um radical alquilarila;
- R' representa um radical alquila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo, ou um radical alquilarila;
- Z representa um radical selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado, insaturado, e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou
- 15 não de pelo menos um heteroátomo; um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de
- 20 oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, o referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo e um grupo
- 25 apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado;
- R'' representa um radical alquila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo, ou, preferivelmente, um átomo de hidrogênio H;

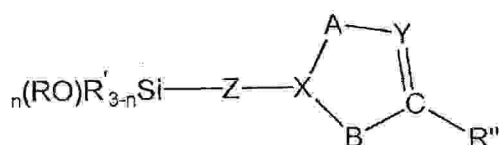
X representa um radical selecionado dentre N, CH e CR";

A representa um radical alquila ou alquilarila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo;

5 B representa um átomo de hidrogênio ou um radical alquila ou alquilarila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo, B sendo preferivelmente idêntico a A;

o radical-W é opcional ou contém a fórmula-Z-SiR'<sub>3-n</sub>(ou)<sub>n</sub>;

(II)



fórmula (II) em que

10 n é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3;

R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente, um radical alquila ou um radical alquilarila;

R' representa um radical alquila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo, ou um radical alquilarila;

15 Z representa um radical selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado, insaturado, e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo; um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como

20 definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico,

25 saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo e um grupo apresentando uma parte

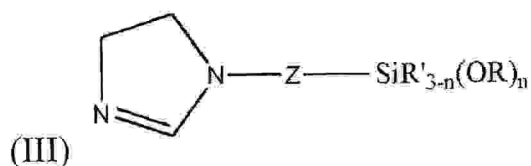
hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado;

R" representa um radical alquila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo, ou, preferivelmente, um átomo de hidrogênio H;

X representa um radical selecionado dentre N, N<sup>+</sup>, CH e CR",  
5 e a ligação X-B pode ser C=C ou N=C;

Y representa um radical selecionado dentre N, CH e CR";

A e B, diferentes ou idênticos entre si, representam cada um radical alquila, um radical alquilenos ou C=O, A e B cada sendo diferente de C=O quando Y=C;



10 em que:

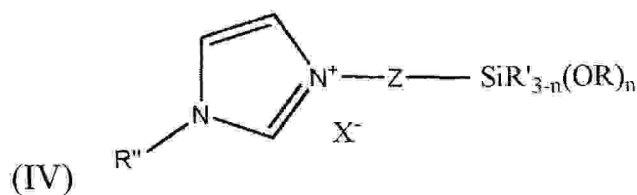
n é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3;

R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente, um radical alquila ou um radical alquilarila;

R' representa um radical alquila, eventualmente portador de  
15 pelo menos um heteroátomo, ou um radical alquilarila;

Z representa um radical selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado, insaturado, e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo; um grupo apresentando uma parte  
20 hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um  
25 grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou

não de pelo menos um heteroátomo e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado;



em que:

n é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3;

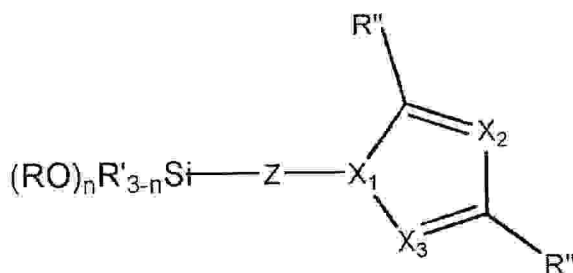
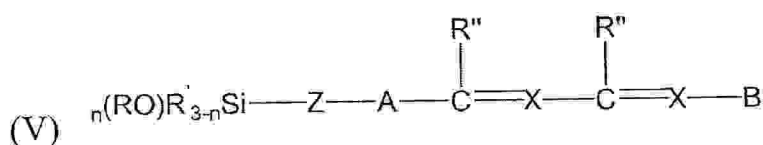
5 R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente, um radical alquila ou um radical alquilarila;

R' representa um radical alquila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo, ou um radical alquilarila;

Z representa um radical selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado, insaturado, e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo; um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado;

R'' representa um radical alquila ou um átomo de hidrogênio H;

X é um átomo de halogênio, em particular, Cl.



(VI)

fórmulas (V) e (VI) em que:

$n$  é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3;

$\text{R}$  representa um átomo de hidrogênio  $\text{H}$ , ou, preferivelmente, um radical alquila ou um radical alquilarila;

5  $\text{R}'$  representa um radical alquila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo, ou um radical alquilarila;

$\text{Z}$  representa um radical selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado, insaturado, e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo; um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo

10 um grupo monovalente selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado;

20  $\text{R}''$ , idênticos ou diferentes entre si, representam cada um radical alquila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo, ou,

preferivelmente, um átomo de hidrogênio H;

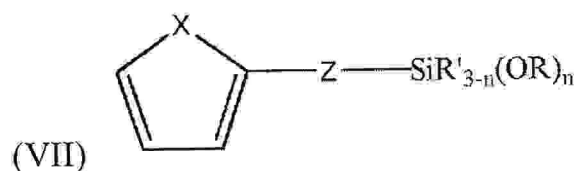
$X_1$ , idênticos ou diferentes entre si, representam cada um radical selecionado dentre N, CH e CR";

5  $X_2$  representa um radical selecionado dentre N, N<sup>+</sup>, S<sup>+</sup>, CH e CR", preferivelmente de N, CH e CR";

$X_3$  e  $X_4$ , idênticos ou diferentes entre si, representam cada um radical selecionado dentre N, CH e CR';

A representa um radical alquila, um radical arila ou C=O, preferivelmente A sendo diferente de C=O quando X representa C;

10 B representa um radical alquila, um radical arila ou C=O, preferivelmente B sendo diferente de C=O quando X representa C;



em que:

n é um número inteiro igual a 1, 2 ou 3;

15 R representa um átomo de hidrogênio H, ou, preferivelmente, um radical alquila ou um radical alquilarila;

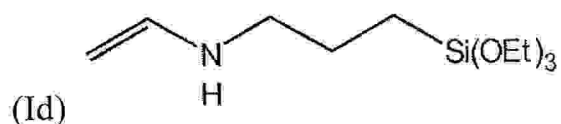
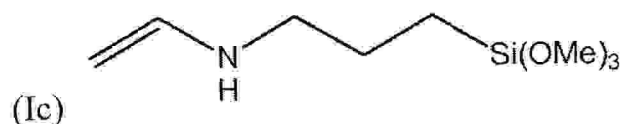
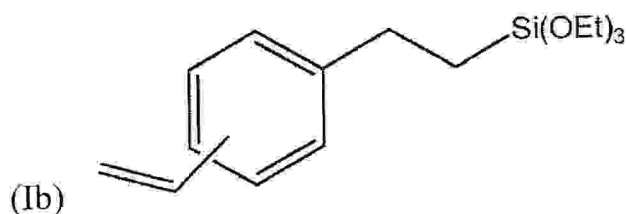
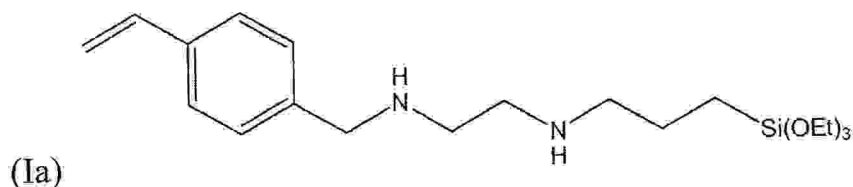
R' representa um radical alquila, eventualmente portador de pelo menos um heteroátomo, ou um radical alquilarila;

20 Z representa um radical selecionado dentre: um grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado; um grupo carbocíclico, saturado, insaturado, e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo; um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado e uma parte carbocíclica como  
25 definido acima; o referido radical eventualmente sendo substituído ou interrompido por um átomo de enxofre e/ou, preferivelmente, um átomo de oxigênio e/ou um átomo de nitrogênio, referido átomo de nitrogênio contendo um grupo monovalente selecionado dentre um átomo de hidrogênio, um

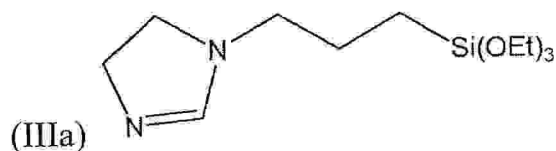
grupo hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado, um grupo carbocíclico, saturado ou insaturado e/ou aromático, monocíclico ou policíclico portador ou não de pelo menos um heteroátomo e um grupo apresentando uma parte hidrocarboneto alifático saturado ou insaturado;

5 X representa um radical selecionado dentre O, N, NH, NR", CH e CR", R" sendo um radical alquila, preferivelmente X sendo um átomo de oxigênio O.

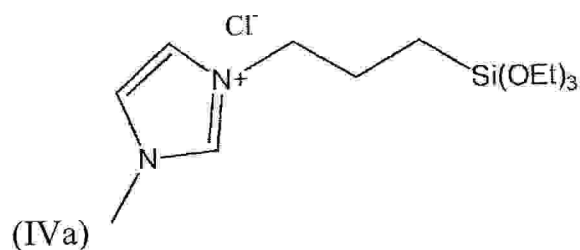
10 5. Utilização de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o composto organossilícico funcionalizado responde a uma das seguintes fórmulas (Ia), (Ib), (Ic) e (Id):



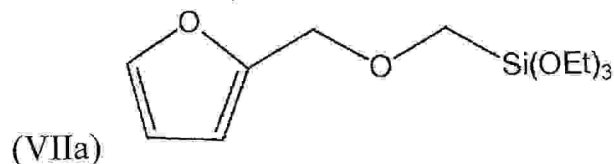
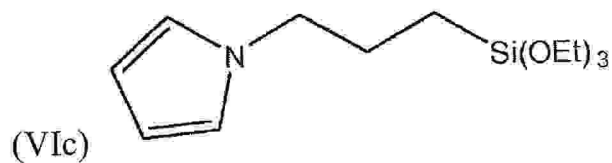
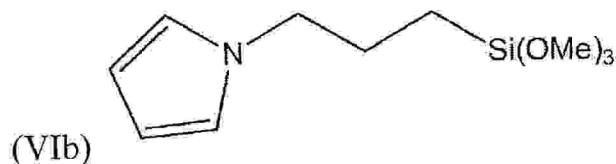
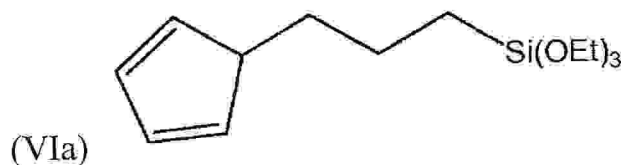
6. Utilização de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o composto organossilícico funcionalizado responde a uma das seguintes fórmulas (IIIa) e (IVa):



(N-(3-trietoxisililpropila)-4,5-dihidroimidazol)



7. Utilização de acordo com a reivindicação 4, caracterizada pelo fato de que o composto organossilícico funcionalizado responde a uma das seguintes fórmulas (VIa), (VIb), (VIc) e (VIIa):



8. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 7, caracterizada pelo fato de que a carga inorgânica empregada a título de carga de reforço é sílica, em particular, sílica precipitada.

9. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 8, caracterizada pelo fato de que referido composto organossilícico funcionalizado é misturado previamente com uma carga inorgânica empregada a título de carga de reforço.

10. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que a composição de elastômero(s) ainda compreende pelo menos um agente de recobrimento da carga inorgânica

empregada a título de carga de reforço.

11. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que a composição de elastômero(s) ainda compreende pelo menos outro agente de copulação carga inorgânica-elastômero, preferivelmente um silano sulfurado ou polissulfurado.

12. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 11, caracterizada pelo fato de que referida composição de elastômero(s) compreende pelo menos um elastômero isoprênico e pelo menos um elastômero diênico diferente de isoprênico, a quantidade de elastômero isoprênico relativa à quantidade total de elastômero(s) sendo preferivelmente superior a 50% em peso.

13. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 12, caracterizada pelo fato de que referida composição de elastômero(s) compreende pelo menos um elastômero isoprênico selecionado dentre:

(1) poliisoprenos de síntese obtidos por homopolimerização de isopreno ou metil-2 butadieno-1,3;

(2) poliisoprenos de síntese obtidos por copolimerização de isopreno com um ou vários monômeros etilenicamente insaturados selecionados dentre:

(2.1) monômeros dienos conjugados, diferentes de isopreno, tendo de 4 a 22 átomos de carbono, por exemplo, butadieno-1,3, dimetil-2,3-butadieno-1,3, cloro-2-butadieno-1,3 (ou cloropreno), fenil-1-butadieno-1,3, pentadieno-1,3, hexadieno-2,4;

(2.2) monômeros vinila aromáticos tendo de 8 a 20 átomos de carbono, por exemplo, estireno, orto, meta-ou parametilestireno, a mistura comercial de "vinil-tolueno", para-terc-butilestireno, metoxiestirenos, cloroestirenos, vinilmesitileno, divinilbenzeno, vinilnaftaleno;

(2.3) monômeros nitrilas vinílicas tendo de 3 a 12 átomos de carbono, por exemplo, acrilonitrila, metacrilonitrila;

(2.4) monômeros de ésteres acrílicos derivados de ácido acrílico ou ácido metacrílico com alcanóis tendo de 1 a 12 átomos de carbono, por exemplo, acrilato de metila, acrilato de etila, acrilato de propila, acrilato de n-butila, acrilato de isobutila, acrilato de etil-2-hexila, metacrilato de metila, metacrilato de etila, metacrilato de n-butila, metacrilato de isobutila;

(2.5) uma mistura de pelo menos dois dos monômeros acima citados (2.1) a (2.4); poliisopreno copolímeros contendo entre 20 e 99% em peso de unidades isoprênicas e entre 80 e 1% em peso de unidades diênicas, vinilas aromáticas, nitrilas vinílicas e/ou ésteres acrílicos, e consistindo, por exemplo, de poli (isopreno-butadieno), poli (isopreno-estireno) e poli (isopreno-butadieno-estireno);

(3) borracha natural;

(4) copolímeros obtidos por copolimerização de isobuteno e isopreno, assim como, versões halogenadas destes copolímeros;

(5) uma mistura de pelo menos dois dos elastômeros acima citados (1) a (4);

(6) uma mistura contendo mais do que 50% em peso do elastômero acima citado (1) ou (3) e menos do que 50% em peso de um ou vários elastômeros diênicos diferentes de isopreno.

14. Utilização de acordo com a reivindicação 13, caracterizada pelo fato de que referida composição de elastômero(s) compreende pelo menos um elastômero isoprênico selecionado dentre:

(1) poliisoprenos de síntese homopolímeros;

(2) poliisoprenos de síntese copolímeros consistindo de poli (isopreno-butadieno), poli (isopreno-estireno) e poli (isopreno-butadieno-estireno);

(3) borracha natural;

(4) borracha de butila;

(5) uma mistura de pelo menos dois dos elastômeros acima

citados (1) a (4);

(6) uma mistura contendo mais do que 50% em peso do elastômero acima citado (1) ou (3) e menos do que 50% em peso de elastômero diênico diferente de isoprênico consistindo de polibutadieno, policloropreno, poli (butadieno-estireno), poli (butadieno-acrilonitrila) ou um terpolímero.

15. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 14, caracterizada pelo fato de que referida composição de elastômero(s) compreende a título de elastômero isoprênico pelo menos uma borracha natural.

16. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 15, caracterizada pelo fato de que referida composição de elastômero(s) ainda compreende pelo menos um composto selecionado dentre agentes de vulcanização, aceleradores de vulcanização, ativadores de vulcanização, negro de fumo, agentes de proteção, agentes de plastificação.

17. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 16, caracterizada pelo fato de ser em solas de calçados, revestimentos de piso, barreiras aos gases, materiais à prova de fogo, roletes de teleféricos, vedações de aparelhos eletrodomésticos, vedações de tubos para líquidos ou gases, vedações de sistemas de frenagem, luvas, cabos, correias de transmissão ou, preferivelmente, pneumáticos.

18. Utilização de acordo com uma das reivindicações 1 a 17, caracterizada pelo fato de ser em um pneumático para veículos de carga pesada.

19. Composição de elastômero(s) compreendendo:

- pelo menos um elastômero isoprênico,
- pelo menos um carga inorgânica de reforço,
- pelo menos um composto organossilícico funcionalizado como agente de copulação carga inorgânica-elastômero,

caracterizada pelo fato de que referido composto é como definido em uma das reivindicações 1 a 7.

5 20. Composição de acordo com a reivindicação 19, caracterizada pelo fato de que a carga inorgânica de reforço é sílica, em particular, sílica precipitada.

21. Composição de acordo com uma das reivindicações 19 e 20, caracterizada pelo fato de que referido composto organossilícico funcionalizado é misturado previamente com uma carga inorgânica de reforço.

10 22. Composição de acordo com uma das reivindicações 19 e 21, caracterizada pelo fato de que ainda compreende pelo menos um agente de recobrimento da carga inorgânica de reforço.

15 23. Composição de acordo com uma das reivindicações 19 a 22, caracterizada pelo fato de que ela ainda compreende pelo menos outro agente de copulação carga inorgânica-elastômero, preferivelmente um silano sulfurado ou polissulfurado.

20 24. Composição de acordo com uma das reivindicações 19 a 23, caracterizada pelo fato de que referida composição de elastômero(s) ainda compreende pelo menos um elastômero diênico diferente de isoprênico, a quantidade de elastômero isoprênico relativa à quantidade total de elastômero(s) sendo preferivelmente superior a 50% em peso.

25 25. Composição de acordo com uma das reivindicações 19 a 24, caracterizada pelo fato de que o elastômero isoprênico(s) é/são selecionado(s) dentre:

(1) poliisoprenos de síntese obtidos por homopolimerização de isopreno ou metil-2 butadieno-1,3;

(2) poliisoprenos de síntese obtidos por copolimerização de isopreno com um ou vários monômeros etilenicamente insaturados selecionado dentre:

(2.1) monômeros dienos conjugados, diferentes de isopreno, tendo de 4 a 22 átomos de carbono;

(2.2) monômeros vinilas aromáticos tendo de 8 a 20 átomos de carbono;

5 (2.3) monômeros nitrilas vinílicas tendo de 3 a 12 átomos de carbono;

(2.4) monômeros de éster acrílico derivados de ácido acrílico ou ácido metacrílico com alcanóis tendo de 1 a 12 átomos de carbono;

10 (2.5) uma mistura de pelo menos dois dos monômeros acima citados (2.1) a (2.4); poliisopreno copolímeros contendo entre 20 e 99% em peso de unidades isoprênicas e entre 80 e 1% em peso de unidades diênicas, vinilas aromáticas, nitrilas vinílicas e/ou ésteres acrílicos, e consistindo, por exemplo, de poli (isopreno-butadieno), poli (isopreno-estireno) e poli (isopreno-butadieno-estireno);

15 (3) borracha natural;

(4) copolímeros obtidos por copolimerização de isobuteno e de isopreno, assim como, versões halogenadas destes copolímeros;

(5) uma mistura de pelo menos dois dos elastômeros acima citados (1) a (4);

20 (6) uma mistura contendo mais do que 50% em peso do elastômero acima citado (1) ou (3) e menos do que 50% em peso de um ou vários elastômeros diênicos diferentes de isoprênicos.

26. Composição de acordo com a reivindicação 25, caracterizada pelo fato de que o elastômero isoprênico(s) é/são selecionado(s)

25 dentre:

(1) poliisoprenos de síntese homopolímeros;

(2) poliisoprenos copoliméricos consistindo de poli (isopreno-butadieno), poli (isopreno-estireno) e poli (isopreno-butadieno-estireno);

(3) borracha natural;

(4) borracha de butila;

(5) uma mistura de pelo menos dois dos elastômeros acima citados (1) a (4);

5 (6) uma mistura contendo mais do que 50% em peso do elastômero acima citado (1) ou (3) e menos do que 50% em peso de elastômero diênico diferente de isoprênico consistindo de polibutadieno, policloropreno, poli (butadieno-estireno), poli (butadieno-acrilonitrila) ou um terpolímero.

10 27. Composição de acordo com uma das reivindicações 19 a 26, caracterizada pelo fato de que referida composição de elastômero(s) compreende a título de elastômero isoprênico pelo menos uma borracha natural.

15 28. Composição de acordo com uma das reivindicações 19 a 27, caracterizada pelo fato de que referida composição de elastômero(s) ainda compreende pelo menos um composto selecionado dentre agentes de vulcanização, aceleradores de vulcanização, ativadores de vulcanização, negro de fumo, agentes de proteção, agentes de plastificação.

20 29. Artigo caracterizado pelo fato de compreender pelo menos uma composição de acordo com uma das reivindicações 19 a 28, referido artigo consistindo em sola de calçados, revestimento de solos, barreira aos gases, material à prova de fogo, rolete de teleféricos, vedação de aparelhos eletrodomésticos, vedação de tubos para líquidos ou gases, vedação de sistemas de frenagem, tubulação, uma luva de cabos, um cabo, um suporte de motor, uma correia de transporte, uma correia de transmissões ou,  
25 preferivelmente, pneumáticos.

30. Pneumático de acordo com a reivindicação 29, caracterizado pelo fato de ser para veículos de carga pesada.

RESUMO

“UTILIZAÇÃO DE PELO MENOS UM COMPOSTO ORGANOSSILÍCICO FUNCIONALIZADO, COMPOSIÇÃO DE ELASTÔMERO(S), ARTIGO E PNEUMÁTICO”

5                   A invenção é relativa à utilização como agente de cópulação carga inorgânica-elastômero, em uma composição de elastômero(s) compreendendo um elastômero isoprênico e uma carga inorgânica de reforço, de um composto organossilícico funcionalizado, caracterizada pelo fato de que referido composto é selecionado dentre os compostos organossilícicos  
10 funcionalizados comportando pelo menos uma ligação dupla C=C ou C=N e não comportando ligação C=C-C=O e ligação N=N, e reagindo com as motivos isopreno de acordo com uma reação do tipo eletrociclicização, em particular de acordo com uma reação de cicloadição do tipo [2+1], [2+2], [3+2] ou Diels-Alder [4+2] ou uma reação de n-síntese diferente de uma  
15 reação de n-síntese entre uma motivo isopreno e uma função C=C-C=O ou N=N. Ela refere-se igualmente às composições elastoméricas(s) obtidas e os artigos fabricados a partir das referidas composições.