



República Federativa do Brasil
Ministério da Indústria, Comércio Exterior
e Serviços
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

(11) PI 0717404-7 B1

(22) Data do Depósito: 25/10/2007

(45) Data de Concessão: 14/08/2018



(54) Título: PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLÍMERO MODIFICADO, POLÍMERO MODIFICADO OBTIDO PELO PROCESSO, E COMPOSIÇÃO DE BORRACHA CONTENDO O MESMO

(51) Int.Cl.: C08C 19/44; C08F 8/42; C08L 15/00; C08L 83/10; C08C 19/25; C08G 77/442

(30) Prioridade Unionista: 25/10/2006 JP 2006-289456

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

(72) Inventor(es): TAKUO SONE; TAKAOMI MATSUMOTO; KOUICHIROU TANI; KOJI MASAKI; KEN TANAKA

(85) Data do Início da Fase Nacional: 22/04/2009

**"PROCESSO PARA PRODUÇÃO DE POLÍMERO MODIFICADO, POLÍMERO
MODIFICADO OBTIDO PELO PROCESSO, E COMPOSIÇÃO DE BORRACHA
CONTENDO O MESMO"**

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção se refere a um processo para
produção de um polímero modificado, um polímero modificado
obtido pelo processo, e uma composição de borracha contendo
o mesmo. Mais especificamente, a presente invenção se
refere a um processo para produção de um polímero
10 modificado que exhibe baixa formação de calor (baixo consumo
de combustível), uma capacidade de carga de reforço
aperfeiçoada, uma excelente resistência ao desgaste, um
polímero modificado obtido pelo processo, e uma composição
de borracha contendo o mesmo.

15 **HISTÓRICO DA TÉCNICA**

Recentemente, uma redução no consumo de
combustível dos automóveis vem se constituindo em uma
grande demanda em conexão com uma demanda por conservação
da energia. A fim de lidar com tal demanda, é necessário
20 reduzir, também, a resistência ao rolamento de pneus. A
resistência ao rolamento dos pneus pode ser reduzida por
aperfeiçoamento da estrutura do pneu. Atualmente, a
resistência ao rolamento dos pneus pode ser de modo geral
mais reduzida por utilização de uma composição de borracha
25 que exhibe baixa formação de calor.

A fim de obter uma composição de borracha que
apresente baixa formação de calor, vem sendo extensivamente
desenvolvida uma borracha modificada sendo empregada em uma
composição de borracha que utiliza sílica ou negro de fumo
30 como uma carga. Especificamente, ela é eficaz para
modificar a extremidade ativa de polimerização de um
polímero de dieno conjugado obtido por polimerização

aniônica empregando um composto organolítio com um derivado alcoxissilano possuindo um grupo funcional que interage com uma carga.

Contudo, a maioria destas tecnologias se aplica a um polímero no qual a extremidade polimérica apresenta propriedades existentes. Especificamente, um efeito de modificação suficiente não é obtido para uma composição de borracha que contenha sílica ou negro de fumo. Além disso, uma vez que a cadeia principal não pode ser suficientemente ramificada usando um método de modificação relacionado à técnica, um escoamento a frio ocorre em grande extensão. Quando um acoplamento parcial é empregado para lidar com este problema, o efeito de modificação inevitavelmente diminui.

A fim de solucionar os problemas mencionados acima e aperfeiçoar o efeito de modificação foi proposto um método que adiciona um acelerador de condensação ao sistema de reação, quando a modificação da extremidade ativa de polimerização de um polímero de dieno conjugado com um composto alcoxissilano (vide Documento de Patente 1). Contudo é desejado um aperfeiçoamento adicional no desempenho de um polímero modificado.

Documento de Patente 1: W003/048216A1

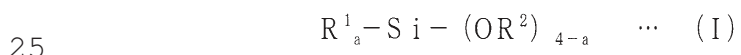
DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção foi concebida em vista da situação descrita acima. Um objetivo da presente invenção é prover um processo para produção de um polímero modificado que apresente baixa resistência ao rolamento, excelentes propriedades mecânicas (por exemplo, resistência à tensão), alta resistência a derrapagem em superfície úmida e excelente resistência ao desgaste quando vulcanizado, um polímero modificado obtido pelo processo, e uma composição de borracha contendo o mesmo.

De acordo com a presente invenção, é provido um processo para produção de um polímero modificado, o processo compreendendo: sujeição de uma extremidade ativa de metal alcalino de um polímero de dieno conjugado a uma
 5 reação de modificação com um composto alcoxissilano, o polímero de dieno conjugado sendo produzido por sujeição de um monômero de dieno ou um monômero de dieno e um monômero diferente do monômero de dieno à polimerização aniônica em um solvente de hidrocarboneto empregando um iniciador de
 10 metal alcalino; e sujeição do produto resultante a uma reação de condensação na presença de um acelerador de condensação que inclui um composto de pelo menos um elemento entre os elementos dos grupos 4 (excluindo Ti), 12, 13, e 15 da Tabela Periódica.

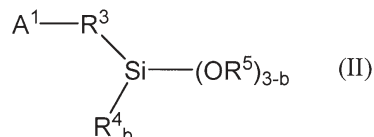
15 No processo de acordo com a presente invenção, é preferível que o acelerador de condensação inclua um composto de zircônio (Zr), bismuto (Bi), ou alumínio (Al), e o composto incluído no acelerador de condensação seja um alcóxido, um carboxilato ou um sal complexo de
 20 acetilacetonato do elemento.

É preferível que o composto alcoxissilano seja pelo menos um composto alcoxissilano selecionado dos compostos alcoxissilano mostrados na fórmula geral (I) que se segue e/ou condensados parciais dos mesmos,



onde R^1 e R^2 representam individualmente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente possuindo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente possuindo 6 a 18 átomos de carbono, e a
 30 represente um inteiro de 0 a 2, contanto que, quando vários OR^2 s estiverem presentes, os vários OR^2 s possam ser os mesmos ou diferentes, e que um próton ativo não esteja incluído na molécula, e os compostos alcoxissilano

apresentados na fórmula geral (II) que se segue e/ou condensados parciais dos mesmos,



onde A¹ representa um grupo monovalente possuindo pelo menos um grupo funcional selecionado de um grupo epóxi, um grupo isocianato, um grupo imina, um grupo ciano, um grupo carboxilato, um grupo anidrido carboxílico, um grupo amina terciária cíclica, um grupo amina terciária não cíclica, um grupo piridina, um grupo silazano, e um grupo bissulfeto, R³ representa uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto divalente, R⁴ e R⁵ representam individualmente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente possuindo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente possuindo 6 a 18 átomos de carbono, e b representa um inteiro de 0 a 2, contanto que, quando vários OR⁵s estiverem presentes, os vários OR⁵s possam ser os mesmos ou diferentes, e que um próton ativo não esteja incluído na molécula.

É preferível que o acelerador de condensação inclua pelo menos um composto selecionado de (a) um carboxilato de bismuto, (b) um alcóxido de zircônio, (c) um carboxilato de zircônio, (d) um alcóxido de alumínio, e (e) um carboxilato de alumínio.

É preferível que o polímero de dieno conjugado possuindo a extremidade ativa usada na presente invenção seja sintetizado por polimerização aniônica, e o monômero diferente do monômero de dieno seja um composto vinílico aromático. O monômero de dieno pode ser pelo menos um composto de dieno conjugado selecionado de 1,3-butadieno, isopreno, e 2,3-dimetil-1,3-butadieno. O composto vinílico aromático é preferivelmente estireno.

De acordo com a presente invenção, também são providos um polímero modificado obtido pelo processo acima e uma composição de borracha compreendendo o polímero modificado. É preferível que a composição de borracha
5 compreenda 100 partes em peso de um componente de borracha e 20 a 120 partes em peso de sílica e/ou negro de fumo, o componente de borracha incluindo o polímero modificado em uma quantidade de 20% em peso ou mais.

Na composição de borracha, é preferível que o
10 componente de borracha inclua 20 a 100% em peso do polímero modificado e 0 a 80% em peso de pelo menos uma borracha selecionada do grupo consistindo em uma borracha natural, uma borracha de isopreno sintético, uma borracha de butadieno, uma borracha de estireno-butadieno, uma borracha
15 de copolímero de etileno- α -olefina, uma borracha de copolímero de etileno- α -olefina-dieno, uma borracha de copolímero de acrilonitrila-butadieno, uma borracha de cloropreno e uma borracha de butil halogenado (polímero modificado + borracha diferente do polímero modificado =
20 100% em peso).

De acordo com a presente invenção, uma composição de borracha que exhibe baixa resistência ao rolamento, excelentes propriedades mecânicas (por exemplo, resistência à tensão), excelente resistência à derrapagem em superfície
25 úmida e excelente resistência ao desgaste pode ser obtida por adição de sílica e/ou negro de fumo ao polímero de dieno conjugado modificado obtido de acordo com a presente invenção e vulcanização do produto resultante de modo a obter uma borracha vulcanizada.

30 **MELHOR MODO DE REALIZAR A INVENÇÃO**

As modalidades da presente invenção são descritas em detalhes a seguir. Observe que a presente invenção não se limita às concretizações que se seguem.

Um processo para produção de um polímero modificado de acordo com a presente invenção inclui a sujeição de um monômero de dieno ou um monômero de dieno e um monômero diferente do monômero de dieno à polimerização aniônica em um solvente de hidrocarboneto empregando um iniciador de metal alcalino, de modo a produzir um polímero de dieno conjugado que normalmente possui um teor vinílico de 10% ou mais e contém uma extremidade ativa de metal alcalino, sujeição da extremidade ativa de metal alcalino do polímero de dieno conjugado a uma reação de modificação com um composto alcoxissilano e sujeição do produto resultante a uma reação de condensação na presença de um dado acelerador de condensação que inclui um composto de pelo menos um elemento entre os elementos dos grupos 4 (excluindo Ti), 12, 13, e 15 da Tabela Periódica.

O acelerador de condensação é normalmente adicionado após a sujeição da extremidade ativa do polímero de dieno conjugado a uma reação de modificação com o composto alcoxissilano, porém antes da sujeição do produto resultante a uma reação de condensação. Observe que o acelerador de condensação pode ser adicionado antes do acréscimo do composto alcoxissilano (antes da reação de modificação). Neste caso, a extremidade ativa do polímero de dieno conjugado é então submetida a uma reação de modificação com o composto alcoxissilano, seguido por uma reação de condensação.

O polímero de dieno conjugado possuindo uma extremidade ativa de metal alcalino empregado no processo de acordo com a presente invenção é produzido por polimerização de um monômero de dieno ou copolimerização de um monômero de dieno e um monômero diferente do monômero de dieno. O polímero de dieno conjugado pode ser produzido por um método arbitrário. Um método de polimerização de

solução, um método de polimerização de fase gasosa, ou um método de polimerização em peso podem ser usados. Entre estes, o método de polimerização da solução é o preferido. A reação de polimerização pode ser realizada tanto em
5 bateladas quanto continuamente.

O metal no sítio ativo da molécula do polímero de dieno conjugado é preferivelmente um metal selecionado dos metais alcalinos e metais alcalino terrosos e é específica e preferivelmente lítio.

10 Quando se emprega um método de polimerização da solução, o polímero desejado pode ser produzido por sujeição de um composto de dieno conjugado ou um composto de dieno conjugado e um composto vinílico aromático à polimerização aniônica empregando um composto de lítio como
15 um iniciador, por exemplo.

Também é eficaz o emprego de um monômero contendo halogênio em combinação com um composto dieno conjugado e ativar o átomo de halogênio no polímero usando um composto organometálico. Por exemplo, é eficaz submeter um átomo de
20 bromo de um copolímero que inclui uma unidade de isobutileno, uma unidade p-metilestireno e uma unidade de p-bromometilestireno à litiação para formar um sítio ativo.

Exemplos do composto de dieno conjugado incluem 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-
25 dimetilbutadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 1,3-hexadieno e semelhantes. Estes compostos podem ser usados tanto individualmente quanto em combinação. Dentre eles o 1,3-butadieno e o isopreno são especificamente preferidos.

Exemplos do composto vinílico aromático que é
30 copolimerizado com o composto de dieno conjugado incluem estireno, α -metilestireno, 1-vinilnaftaleno, 3-viniltolueno, etilvinilbenzeno, divinilbenzeno, 4-cicloexilestireno, 2,4,6-trimetilestireno e semelhantes.

Estes compostos podem ser empregados individualmente ou em combinação. Entre estes compostos, o estireno é particularmente preferido.

Quando se copolimeriza o composto de dieno conjugado e o composto vinílico aromático como monômeros, é especificamente preferido o emprego de 1,3-butadieno e de estireno do ponto de vista de utilidade (por exemplo, disponibilidade), propriedades de polimerização aniônica existentes e semelhantes.

Quando se emprega um método de polimerização da solução, a concentração do monômero em um solvente é preferivelmente de 5 a 50% em peso, e mais preferivelmente 10 a 30% em peso. Quando se copolimerizam o composto de dieno conjugado e o composto vinílico aromático, o teor do composto vinílico aromático na mistura monomérica é preferivelmente de 3 a 50% em peso e mais preferivelmente 6 a 45% em peso.

O composto de lítio empregado como o iniciador não é especificamente limitado, porém é preferivelmente um composto organolítio ou um composto de amida de lítio. Quando se emprega o composto organolítio é obtido um polímero de dieno conjugado no qual a extremidade de início de polimerização possui um grupo hidrocarboneto e a outra extremidade serve como um sítio ativo de polimerização. Quando se emprega o composto de amida lítio é obtido um polímero de dieno conjugado no qual a extremidade de início de polimerização possui um grupo contendo nitrogênio e a outra extremidade serve como um sítio ativo de polimerização.

É preferido um composto organolítio que inclua um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono como o composto organolítio. Exemplos de tal composto organolítio incluem metil lítio, etil lítio, n-propil

lítio, isopropil lítio, n-butil lítio, sec-butil lítio, tert-octil lítio, n-decil lítio, fenil lítio, 2-naftil lítio, 2-butil-fenil lítio, 4-fenil-butil lítio, cicloexil lítio, ciclopentil lítio, um produto de reação de diisopropenilbenzeno e butil lítio e semelhantes. Entre estes são preferidos o n-butil lítio e o sec-butil lítio.

Exemplos de composto amida de lítio incluem hexametileno imida de lítio, pirrolidida de lítio, piperidida de lítio, heptametileno imida de lítio, dodecametileno imida de lítio, dimetilamida de lítio, dietilamida de lítio, dibutilamida de lítio, dipropilamida de lítio, dieptilamida de lítio, diexilamida de lítio, dioctilamida de lítio, di-2-etilexilamida de lítio, dodecilamida de lítio, -N-metilpiperazida de lítio, etilpropilamida de lítio, etilbutiramida de lítio, etilbenzilamida de lítio, metilfenetilamida de lítio e semelhantes. Entre estes as amidas de lítio cíclicas, tais como, hexametileno imida de lítio, pirrolidida de lítio, piperidida de lítio, heptametileno imida de lítio e dodecametileno imida de lítio são os preferidos, do ponto de vista de interação com o negro de fumo e capacidade de início da polimerização. Hexametileno imida de lítio, pirrolidida de lítio e piperidida de lítio são especificamente preferidos como o composto de amida de lítio.

Estes compostos de amida de lítio são geralmente preparados de uma amina secundária e um composto de lítio e usados para polimerização. Observe que estes compostos de amida de lítio podem ser preparados no sistema de polimerização (*in situ*). O iniciador é empregado em uma quantidade de 0,2 a 20 mmol por 100 g dos monômeros.

O método para produzir o polímero de dieno conjugado por polimerização aniônica empregando o composto

de lítio mencionado acima como o iniciador não é especificamente limitado. Um método conhecido pode ser empregado.

Especificamente, o polímero de dieno conjugado
5 desejado é obtido por sujeição do composto de dieno conjugado ou do composto de dieno conjugado e do composto vinílico aromático à polimerização aniônica em um solvente orgânico inerte (por exemplo, um solvente de hidrocarboneto, tal como, um composto hidrocarboneto
10 alifático, alicíclico ou aromático) empregando o composto de lítio como o iniciador opcionalmente na presença de um aleatorizador.

Um solvente hidrocarboneto possuindo 3 a 8 átomos de carbono é preferido como o solvente hidrocarboneto.
15 Exemplos de tal solvente hidrocarboneto incluem propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, cicloexano, propeno, 1-buteno, isobuteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-pentina, 2-pentina, 1-hexeno, 2-hexeno, benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno e semelhantes. Estes
20 solventes hidrocarboneto podem ser usados tanto individualmente quanto em combinação.

O aleatorizador que é opcionalmente usado é um composto possuindo uma função de controlar a microestrutura do polímero de dieno conjugado (por exemplo, aumentando o
25 teor da ligação 1,2 de uma porção de butadieno de um copolímero de butadieno-estireno ou aumentando o teor da ligação 3,4 de um polímero de isopreno) ou de controlar a distribuição das unidades monoméricas em um composto dieno conjugado-copolímero de composto vinílico aromático (por
30 exemplo, aleatorizando as unidades de butadieno e unidades de estireno em um copolímero de butadieno-estireno). O aleatorizador não é especificamente limitado. Um composto arbitrário pode ser geralmente usado como o aleatorizador.

Exemplos específicos de tal composto incluem éteres e aminas terciárias, tais como, dimetoxibenzeno, tetraidrofurano, dimetoxietano, éter dietileno glicol dibutílico, éter dietileno glicol dimetílico, 5 bis(tetraidrofuril)propano, trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina e 1,2-dipiperidinoetano e semelhantes. Estes aleatorizadores podem ser usados tanto individualmente quanto em combinação.

10 Quando for desejado aperfeiçoar a reatividade do iniciador usado na presente invenção, ou dispor aleatoriamente os compostos vinílicos aromáticos introduzidos no polímero ou formar uma cadeia simples de composto vinílico aromático, um composto de potássio poderá 15 ser adicionado em combinação com o iniciador. Exemplos de composto de potássio que podem ser adicionados em combinação com o iniciador incluem alcóxidos de potássio e fenóxidos de potássio, tais como, isopropóxido de potássio, t-butóxido de potássio, t-amilóxido de potássio, n- 20 heptóxido de potássio, óxido benzil potássio e fenóxido de potássio; sais de potássio do ácido isovaleriânico, ácido caprílico, ácido láurico, ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oléico, ácido linolênico, ácido benzóico, ácido ftálico, ácido 2-etilexanóico e semelhantes; sais de 25 potássio de um ácido sulfônico orgânico, tais como, ácido dodecilbenzenossulfônico, ácido tetradecilbenzenossulfônico, ácido hexadecilbenzenossulfônico e ácido octadecilbenzenossulfônico; sais de potássio de um éster 30 parcial do ácido fosforoso orgânico, tais como, fosfito de dietila, fosfito de diisopropila, fosfito de difenila, fosfito de dibutila e fosfito de dilaurla e semelhantes.

Estes compostos de potássio podem ser adicionados

em uma quantidade de 0,005 a 0,5 mol por equivalente-grama atômico do metal alcalino usado no iniciador. Se a quantidade do composto de potássio for inferior a 0,005 mol, os efeitos da adição do composto de potássio (isto é, um aperfeiçoamento na reatividade do iniciador, disposição aleatória dos compostos vinílicos aromáticos ou formação de uma cadeia simples do composto vinílico aromático) podem não ser obtidos. Se a quantidade do composto de potássio exceder 0,5 mol, a atividade de polimerização diminuirá, de modo que a produtividade decrescerá significativamente. Além disto, a eficiência de modificação diminuirá quando da modificação da extremidade polimérica com o grupo funcional.

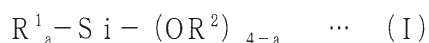
A temperatura de polimerização é preferivelmente de -20 a 150°C e mais preferivelmente de 0 a 120°C. A reação de polimerização pode ser realizada sob pressão. É desejável aplicar uma pressão suficiente para manter os monômeros substancialmente em uma fase líquida. Especificamente, uma pressão alta pode ser opcionalmente empregada dependendo de cada substância alvo de polimerização, o meio de polimerização e a pressão de polimerização. Uma pressão alta pode ser aplicada por um método apropriado, tal como, pressurização do reator empregando um gás que seja inerte à reação de polimerização.

É desejável que toda a matéria-prima envolvida na polimerização, tal como o iniciador, o solvente e o monômero seja isenta de uma substância de inibição de reação, tal como, água, oxigênio, dióxido de carbono e um composto protônico.

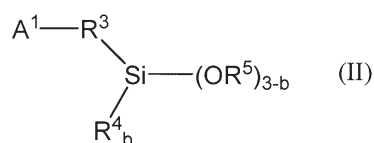
Quando da obtenção de um polímero como um elastômero, é preferível que o polímero ou copolímero resultante tenha uma temperatura de transição vítrea (T_g)

determinada por análise térmica diferencial de -90 a 0°C. Será difícil a obtenção de um polímero que possua uma temperatura de transição vítrea inferior a -90°C. Se o polímero tiver uma temperatura de transição vítrea superior a 0°C, a viscosidade do polímero aumentará muito em temperatura ambiente, de modo que o manuseio poderá ser tornar difícil.

Na presente invenção, a extremidade ativa do polímero de dieno conjugado possuindo um teor vinílico de 10% ou mais, por exemplo, é submetida a uma reação de modificação com o composto alcoxissilano. O tipo de composto alcoxissilano empregado para a reação de modificação (doravante referido como "modificador") não se encontra especificamente limitado. Por exemplo, é preferível usar um composto alcoxissilano selecionado dos compostos alcoxissilano apresentados na fórmula geral (I) que se segue e/ou condensados parciais dos mesmos,



onde R^1 e R^2 representam, individualmente, um grupo hidrocarboneto alifático monovalente possuindo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente possuindo 6 a 18 átomos de carbono, e a representa um inteiro de 0 a 2, contanto que, quando vários OR^2 s estiverem presentes, os vários OR^2 s possam ser os mesmos ou diferentes, e que um próton ativo não esteja incluído na molécula, e os compostos alcoxissilano apresentados na fórmula geral (II) que se segue e/ou condensados parciais dos mesmos,



onde A^1 representa um grupo monovalente possuindo pelo menos um grupo funcional selecionado de um grupo epóxi, um

grupo isocianato, um grupo imina, um grupo ciano, um grupo carboxilato, um grupo anidrido carboxílico, um grupo amina terciária cíclica, um grupo amina terciária não cíclica, um grupo piridina, um grupo silazano e um grupo bissulfeto, R^3 representa uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto divalente, R^4 e R^5 representam individualmente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente possuindo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente possuindo 6 a 18 átomos de carbono e b representa um inteiro de 0 a 2, contanto que, quando vários OR^5 s estiverem presentes, os vários OR^5 s possam ser os mesmos ou diferentes, e que um próton ativo não esteja incluído na molécula.

O termo "condensado parcial" conforme usado aqui se refere a um composto no qual alguns grupos SiOR dos compostos alcoxissilano formam uma ligação SiOSi através da condensação.

É preferível que pelo menos 20% da cadeia polimérica do polímero empregado para a reação de modificação exiba propriedades existentes.

Exemplos específicos do composto alcoxissilano mostrados pela fórmula geral (I) que é reagida com o sítio ativo do polímero incluem tetrametoxissilano, tetraetoxissilano, tetra-n-propoxissilano, tetraisopropoxissilano, tetra-n-butoxissilano, tetraisobutoxissilano, tetra-sec-butoxissilano, tetra-tert-butoxissilano, metiltrimetoxissilano, metiltri-etoxissilano, metiltripropoxissilano, metiltriisopropoxissilano, etiltrimetoxissilano, etiltri-etoxissilano, etiltripropoxissilano, etiltriisopropoxissilano, propiltrimetoxissilano, propiltri-etoxissilano, propiltripropoxissilano, propiltriisopropoxissilano, butiltrimetoxissilano, epoxibutiltri-etoxissilano,

feniltrimetoxissilano, feniltriethoxissilano,
 dimetiltridimetoxissilano, metilfenildimetoxissilano,
 dimetildietoxissilano, viniltrimetoxissilano,
 viniltriethoxissilano, divinildietoxissilano e semelhantes.

5 Entre os quais, tetraetoxissilano, metiltriethoxissilano, e
 dimetildietoxissilano são preferidos. Estes compostos
 alcoxissilano podem ser usados individualmente ou em
 combinação.

Exemplos específicos do composto alcoxissilano
 10 mostrado pela fórmula geral (II) que é reagido com o sítio
 ativo do polímero são como se seguem. Exemplos de compostos
 alcoxissilano contendo grupo epóxi incluem 2-glicidoxietil
 trimetoxissilano, 2-glicidoxietil triethoxissilano, (2-
 glicidoxietil)metildimetoxissilano, 3-glicidoxipropil
 15 trimetoxissilano, 3-glicidoxipropil triethoxissilano, (3-
 glicidoxipropil)dimetoxissilano metila, 2-(3,4-
 epoxicicloexil)etiltrimetoxissilano, 2-(3,4-
 epoxicicloexil)etiltriethoxissilano, 2-(3,4-
 epoxicicloexil)etil(metil)dimetoxissilano e semelhantes.
 20 Entre os quais, 3-glicidoxipropil trimetoxissilano e 2-
 (3,4-epoxicicloexil)etil trimetoxissilano são preferidos.

Exemplos de compostos alcoxissilanos contendo
 grupo isocianato incluem 3-isocianatopropil
 trimetoxissilano, 3-isocianatopropiltriethoxissilano, 3-
 25 isocianatopropilmetil dietoxissilano, 3-isocianatopropil
 triisopropoxissilano e semelhantes. Entre os quais, 3-
 isocianatopropil triisopropoxissilano é preferido.

Exemplos de compostos alcoxissilano contendo
 grupo imina incluem N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-
 30 (triethoxissilil)-1-propanamina, N-(1,3-metiletilideno)-3-
 (triethoxissilil)-1-propanamina, N-etilideno-3-
 (triethoxissilil)-1-propanamina, N-(1-metilpropilideno)-3-
 (triethoxissilil)-1-propanamina, N-(4-N,N-

dimetilaminobenzilideno)-3-(triethoxysilyl)-1-propanamine,
 N-(cyclohexylidene)-3-(triethoxysilyl)-1-propanamine,
 compounds trimethoxy silane, compounds methyldiethoxy silane and
 compounds ethyldimethoxy silane corresponding to these
 5 compounds triethoxysilane and similar. Among which, N-
 (1,3-dimethylbutylidene)-3-(triethoxysilyl)-1-propanamine and
 N-(1-methylpropylidene)-3-(triethoxysilyl)-1-propanamine are
 preferred. Examples of compounds containing imine (amidine)
 include 1-[3-(triethoxysilyl)propyl]-4,5-
 10 dihydroimidazole, 1-[3-(trimethoxysilyl)propyl]-4,5-
 dihydroimidazole, 3-[10-(triethoxysilyl)decyl]-4-oxazoline,
 3-(1-hexamethylene imino)propyl(triethoxy)silane, (1-
 hexamethylene imino)methyl(trimethoxy)silane, N-(3-
 triethoxysilyl propyl)-4,5-dihydroimidazole, N-(3-
 15 isopropoxysilyl propyl)-4,5-dihydroimidazole, N-(3-methyl
 diethoxysilyl propyl)-4,5-dihydroimidazole and similar.
 Among which, N-(3-triethoxysilyl propyl)-4,5-
 dihydroimidazole and N-(3-isopropoxy silyl propyl)-4,5-
 dihydroimidazole are preferred.

20 Examples of compounds alcoxysilane containing
 carboxylate include 3-methacryloiloxy propyl
 triethoxysilane, 3-methacryloiloxy propyl trimethoxysilane,
 3-methacryloiloxy propylmethyl diethoxy silane, 3-
 methacryloiloxy propyltriisopropoxy silane and similar.
 25 Among which, 3-methacryloiloxy propyl triethoxysilane is
 preferred.

Examples of compounds alcoxysilane containing
 anhydride carboxylic include anhydride 3-
 trimethoxysilylpropyl succinic, anhydride 3-triethoxysilyl
 30 propyl succinic, anhydride 3-methyl diethoxysilyl propyl
 succinic and similar. Among which, the anhydride 3-
 triethoxysilyl propyl succinic is preferred.

Examples of compounds alcoxysilane containing

grupo ciano incluem 2-cianoetilpropil trietoxissilano e semelhantes.

Exemplos de compostos alcoxissilano contendo amina terciária cíclica incluem 3-(1-hexametileno imino)propil trietoxissilano, 3-(1-hexametileno imino)propil trimetoxissilano, (1-hexametileno imino)metil trietoxissilano, (1-hexametileno imino)metil trimetoxissilano, 2-(1-hexametileno imino)etil trietoxissilano, 3-(1-hexametileno imino)etil trimetoxissilano, 3-(1-pirrolidinil)propil trietoxissilano, 3-(1-pirrolidinil)propil trimetoxissilano, 3-(1-heptametilenoimino)propil trietoxissilano, 3-(1-dodecametilenoimino)propil trietoxissilano, 3-(1-hexametileno imino)propil dietoximetilsilano, 3-(1-hexametileno imino)propil dietoxietilsilano, 3-[10-(trietoxissilil)decil]4-oxazolina e semelhantes. Entre os quais, 3-(1-hexametileno imino)propil trietoxissilano e (1-hexametileno imino)metil trietoxissilano são preferidos.

Exemplos de compostos alcoxissilano contendo amina terciária não cíclica incluem 3-dimetilaminopropil trietoxissilano, 3-dimetilaminopropil trimetoxissilano, 3-dietilaminopropil trietoxissilano, 3-dimetilaminopropil trimetoxissilano, 2-dimetilaminoetil trietoxissilano, 2-dimetilaminoetil trimetoxissilano, 3-dimetilaminopropil dietoximetilsilano, 3-dibutilaminopropil trietoxissilano e semelhantes. Entre os quais, 3-dimetilaminopropil trietoxissilano e 3-dietilaminopropil trietoxissilano são preferidos.

Exemplos de compostos alcoxissilano contendo piridina incluem 2-trimetoxissililetilpiridina e semelhantes.

Exemplos de compostos alcoxissilano contendo silazano incluem N,N-bis(trimetil silil)aminopropilmetil

dimetoxissilano, 1-trimetilssilil-2,2-dimetóxi-1-aza-
 silaciclopentano, N,N-bis(trimetil silil)aminopropil
 trimetoxissilano, N,N-bis(trimetil silil)aminopropil
 trietoxissilano, N,N-bis(trimetil silil)aminopropil
 5 metildietoxissilano, N,N-bis(trimetil silil)aminoetil
 trimetoxissilano, N,N-bis(trimetil silil)aminoetil
 trietoxissilano, N,N-bis(trimetil silil)aminoetilmetil
 dimetoxissilano, N,N-bis(trimetil silil)aminoetilmetil
 dietoxissilano e semelhantes. Entre os quais, N,N-
 10 bis(trimetil silil)aminopropil trietoxissilano, N,N-
 bis(trimetil silil)aminopropilmetil dietoxissilano, e 1-
 trimetilssilil-2,2-dimetóxi-1-aza-silaciclopentano são
 preferidos.

Exemplos de compostos alcoxissilano contendo
 15 sulfeto incluem bis(3-trietoxissilil propil)tetrassulfeto,
 bis(3-trietoxissilil propil)dissulfeto e semelhantes.

Estes compostos alcoxissilano podem ser
 empregados tanto individualmente quanto em combinação. Um
 condensado parcial do composto alcoxissilano mencionado
 20 acima pode ser também empregado.

Observe que os compostos alcoxissilano mostrados
 nas fórmulas gerais (I) e (II) podem ser empregados em
 combinação quando da modificação do sítio ativo do
 polímero.

25 O composto alcoxissilano, como o modificador, é
 preferivelmente empregado em uma quantidade de 0,1
 equivalente molar ou mais e, mais preferivelmente, 0,3
 equivalente molar ou mais com relação ao sítio ativo do
 polímero obtido por polimerização aniônica. Se o
 30 equivalente molar do composto alcoxissilano for inferior a
 0,1, a reação de modificação pode não ser processada de
 modo suficiente, de modo que a capacidade de dispersão da
 carga não seja suficientemente aperfeiçoada. Como

resultado, as características mecânicas, resistência ao desgaste e baixa formação de calor após a vulcanização poderão se deteriorar.

O modificador pode ser adicionado por um método arbitrário. Por exemplo, o modificador pode ser adicionado de uma só vez, em etapas ou sucessivamente. Contudo, é preferível adicionar o modificador de uma só vez.

Na presente invenção, a reação de modificação é preferivelmente realizada por meio de uma reação de solução (a solução podendo conter monômeros não reagidos empregados para polimerização).

A reação de modificação pode ser realizada por um método arbitrário. Por exemplo, a reação de modificação pode ser realizada empregando um reator do tipo de batelada ou pode ser realizada continuamente empregando um reator contínuo de múltiplos estágios, um misturador em linha ou semelhante. É importante que se realize a reação de modificação após o término da reação de polimerização, porém antes da realização das operações necessárias à remoção do solvente, tratamento com água, tratamento com aquecimento, isolamento do polímero e semelhantes.

A temperatura da reação de modificação pode ser a mesma temperatura da polimerização empregada quando da produção do polímero de dieno conjugado. Especificamente, a temperatura da reação de modificação é preferivelmente de 0 a 120°C. A temperatura da reação de modificação é mais preferivelmente de 20 a 100°C. Se a temperatura da reação de modificação for inferior a 0°C, a viscosidade do polímero poderá aumentar. Se a temperatura da reação de modificação for superior a 120°C, a extremidade ativa de polimerização poderá ser facilmente inativada.

A reação de modificação é normalmente realizada por um minuto a cinco horas e preferivelmente por dois

minutos à uma hora.

Na presente invenção, um agente de prevenção de envelhecimento ou terminador de reação pode ser opcionalmente adicionado durante a reação de modificação, após a introdução do resíduo do composto alcoxissilano na extremidade ativa do polímero.

O acelerador de condensação empregado na presente invenção inclui um composto de pelo menos um elemento entre os elementos dos grupos 4 (excluindo Ti), 12, 13, e 15 da Tabela Periódica. Especificamente, o acelerador de condensação inclui um composto de zircônio (Zr), bismuto (Bi), ou alumínio (Al). É preferível que o composto seja um alcóxido, um carboxilato, ou um sal complexo de acetilacetato do elemento mencionado acima. Especificamente, o acelerador de condensação inclui, preferivelmente, pelo menos um composto selecionado dos compostos (a) a (e) que se seguem:

- (a) Carboxilato de bismuto
- (b) Alcóxido de zircônio
- (c) Carboxilato de zircônio
- (d) Alcóxido de alumínio
- (e) Carboxilato de alumínio

Exemplos específicos do acelerador de condensação incluem tris(2-etilexanoato) de bismuto, tris(laurato) de bismuto, tris(naftato) de bismuto, tris(estearato) de bismuto, tris(oleato) de bismuto, tris(linolato) de bismuto, tetraetóxi zircônio, tetra-n-propóxi zircônio, tetra-i-propóxi zircônio, tetra-n-butóxi zircônio, tetra-sec-butóxi zircônio, tetra-tert-butóxi zircônio, tetra(2-etilexil) zircônio, tributoxiestearato de zircônio, tributoxiacetilacetato de zircônio, dibutoxibis(acetilacetato) de zircônio, tributoxietyl acetoacetato de zircônio, butoxiacetilacetato

bis(etilacetoacetato) de zircônio,
 tetracis(acetilacetato) de zircônio, diacetilacetato
 bis(etilacetoacetato) de zircônio, óxido bis(2-
 etilexanoato) de zircônio, óxido bis(laurato) de zircônio,
 5 óxido bis(naftato) de zircônio, óxido bis(estearato) de
 zircônio, óxido bis(oleato) de zircônio, óxido
 bis(linolato) de zircônio, tetracis(2-etilexanoato) de
 zircônio, tetracis(laurato) de zircônio, tetracis(naftato)
 de zircônio, tetracis(estearato) de zircônio,
 10 tetracis(oleato) de zircônio, tetracis(linolato) de
 zircônio, trietoxialumínio, tri-n-propóxi alumínio, tri-i-
 propóxi alumínio, tri-n-butóxi alumínio, tri-sec-butóxi
 alumínio, tri-tert-butóxi alumínio, tri(2-
 etilexil)alumínio, dibutoxiestearato de alumínio,
 15 dibutoxiacetilacetato de alumínio,
 butoxibis(acetilacetato) de alumínio, dibutoxietyl
 acetoacetato de alumínio, tris(acetilacetato) de
 alumínio, tris(etilacetoacetato) de alumínio, tris(2-
 etilexanoato) de alumínio, tris(laurato) de alumínio,
 20 tris(naftato) de alumínio, tris(estearato) de alumínio,
 tris(oleato) de alumínio, tris(linolato) e semelhantes.
 Entre os quais, tris(2-etilexanoato) de bismuto, tetra-n-
 propóxi zircônio, tetra-n-butóxi zircônio, óxido bis(2-
 etilexanoato) de zircônio, óxido bis(oleato) de zircônio,
 25 tri-i-propóxi alumínio, tri-sec-butóxi alumínio,
 tris(estearato) de alumínio, tetracis(acetilacetato) de
 zircônio e tris(etilacetoacetato) de alumínio são
 preferidos.

O acelerador de condensação é preferivelmente
 30 empregado, de modo que a razão molar do composto mencionado
 acima para a quantidade total de grupos alcóxi silila
 presentes no sistema de reação seja de 0,1 a 10 e
 específica e preferivelmente de 0,5 a 5. Se a razão molar

for inferior a 0,1, uma reação de condensação não poderá ser suficientemente processada. Se a razão molar for superior a 10, o efeito do acelerador de condensação será saturado (isto é, não será econômico).

5 Na presente invenção, a reação de condensação é preferivelmente realizada na presença de água. Neste caso, a água pode ser usada na forma de uma solução (por exemplo, solução aquosa alcoólica), uma micela dispersa em um solvente hidrocarboneto ou semelhante. O polímero
10 modificado ou sua solução pode ser levado a entrar em contato diretamente com a água. Observe que a água contida em um composto que possa liberar água no sistema de reação (por exemplo, água absorvida sobre uma superfície sólida ou água de hidratação) pode também ser empregada de modo
15 eficaz. Portanto, um composto que libere água facilmente (por exemplo, um sólido que absorve água ou um hidrato) pode ser usado em combinação com um composto organometálico.

A reação de condensação é realizada
20 preferivelmente em 20 a 180°C, mais preferivelmente 30 a 160°C e, específica e preferivelmente 50 a 150°C.

Se a reação de condensação for realizada a uma temperatura inferior a 20°C, uma vez que a reação de condensação se processará lentamente e não será completada,
25 as propriedades do polímero dieno conjugado, modificado podem ser alteradas com o passar do tempo. Se a reação de condensação for realizada a uma temperatura superior a 180°C, o polímero poderá sofrer uma reação de envelhecimento, de modo que as propriedades do polímero
30 poderão ser deterioradas.

A reação de condensação é normalmente realizada por 5 minutos a 10 horas, e preferivelmente por cerca de 15 minutos a 5 horas. Se o tempo de reação for inferior a 5

minutos, a reação de condensação pode não ser completada. Se o tempo de reação exceder 10 horas a reação de condensação será saturada.

5 A pressão dentro do sistema de reação durante a reação de condensação é normalmente de 0,01 a 20 MPa e preferivelmente de 0,05 a 10 MPa.

A reação de condensação pode ser realizada por um método arbitrário. A reação de condensação pode ser realizada empregando um reator do tipo batelada ou pode ser
10 realizada continuamente empregando um reator contínuo de múltiplos estágios ou semelhante. A reação de condensação pode ser realizada enquanto se remove o solvente.

Após o término da condensação, o produto resultante é tratado posteriormente de modo a obter o
15 polímero de dieno conjugado, modificado desejado.

A viscosidade Mooney (ML_{1+4} , 100°C) do polímero de dieno conjugado, modificado de acordo com a presente invenção é preferivelmente de 10 a 150, e mais preferivelmente de 15 a 130. Se a viscosidade Mooney for
20 inferior a 10, as propriedades da borracha (por exemplo, propriedades de rompimento) tendem a diminuir. Se a viscosidade Mooney for superior a 150, uma vez que a processabilidade poderá deteriorar, pode ser difícil misturar o polímero com os ingredientes de compostagem.

25 A composição de borracha de acordo com a presente invenção inclui, preferivelmente, o polímero de dieno conjugado, modificado (componente de borracha) em uma quantidade de 20% em peso ou mais. Se a quantidade do polímero de dieno conjugado, modificado for inferior a 20%
30 em peso, uma composição de borracha possuindo as propriedades desejadas pode não ser obtida, de modo que o objetivo da presente invenção pode não ser alcançado. O teor do polímero de dieno conjugado, modificado no

componente de borracha é mais preferivelmente de 30% em peso ou mais, e específica e preferivelmente de 40% em peso ou mais.

O polímero de dieno conjugado, modificado pode ser empregado tanto individualmente quanto em combinação. Exemplos de componentes de borracha empregados em combinação com o polímero de dieno conjugado, modificado incluem uma borracha natural, uma borracha de isopreno sintético, uma borracha de butadieno, uma borracha de estireno-butadieno, uma borracha de copolímero de etileno- α -olefina, uma borracha de copolímero de etileno- α -olefina-dieno, uma borracha de copolímero de acrilonitrila-butadieno, uma borracha de cloropreno, uma borracha de butil halogenado, uma mistura destes e semelhantes. O polímero de dieno conjugado, modificado poder possuir parcialmente uma estrutura ramificada que é introduzida empregando um modificador polifuncional, tal como, tetracloreto de estanho ou tetracloreto de silício.

É preferível que a composição de borracha de acordo com a presente invenção inclua sílica e/ou negro de fumo como uma carga.

A sílica empregada como a carga não é especificamente limitada. Exemplos de sílica incluem sílica úmida (ácido silícico aquoso), sílica seca (anidrido silícico), silicato de cálcio, silicato de alumínio e semelhantes. Entre estes é preferido empregar a sílica úmida que aperfeiçoa a resistência à ruptura e garante desempenho de absorção de umidade e baixa resistência ao rolamento.

O negro de fumo empregado como carga não é especificamente limitado. Por exemplo, pode ser empregado o SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF, SAF, ou semelhantes. É preferido empregar negro de fumo que possua uma absorção de iodo (IA)

de 60 mg/g ou mais e uma absorção de ftalato de dibutila (DBP) de 80 mL/100 g ou mais. O desempenho de absorção e a resistência à ruptura são muito aperfeiçoados quando se emprega negro de fumo. É especificamente preferido o
5 emprego de HAF, ISAF ou SAF que exhibe excelente resistência ao desgaste.

A sílica e/ou o negro de fumo podem ser empregados tanto individualmente quanto em combinação.

A sílica e/ou o negro de fumo são preferivelmente
10 empregados em uma quantidade de 20 a 120 partes em peso com base em 100 partes em peso do componente de borracha. A quantidade da sílica e/ou de negro de fumo é mais preferivelmente de 25 a 100 partes em peso do ponto de vista de efeito de reforço e de aperfeiçoamento nas
15 propriedades. Se a quantidade da sílica e/ou do negro de fumo for muito pequena, a resistência à ruptura e semelhantes não serão suficientemente aperfeiçoadas. Se a quantidade da sílica e/ou de negro de fumo for muito grande a composição de borracha pode exhibir uma fraca
20 processabilidade.

A composição de borracha de acordo com a presente invenção inclui o polímero de dieno conjugado, modificado obtido pelo método mencionado acima. A composição de borracha inclui, preferivelmente, um componente de borracha
25 que contém o polímero de dieno conjugado, modificado em uma quantidade de 20% em peso ou mais e a sílica e/ou o negro de fumo em uma quantidade de 20 a 120 partes em peso, e mais preferivelmente 25 a 120 partes em peso com base em 100 partes em peso do componente de borracha.

30 Quando a sílica é empregada como uma carga de reforço, um agente de ligação de silano pode ser adicionado à composição de borracha de acordo com a presente invenção, a fim de aperfeiçoar o efeito de reforço. Exemplos de

agente de ligação de silano incluem tetrassulfeto de bis(3-trietoxissilil propil), trissulfeto de bis(3-trietoxissilil propil), dissulfeto de bis(3-trietoxissilil propil), tetrassulfeto de bis(2-trietoxissililetil), tetrassulfeto de bis(3-trimetoxissililpropil), tetrassulfeto de bis(2-trimetoxissililetil), 3-mercaptopropil trimetoxissilano, 3-mercaptopropil trietoxissilano, 2-mercaptoetil trimetoxissilano, 2-mercaptoetil trietoxissilano, tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de 3-trietoxissililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de 2-trietoxissililetil-N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropil benzotiazolila, tetrassulfeto de 3-trietoxissilil propilbenzolila, monossulfeto de metacrilato de 3-trietoxissilil propila, monossulfeto de metacrilato de 3-trimetoxissililpropila, tetrassulfeto de bis(3-dietoximetilssililpropil), 3-mercaptopropil dimetoximetilsilano, tetrassulfeto de dimetoximetilssililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de dimetoximetilssililpropil benzotiazolila e semelhantes. Entre os quais, polissulfeto de bis(3-trietoxissilil propil) e tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropil benzotiazila são preferidos do ponto de vista de melhoramento do efeito de reforço e semelhantes.

Estes agentes de ligação de silano podem ser empregados tanto individualmente quando em combinação.

Na composição de borracha de acordo com a presente invenção, uma vez que o polímero modificado que contém um grupo funcional possuindo alta afinidade com a sílica e sendo introduzido na extremidade molecular, é empregado como o componente de borracha, a quantidade do

agente de ligação de silano que é adicionada à composição de borracha pode ser reduzida. O agente de ligação de silano é normalmente empregado em uma quantidade de 1 a 20% em peso com relação à sílica, embora a quantidade possa
5 variar dependendo do tipo de agente de ligação de silano e semelhantes. Se a quantidade do agente de ligação de silano for muito pequena, o agente de ligação de silano pode não exibir um efeito suficiente. Se a quantidade de agente de ligação de silano for muito grande, o componente
10 de borracha pode ser gel. O agente de ligação de silano é preferivelmente empregado em uma quantidade de 3 a 15% em peso do ponto de vista de efeito de ligação, efeito de prevenção de gelificação e semelhantes.

As substâncias químicas normalmente empregadas na
15 indústria da borracha (por exemplo, agente de vulcanização, acelerador de vulcanização, óleo de processamento, agente preventivo de envelhecimento, agente retardador de vulcanização prematura, óxido de zinco e ácido esteárico) podem opcionalmente ser adicionados à composição de
20 borracha de acordo com a presente invenção, à medida que o objetivo da presente invenção não seja prejudicado.

A composição de borracha de acordo com a presente invenção é obtida por mistura dos componentes descritos acima usando um misturador aberto (por exemplo, rolo) ou um
25 misturador fechado (por exemplo, misturador Banbury). Após moldagem da composição de borracha, o produto moldado é vulcanizado. O produto resultante pode ser usado como vários produtos de borracha. A composição de borracha de acordo com a presente invenção pode ser usada adequadamente
30 para aplicações em pneus (por exemplo, banda de rodagem de pneus, sub-banda de rodagem, carcaça, costado e talão) e outros produtos industriais (por exemplo, isolador de vibração de borracha, para-lama, correia e mangueira). A

composição de borracha de acordo com a presente invenção é específica e apropriadamente empregada como uma borracha para banda de rodagem de pneu.

EXEMPLOS

5 A presente invenção é descrita adicionalmente pelos exemplos que se seguem. Observe que a presente invenção não está limitada aos exemplos que se seguem. Nos exemplos "parte" e "%" respectivamente, indicam "parte em peso" e "% em peso" a menos que de outra forma indicado.

10 Nos exemplos, cada item foi medido pelo método que se segue.

(1) Teor vinílico da diolefina conjugada

O teor vinílico da diolefina conjugada foi medido por 270 MHz ^1H -NMR.

15 (2) Teor estirênico

O teor estirênico foi medido por 270 MHz ^1H -NMR.

(3) Temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$)

A temperatura de transição vítrea ($^{\circ}\text{C}$) foi medida de acordo com ASTM D3418.

20 (4) Viscosidade Mooney (ML_{1+4} , 100°C)

A viscosidade Mooney (ML_{1+4} , 100°C) foi medida de acordo com JIS K 6300 empregando um rotor L (tempo de pré-aquecimento: 1 minuto, tempo de operação do rotor: 4 minutos, temperatura: 100°C).

25 (5) Avaliação das propriedades da borracha vulcanizada

Um copolímero e componentes mostrados na Tabela 5 misturados empregando um Labo Plastomill (250 cm^3) e submetidos à vulcanização a 145°C por um dado período de
30 tempo para obter uma borracha vulcanizada. As propriedades que se seguem (i) a (iii) da borracha vulcanizada foram medidas.

(i) Resistência à tensão (módulo 300%): A

resistência à tensão foi medida de acordo com JIS K 6301. A resistência à tensão foi indicada por um índice de resistência a derrapagem em superfície úmida. Um índice grande de resistência a derrapagem em superfície úmida indica maior resistência à tensão maior.

(ii) $\tan\delta$ (50°C) e $\tan\delta$ (0°C): A $\tan\delta$ (50°C) foi medida empregando um espectrômetro dinâmico fabricado pela Rheometrics Scientific Inc. (U.S.A.) em uma resistência à tensão dinâmica de 1%, uma frequência de 10 Hz, e uma temperatura de 50°C. A $\tan\delta$ (50°C) foi indicada por um índice. Um índice maior indica uma resistência ao rolamento menor. A $\tan\delta$ (0°C) foi medida empregando o espectrômetro dinâmico em uma resistência à tensão dinâmica de 0,1%, uma frequência de 10 Hz, e uma temperatura de 0°C. A $\tan\delta$ (0°C) foi indicada por um índice. Um índice maior indica uma resistência à derrapagem em superfície úmida maior.

(iii) Resistência ao desgaste (Índice de desgaste Lambourn): A resistência ao desgaste foi medida a temperatura ambiente usando um aparelho de teste Lambourn e indicada pela quantidade de desgaste em uma taxa de deslizamento de 25%. Um índice maior indica uma resistência ao desgaste maior.

Exemplo 1 (síntese do copolímero A)

Um reator de autoclave de 5 litros, no qual a atmosfera interna do mesmo foi substituída por nitrogênio foi carregado com 2.750 g de cicloexano, 41,3 g de tetraidrofurano, 125 g de estireno e 375 g de 1,3-butadieno. A temperatura da mistura dentro do reator foi ajustada para 10°C. Após a adição de 215 mg de n-butil lítio, os monômeros foram polimerizados. A reação de polimerização foi realizada sob condições termicamente isoladas. A temperatura máxima alcançou 85°C.

10 g de butadieno foram adicionados quando a taxa

de conversão de polimerização alcançou 99%. Os monômeros foram então polimerizados por cinco minutos. Uma pequena quantidade da solução polimérica no reator foi amostrada em 30 g de uma solução de cicloexano a qual foi adicionado 1 g de metanol. Após a adição de 600 mg de metiltrietoxissilano (modificador), a mistura foi submetida a uma reação de modificação por 15 minutos. Após a adição de 3,97 g de óxido de bis(2-etilexanoato) de zircônio (acelerador de condensação) a mistura foi agitada por 15 minutos. Após o término da reação, 2,6-di-terc-butil-p-cresol foi adicionado à solução polimérica. Após remoção do solvente por destilação a vapor, a borracha foi seca usando um rolo aquecido com temperatura ajustada para 110°C de modo a obter um copolímero de borracha bruta. As Tabelas 1, 2, 3 e 4 mostram a composição e as propriedades do copolímero resultante.

Exemplo 2 (síntese do copolímero B)

Um copolímero B foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1, exceto que 6,45 g de tris(2-etilexanoato) de bismuto foram empregados ao invés de 3,97 g de óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio. As tabelas 1 e 3 mostram a composição e as propriedades do copolímero B.

Exemplo 3 (síntese do copolímero C)

Um copolímero C foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1, exceto que 2,49 g de tri-sec-butóxi alumínio foram empregados ao invés de 3,97 g de óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio. As tabelas 1 e 3 mostram a composição e as propriedades do copolímero C.

Exemplos Comparativos 1 a 3 (síntese do copolímeros D a F)

Os copolímeros D a F foram obtidos da mesma maneira como no Exemplo 1, exceto que o aditivo foi alterado conforme mostrado na Tabela 1 (nenhum aditivo foi

empregado no Exemplo Comparativo 1). As tabelas 1 e 3 mostram as composições e as propriedades dos copolímeros D a F.

Exemplo 4 (síntese do copolímero G)

5 Um copolímero G foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1, exceto que 803 mg de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano foram empregados como o modificador. As tabelas 1 e 3 mostram a composição e as propriedades do copolímero G.

10 Exemplo 5 (síntese do copolímero H)

Um copolímero H foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 4, exceto que 6,45 g de tris(2-etilexanoato) de bismuto foram empregados ao invés de 3,97 g de óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio. As tabelas 1 e 3 mostram a
15 composição e as propriedades do copolímero H.

Exemplo Comparativo 4 (síntese do copolímero I)

Um copolímero I foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 4, exceto que óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio não foi empregado. As tabelas 1 e 3 mostram a
20 composição e as propriedades do copolímero I.

Exemplo 6 (síntese do copolímero J)

Um copolímero J foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1, exceto que 832 mg de 3-isocianatopropiltrimetoxissilano foram empregados como o
25 modificador. As tabelas 1 e 3 mostram a composição e as propriedades do copolímero J.

Exemplo 7 (síntese do copolímero K)

Um copolímero K foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 6, exceto que 6,45 g de tris(2-etilexanoato) de bismuto foram empregados ao invés de 3,97 g de óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio. As tabelas 1 e 3 mostram a
30 composição e as propriedades do copolímero K.

Exemplo Comparativo 5 (síntese do copolímero L)

Um copolímero L foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 6, exceto que óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio não foi adicionado. As tabelas 1 e 3 mostram a composição e as propriedades do copolímero L.

5 Exemplo 8 (síntese do copolímero M)

Um copolímero M foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1, exceto que 1.231 mg de N,N-bis(trimetil silil)aminopropiltriethoxissilano foram empregados como o modificador. As tabelas 2 e 4 mostram a composição e as
10 propriedades do copolímero M.

Exemplo 9 (síntese do copolímero N)

Um copolímero N foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 8, exceto que 6,45 g de tris(2-etilexanoato) de bismuto foram empregados ao invés de 3,97 g de óxido bis(2-
15 etilexanoato) de zircônio. As tabelas 2 e 4 mostram a composição e as propriedades do copolímero N.

Exemplo 10 (síntese do copolímero O)

Um copolímero O foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 8, exceto que 2,49 g de tri-sec-butóxi alumínio
20 foram empregados ao invés de 3,97 g de óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio. As tabelas 2 e 4 mostram a composição e as propriedades do copolímero O.

Exemplo Comparativos 6 a 8 (síntese do copolímeros P a R)

25 Os copolímeros P a R foram obtidos da mesma maneira como no Exemplo 8, exceto que o aditivo foi alterado conforme mostrado na Tabela 2 (nenhum aditivo foi empregado no Exemplo Comparativo 6). As tabelas 2 e 4 mostram as composições e as propriedades dos copolímeros P
30 a R.

Exemplo 11 (síntese do copolímero S)

Um copolímero S foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 1, exceto que 1.019 mg de N-(1,3-

dimetilbutilideno)-3-(triethoxysilil)-2-propanamina foram empregados como o modificador. As tabelas 2 e 4 mostram a composição e as propriedades do copolímero S.

Exemplo 12 (síntese do copolímero T)

5 Um copolímero T foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 11, exceto que 6,45 g tris(2-etilexanoato) de bismuto foram empregados ao invés de 3,97 g de óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio. As tabelas 2 e 4 mostram a composição e as propriedades do copolímero T.

10 Exemplo Comparativo 9 (síntese do copolímero U)

Um copolímero U foi obtido da mesma maneira como no Exemplo 11, exceto que óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio não foi adicionado. As tabelas 2 e 4 mostram a composição e as propriedades do copolímero U.

15 Exemplos 13 a 24 e Exemplos Comparativos 10 a 18

As composições contendo sílica e negro de fumo foram preparadas de acordo com a Tabela 5 empregando os polímeros A a I dos Exemplos 1 a 5 e Exemplos Comparativos 1 a 4. Na Tabela 7, um polímero V (*¹) empregado no Exemplo
20 Comparativo 19 é um SBR comercialmente disponível (JSR SL563) fabricado pela JSR Corporation.

Cada composição de borracha não vulcanizada foi vulcanizada. As propriedades da borracha vulcanizada resultante foram avaliadas. Os resultados são mostrados nas
25 Tabelas 6 e 7. Cada valor mostrado nas Tabelas 6 e 7 é um valor relativo com relação ao valor (100) do Exemplo Comparativo 19.

Como fica claro dos resultados dos Exemplos 13 a 24 e Exemplos Comparativos 10 a 18, um aumento na
30 resistência à tensão, uma diminuição na resistência ao rolamento e um aumento notável na resistência à derrapagem em superfície úmida e resistência ao desgaste foram obtidos por adição de óxido de bis(2-etilexanoato) de zircônio, 2-

etilexanoato de bismuto ou tri-sec-butóxi alumínio como o acelerador de condensação.

Tabela 1

		Exem- plo 1	Exem- plo 2	Exem- plo 3	Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 3	Exem- plo 4	Exem- plo 5	Ex. Comp. 4	Exem- plo 6	Exem- plo 7	Ex. Comp. 5
Copolímero		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Componente													
Solvente: cicloexano	(g)	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750
Agente de ajuste de teor vinílico													
Tetraidrofurano	(g)	41,3	41,3	41,3	41,3	41,3	41,3	41,3	41,3	19,3	41,3	41,3	19,3
Monômero													
Estireno	(g)	125	125	125	125	125	125	125	125	180	125	125	180
Butadieno	(g)	375	375	375	375	375	375	375	375	320	375	375	320
Iniciador													
n-Butil lítio	(mg)	215	215	215	215	215	215	215	215	215	215	215	215
Modificador													
MTES* ¹	(mg)	600	600	600	600	600	600						
GPMOS* ²	(mg)							803	803	803			
N-Si-1* ³	(mg)										832	832	832
N-Si-2* ⁴	(mg)												
N-Si-3* ⁵	(mg)												
Aditivo													
Óxido bis(2- etilexanoato) de zircônio	(g)	3,97						3,97			3,97		
Tris(2- etilexanoato) de bismuto	(g)		6,45						6,45			6,45	
Tri-sec-butóxi alumínio	(g)			2,49									
2-etilexanoato de estanho	(g)					4,09							
Tetrabutóxititân io	(g)						3,44						

- *1: Metiltrietoxissilano
- *2: 3-Glicidoxipropil trimetoxissilano
- *3: 3-Isocianatopropil trietoxissilano
- *4: N,N-Bis(trimetil silil)aminopropil
5 trietoxissilano
- *5: N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(trietoxissilil)-
2-propanamina

Tabela 2

		Exem- plo 8	Exem- plo 9	Exem- plo 10	Ex. Comp. 6	Ex. Comp. 7	Ex. Comp. 8	Exem- plo 11	Exem- plo 12	Ex. Comp. 9
Copolímero		M	N	O	P	Q	R	S	T	U
Componente										
Solvente: cicloexano	(g)	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750	2750
Agente de ajuste de teor vinílico										
Tetraidrofurano	(g)	41,3	41,3	41,3	41,3	41,3	41,3	41,3	41,3	19,3
Monômero										
Estireno	(g)	125	125	125	125	125	125	125	125	180
Butadieno	(g)	375	375	375	375	375	375	375	375	320
Iniciador										
n-Butilítio	(mg)	215	215	215	215	215	215	215	215	215
Modificador										
MTES*1	(mg)									
GPMOS*2	(mg)									
N-Si-1*3	(mg)									
N-Si-2*4	(mg)	1231	1231	1231	1231	1231	1231			
N-Si-3*5	(mg)							10191 019	1019	1019
Aditivo										
Óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio	(g)	3,97						3,97		
Tris(2-etilexanoato) de bismuto	(g)		6,45						6,45	

Tri-sec-butóxi alumínio	(g)			2,49						
2-etilexanoato de estanho	(g)					4,09				
Tetrabutóxi titânio	(g)						3,44			

- *1: Metiltrietoxissilano
- *2: 3-Glicidoxipropil trimetoxissilano
- *3: 3-Isocianatopropil trietoxissilano
- *4: N,N-Bis(trimetilsilil)aminopropil
5 trietoxissilano
- *5: N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(trietoxissilil)-
2-propanamina

Tabela 3

		Exem- plo 1	Exem- plo 2	Exem- plo 3	Ex. Comp. 1	Ex. Comp. 2	Ex. Comp. 3	Exem- plo 4	Exem- plo 5	Ex. Comp. 4	Exem- plo 6	Exem- plo 7	Ex. Comp. 5
Copolímero		A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Propriedades moleculares do polímero													
Teor estirênico	(% em peso)	20	20	20	21	20	19	20	20	20	20	20	20
Teor vinílico	(%)	59	60	58	58	58	58	59	57	58	59	57	58
Temperatura de transição vítrea	(°C)	-35	-35	-35	-36	-34	-34	-35	-35	-35	-35	-36	-35
Viscosidade Mooney		68	67	20	33	64	29	78	75	45	65	63	31

Tabela 4

				Exem- plo 8	Exem- plo 9	Exem- plo 10	Ex. Comp. 6	Ex. Comp. 7	Ex. Comp. 8	Exem- plo 11	Exem- plo 12	Ex. Comp. 9
Copolímero				M	N	O	P	Q	R	S	T	U
Propriedades moleculares do polímero												
Teor estirênico				(% em	20	20	20	21	20	19	20	20

	peso)									
Teor vinílico	(%)	59	60	58	58	58	58	59	57	58
Temperatura de transição vítrea	(°C)	-35	-35	-35	-36	-35	-34	-35	-35	-35
Viscosidade Mooney		76	71	18	39	64	27	64	65	28

Tabela 5

Componente	PHR
Copolímero	70
Borracha de polibutadieno* ¹	30
Óleo extensor* ²	37,5
Sílica* ³	70
Negro de fumo* ⁴	5,6
Agente de ligação de silano* ⁵	5,6
Ácido esteárico	2
Agente preventivo de envelhecimento* ⁶	1
Óxido de zinco	3
Acelerador de vulcanização NS* ⁷	1,5
Acelerador de vulcanização CZ* ⁸	1,8
Enxofre	1,5

*1: "BR01" fabricado pela JSR Corporation

*2: "Aromax #3" fabricado pela Fuji Kosan Co., Ltd.

5 *3: "Nipsil AQ" fabricado pela Nippon Sílica Industrial Co. Ltd.

*4: "Diablock N339" fabricado pela Mitsubishi Chemical Corp.

*5: "Si69" fabricado pela Degussa

10 *6: "Nocrac 810NA" fabricado pela Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

*7: "Nocceler NS-F" fabricado pela Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

15 *8: "Nocceler CZ" fabricado pela Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Tabela 6

		Exem- plo 13	Exem- plo 14	Exem- plo 15	Ex. Comp. 10	Ex. Comp. 11	Ex. Comp. 12	Exem- plo 16	Exem- plo 17	Ex. Comp. 13	Exem- plo 18	Exem- plo 19	Ex. Comp. 14
Propriedades de vulcanização (PSR)	Copolímero	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L
Resistência à tensão	(Índice)	111	112	111	102	105	104	112	112	104	113	111	106
tanδ (0°C)	(Índice)	114	112	110	102	106	107	116	115	106	121	119	110
tanδ (50°C)	(Índice)	115	113	111	103	107	107	117	114	105	123	120	111
Resistência ao desgaste	(Índice)	113	111	109	101	105	105	115	112	105	117	114	109

Tabela 7

		Exem- plo 20	Exem- plo 21	Exem- plo 22	Ex. Comp. 15	Ex. Comp. 16	Ex. Comp. 17	Exem- plo 23	Exem- plo 24	Ex. Comp. 18	Ex. Comp. 19
Propriedades de vulcanização (PSR)	Copolímero	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V*1
Resistência à tensão	(Índice)	115	114	112	110	111	111	113	111	108	100
tanδ (0°C)	(Índice)	134	130	125	118	120	121	121	119	115	100

tanδ (50°C)	(Índice)	141	137	130	121	125	126	125	121	118	100
Resistência ao desgaste	(Índice)	127	123	120	112	116	116	119	113	105	100

Exemplos 25 a 29 e Exemplos Comparativos 20 a 24

As composições contendo negro de fumo foram preparadas de acordo com a Tabela 8 empregando os polímeros J a U dos Exemplos 8 a 12 e Exemplos Comparativos 6 a 9. Na
 5 Tabela 8, um polímero V (*¹) empregado no Exemplo Comparativo 24 é uma SBR comercialmente disponível (JSR SL 563) fabricada pela JSR Corporation.

Cada composição de borracha vulcanizada foi vulcanizada. As propriedades da borracha vulcanizada foram
 10 avaliadas. Os resultados são mostrados na Tabela 9. Cada valor mostrado na Tabela 9 é um valor relativo com relação ao valor (100) do Exemplo Comparativo 24.

Tabela 8

Componente	PHR
Copolímero	80
Borracha de polibutadieno* ¹	20
Negro de fumo* ²	50
Ácido esteárico	2
Agente preventivo de envelhecimento 6C* ³	1
Óxido de zinco	3
Acelerador de vulcanização DPG* ⁴	0,5
Acelerador de vulcanização DM* ⁵	0,5
Acelerador de vulcanização NS* ⁶	0,5
Enxofre	1,5

*1: "IR2200" fabricado pela JSR Corporation

15 *2: "Diabblack N339" fabricado pela Mitsubishi Chemical Corp.

*3: "Ozonone 6C" fabricado pela Seiko Chemical Co., Ltd.

20 *4: "Nocceler D" fabricado pela Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

*5: "Nocceler DM" fabricado pela Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

*6: "Nocceler CZ" fabricado pela Ouchi Shinko
Chemical Industrial Co., Ltd.

Tabela 9

		Exem- plo 25	Exem- plo 26	Exem- plo 27	Ex. Comp. 20	Ex. Comp. 21	Ex. Comp. 22	Exem- plo 28	Exem- plo 29	Ex. Comp. 23	Ex. Comp. 24
Propriedades de vulcanização (PSR)	Copolímero	M	N	O	P	Q	R	S	T	U	V
Resistência à tensão	(Índice)	108	106	105	103	104	104	104	103	102	100
tanδ (0°C)	(Índice)	123	121	120	108	113	118	111	109	104	100
tanδ (50°C)	(Índice)	128	126	124	112	116	120	114	111	106	100
Resistência ao desgaste	(Índice)	121	118	120	110	113	115	116	110	105	100

Conforme fica claro dos resultados dos Exemplos 25 a 29 e Exemplos Comparativos 20 a 24, um aumento na resistência à tensão, uma diminuição na resistência ao rolamento e um aumento notável na resistência à derrapagem em superfície úmida e resistência ao desgaste foram obtidos nas composições contendo negro de fumo por adição de óxido bis(2-etilexanoato) de zircônio, 2-etilexanoato de bismuto ou tri-sec-butóxi alumínio como o acelerador de condensação.

10 **APLICABILIDADE INDUSTRIAL**

Uma composição de borracha que exibe baixa resistência ao rolamento, alta resistência à tensão, excelente resistência à derrapagem em superfície úmida e excelente resistência ao desgaste pode ser obtida por adição de sílica e/ou negro de fumo ao polímero de dieno conjugado, modificado obtido de acordo com a presente invenção e vulcanização do produto resultante de modo a obter uma borracha vulcanizada.

Portanto, a composição de borracha que inclui o polímero de dieno conjugado, modificado obtido de acordo com a presente invenção é empregada apropriadamente para aplicações em pneus (por exemplo, banda de rodagem de pneus, sub-banda de rodagem, carcaça, costado e talão) e outros produtos industriais (por exemplo, isolador de vibração de borracha, para-lama, correia e mangueira). Especificamente, a composição de borracha é empregada apropriadamente como uma borracha de banda de rodagem de pneu.

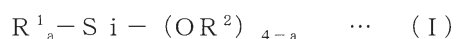
REIVINDICAÇÕES

1. Processo para produção de um polímero modificado, o processo **caracterizado** por compreender:

5 submeter uma extremidade ativa de metal alcalino de um polímero de dieno conjugado a uma reação de modificação com um composto alcoxissilano, o polímero de dieno conjugado sendo produzido submetendo um monômero de dieno ou um monômero de dieno e um monômero diferente do monômero de dieno à polimerização aniônica em um solvente
10 de hidrocarboneto empregando um iniciador de metal alcalino; e

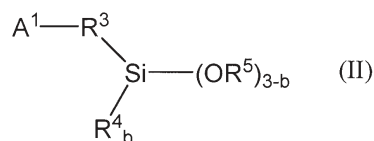
submeter o produto resultante a uma reação de condensação na presença de um acelerador de condensação que inclui um composto de pelo menos um elemento selecionado
15 dos elementos dos grupos 4 (excluindo Ti), 12, 13, e 15 da Tabela Periódica;

em que o composto alcoxissilano é pelo menos um composto alcoxissilano selecionado dos compostos alcoxissilano apresentados na fórmula geral (I) a seguir
20 e/ou seus condensados parciais,



em que R¹ e R² representam individualmente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente possuindo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático
25 monovalente possuindo 6 a 18 átomos de carbono, e a representa um inteiro de 0 a 2, contanto que, quando vários OR²s estiverem presentes, os vários OR²s possam ser os mesmos ou diferentes, e que um próton ativo não esteja incluído na molécula,

30 e os compostos alcoxissilano apresentados na fórmula geral (II) a seguir e/ou seus condensados parciais,



em que A^1 representa um grupo monovalente possuindo pelo menos um grupo funcional selecionado de um grupo imina, um grupo amina terciária cíclica, um grupo amina terciária não cíclica, um grupo piridina, um grupo silazano e um grupo bissulfeto, R^3 representa uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto divalente, R^4 e R^5 representam individualmente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente possuindo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente possuindo 6 a 18 átomos de carbono e b representa um inteiro de 0 a 2, contanto que, quando vários OR^5 s estiverem presentes, os vários OR^5 s possam ser os mesmos ou diferentes, e que um próton ativo não esteja incluído na molécula.

2. Processo, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo acelerador de condensação incluir um composto de zircônio (Zr), bismuto (Bi) ou alumínio (Al).

3. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 e 2, **caracterizado** pelo composto incluído no acelerador de condensação ser um alcóxido, um carboxilato ou um sal complexo de acetilacetato do elemento.

4. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, **caracterizado** pelo acelerador de condensação incluir pelo menos um composto selecionado de (a) um carboxilato de bismuto, (b) um alcóxido de zircônio, (c) um carboxilato de zircônio, (d) um alcóxido de alumínio, e (e) um carboxilato de alumínio.

5. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, **caracterizado** pelo polímero ser sintetizado por polimerização aniônica e o monômero

diferente do monômero de dieno ser um composto vinílico aromático.

6. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, **caracterizado** pelo monômero de dieno ser pelo menos um composto de dieno conjugado selecionado de 1,3-butadieno, isopreno e 2,3-dimetil-1,3-butadieno.

7. Processo, de acordo com qualquer uma das reivindicações 5 e 6, **caracterizado** pelo composto vinílico aromático ser estireno.

8. Polímero modificado **caracterizado** por ser produzido pelo processo, conforme definido em qualquer uma das reivindicações 1 a 7.

9. Composição de borracha **caracterizada** por compreender o polímero modificado, conforme definido na reivindicação 8.

10. Composição de borracha **caracterizada** por compreender 100 partes em peso de um componente de borracha e 20 a 120 partes em peso de sílica e/ou negro de fumo, o componente de borracha incluindo o polímero modificado conforme definido na reivindicação 8, em uma quantidade de 20% em peso ou mais.

11. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações 9 e 10, **caracterizada** pelo componente de borracha incluir 20 a 100% em peso do polímero modificado e 0 a 80% em peso de pelo menos uma borracha selecionada do grupo consistindo em uma borracha natural, uma borracha de isopreno sintético, uma borracha de butadieno, uma borracha de estireno-butadieno, uma borracha de copolímero de etileno- α -olefina, uma borracha de copolímero etileno- α -olefina-dieno, uma borracha de copolímero de acrilonitrila-butadieno, uma borracha de cloropreno, e uma borracha de butila halogenada (polímero modificado + borracha diferente do polímero modificado =

100% em peso) .