



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

(11) PI 1009262-5 B1



(22) Data do Depósito: 11/03/2010

(45) Data de Concessão: 02/07/2019

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, E PNEU PNEUMÁTICO

(51) Int.Cl.: C08L 15/00; C08C 19/25; C08F 236/10; C08K 3/04; C08K 3/36.

(30) Prioridade Unionista: 11/03/2009 JP 2009-058399; 11/03/2009 JP 2009-058407; 11/03/2009 JP 2009-058389.

(73) Titular(es): JSR CORPORATION.

(72) Inventor(es): TAKUO SONE; RYOUJI TANAKA.

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, E PNEU PNEUMÁTICO A presente invenção se refere a uma composição de borracha a partir da qual uma borracha vulcanizada adequada para produzir, por exemplo, um pneu pneumático com uma excelente resistência à abrasão, resistência à ruptura, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, e similares que pode ser preparada. A composição de borracha compreende um componente de borracha (A) compreendendo uma borracha de dieno que compreende 20% em massa ou mais de um copolímero de estireno-butadieno modificado (a1) e 5% em massa ou mais de um polímero de dieno conjugado modificado (a2), e uma carga (B), onde o polímero de dieno conjugado modificado (a2) é um polímero de dieno conjugado obtido através da modificação dos terminais ativos de um polímero de dieno conjugado que tem um teor de ligação cis-1,4 de 80% ou mais, com um composto de alcoxissilano, e a carga (B) compreende ao menos 2 a 100 partes em massa, em relação as 100 partes em massa do componente de borracha (A), de negro de fumo (b1) e 30 a 100 partes em massa, em relação às 100 partes em massa do componente de borracha (A), de sílica (b2).

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**COM- POSIÇÃO DE BORRACHA, E PNEU PNEUMÁTICO**".

CAMPO TÉCNICO

[001] A presente invenção se refere a uma composição de borracha a partir da qual uma borracha vulcanizada adequada para produzir, por exemplo, um pneu pneumático tendo excelente resistência à abrasão, resistência à ruptura, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, e similares pode ser preparada, bem como a um pneu pneumático tendo excelente resistência à abrasão, resistência à ruptura, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, e similares.

ANTECEDENTES DA INVENÇÃO

[002] De modo a responder à demanda nos últimos anos por menor consumo de combustível de automóveis, deseja-se desenvolver um material de borracha capaz de reduzir a resistência a rolamento do pneu. A redução da resistência a rolamento do pneu é alcançada tornando menor a perda de energia da borracha vulcanizada em baixa frequência. Isto é, a temperatura do pneu do automóvel alcança 50°C a 70°C durante a corrida. A frequência da força externa aplicada ao pneu (borracha da banda de rodagem) durante a corrida (a frequência é calculada a partir da velocidade do automóvel e do diâmetro do pneu) é várias dezenas de Hz. Tornar a perda de energia menor nessa temperatura e nessa condição de baixa frequência pode fornecer um pneu de melhor consumo de combustível. Assim, a ideia de "perda de energia da borracha vulcanizada em baixa frequência" se torna um indicador para a avaliação de borracha vulcanizada, em relação ao consumo de combustível do automóvel na condição de uso real do pneu. Ademais, como um indicador (indicador de laboratório) para a avaliação da borracha vulcanizada, em relação ao consumo de combustível quando a condição de corrida real foi reproduzida em um laboratório e

não por uma corrida real, é usado "tan δ a 60°C (tan δ indica perda de energia)". Tornar menor essa "tan δ a 60°C" pode fornecer um pneu de melhor consumo de combustível.

[003] Ademais, há também uma demanda por maior estabilidade de corrida do automóvel. De modo a responder a essa demanda, deseja-se também desenvolver um material de borracha capaz de aumentar a resistência ao atrito do pneu no gelo ou neve ou em rua seca. O aumento na resistência ao atrito do material de borracha é alcançado tornando maior a perda de energia da borracha vulcanizada em alta frequência. Isto é, a temperatura do pneu do automóvel alcança 50°C a 70°C, quando o freio do automóvel foi aplicado. Nesse caso, o pneu recebe uma força externa em uma alta frequência (várias dezenas de milhares de várias centenas de milhares de Hz), devido à irregularidade da superfície da rua. Tornar maior a perda de energia nessa temperatura e na condição de alta frequência pode fornecer um pneu de maior resistência ao atrito na superfície da rua (isto é, maior estabilidade em corrida). Assim, a ideia de "perda de energia de borracha vulcanizada em alta frequência" se torna um indicador para a avaliação de borracha vulcanizada, em relação à estabilidade em corrida nas condições de uso reais do pneu. Entretanto, como uma máquina de teste para medir nessa alta frequência é difícil de produzir, é impossível substituir com um indicador de laboratório de borracha vulcanizada em relação à estabilidade em corrida. Portanto, a avaliação da borracha vulcanizada por indicador de laboratório em relação à estabilidade em corrida é conduzida convertendo-se a frequência em temperatura (sob a condição de reduzir a frequência e, de modo a alcançar essa redução, reduzir a temperatura) e medindo-se "tan δ a 0°C". Tornar maior essa "tan δ a 0°C" pode fornecer um pneu de melhor estabilidade em corrida.

[004] Como mencionado acima, a demanda por menor consumo

de combustível (redução na resistência a rolamento) e a demanda por maior estabilidade em corrida (aumento na resistência ao atrito) estão em uma relação antinômica, e foi difícil satisfazer ambas essas duas propriedades. Em adição, com relação à demanda por menor consumo de combustível, há também uma necessidade por economia de peso do pneu, além da redução na resistência a rolamento. Quando mais leve o pneu necessariamente mais fina a parte da banda de rodagem; de modo a evitar o encurtamento da vida do pneu, deseja-se um material de borracha com sua propriedade de atrito e resistência à ruptura aprimoradas.

[005] De modo a satisfazer tal demanda por menor consumo de combustível e a demanda por maior estabilidade em corrida, inclui-se uma carga no material de borracha. Como uma carga, há, por exemplo, negro de fumo usado com a finalidade de aprimorar a resistência à abrasão ou reforço, e sílica usada com a finalidade de estabilidade em alta velocidade e menor consumo de combustível. Entretanto, no caso de usar sílica, a quantidade de composição de negro de fumo necessariamente diminui, assim, há um problema de diminuição na resistência à abrasão e resistência à ruptura do pneu. Também, a dispersabilidade da sílica é baixa e a operabilidade em conduzir amassamento se torna um grande problema na produção real do pneu.

[006] Como um material de borracha remediando tais problemas no caso de usar sílica, é descrita uma composição de borracha compreendendo, como componentes principais, uma borracha de (co)polímero de dieno conjugado tendo, na cadeia polimérica, um grupo amino e um grupo alcoxissilila e tendo um peso molecular de peso médio particular e uma borracha de (co)polímero de dieno conjugado tendo um peso molecular médio particular (vide, por exemplo, Documento de Patente 1). Também se descreve uma composição de borracha compreendendo um componente de borracha compreendendo

uma borracha de dieno tendo um grupo funcional particular, sílica e um componente alifático (vide, por exemplo, Documento de Patente 2).

[007] Ademais, descreve-se uma composição de borracha compreendendo um componente de borracha compreendendo um polímero de dieno conjugado modificado obtido modificando-se os terminais ativos de polímeros de dieno conjugados tendo teor de ligação cis-1,4 de 75% em mol ou mais, ao menos com um composto hidrocarbilo-silano, e sílica (vide, por exemplo, Documento de Patente 3). Ademais, descreve-se um pneu pneumático tendo uma composição de borracha que compreende um componente de borracha compreendendo o polímero de dieno conjugado modificado mencionado acima e uma borracha de copolímero de estireno-butadieno (vide, por exemplo, Documento de Patente 4).

DOCUMENTOS DA TÉCNICA ANTERIOR

DOCUMENTOS DE PATENTE

[008] Documento de Patente 1: WO 2005/085343 Pamphlet

[009] Documento de Patente 2: WO 2006/016512 Pamphlet

[0010] Documento de Patente 3: JP-A-2007-308653 Gazette

[0011] Documento de Patente 4: JP-A-2007-326942 Gazette

SUMÁRIO DA INVENÇÃO

[0012] Entretanto, mesmo que as composições de borracha descritas nos Documentos de Patente 1 a 4, e similares não tenham sido satisfatórias à alta demanda por menor consumo nos últimos anos e à demanda por estabilidade em corrida.

[0013] A presente invenção foi desenvolvida em vista de tais problemas da técnica convencional. A presente invenção ajuda em fornecer uma composição de borracha a partir da qual uma borracha vulcanizada adequada para produzir, por exemplo, um pneu pneumático tendo excelente resistência à abrasão, resistência à ruptura, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, e similares pode

ser preparado. Também, a presente invenção ajuda a fornecer um pneu pneumático tendo excelente resistência à abrasão, resistência à ruptura, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, e similares.

[0014] Os presentes inventores estudaram anteriormente de modo a alcançar as questões acima. Como um resultado, concluiu-se que as questões acima poderiam ser alcançadas compondo-se um componente de borracha compreendendo um copolímero de estireno-butadieno modificado particular e um polímero de dieno conjugado modificado, e uma carga, em particular proporções. A conclusão levou a completar a presente invenção.

[0015] Isto é, de acordo com a presente invenção, é fornecida uma composição de borracha e um pneu pneumático, como mostrado abaixo.

[1] Uma composição de borracha compreendendo um componente de borracha (A) compreendendo uma borracha de dieno compreendendo 20% em massa ou mais de um copolímero de estireno-butadieno modificado (a1) que é um copolímero de estireno-butadieno terminal-modificado e 5% em massa ou mais de um polímero de dieno conjugado modificado (a2), e uma carga (B), onde o polímero de dieno conjugado modificado (a2) é um polímero obtido submetendo-se os terminais ativos de um polímero de dieno conjugado tendo um teor de ligação cis-1,4 de 80% ou mais, ao menos à modificação principal com um composto de alcoxissilano, e a carga (B) compreende ao menos 2 a 100 partes em massa, em relação a 100 partes em massa do componente de borracha (A), de negro de fumo (b1) e 30 a 100 partes em massa, em relação a 100 partes em massa do componente de borracha (A), de sílica (b2).

[2] A composição de borracha, de acordo com [1], que adicionalmente compreende 5 a 20 partes em massa, em relação a 100

partes em massa da sílica (b2), de um agente de acoplamento silano, quando a carga (B) compreende a sílica (b2).

[3] A composição de borracha, de acordo com [1] ou [2], onde o copolímero de estireno-butadieno modificado (a1) é um copolímero obtido submetendo-se butadieno e estireno à polimerização aniônica em um solvente de hidrocarboneto usando, como um iniciador, ao menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em um metal alcalino orgânico, um metal alcalinoterroso orgânico, um composto de amida de metal alcalino e um composto de amida de metal alcalinoterroso, e então a uma reação dos terminais ativos do polímero obtido com um modificador.

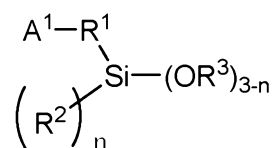
[4] Composição de borracha, de acordo com qualquer uma de [1] a [3], onde o um copolímero de estireno-butadieno modificado (a1) é um copolímero de estireno-butadieno obtido através da introdução aos terminais do copolímero de estireno-butadieno, de ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo epóxi, grupo hidroxila, grupo amino primário, grupo amino secundário, grupo amino terciário, anel hetero, e grupo alcoxissilila.

[5] A composição de borracha, de acordo com qualquer uma de [1] a [4], onde o polímero de dieno conjugado modificado (a2) é um polímero de dieno conjugado obtido submetendo-se os terminais ativos do polímero de dieno conjugado à modificação primária com o composto alcoxissilano e então submetendo-se o polímero de dieno conjugado resultante à modificação secundária na presença de um acelerador de condensação.

[6] A composição de borracha, de acordo com qualquer uma de [1] a [5], onde o composto alcoxissilano é ao menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em um composto representado pela seguinte Fórmula Geral (1), um composto representado pela seguinte Fórmula Geral (2), um composto representado pela

seguinte Fórmula Geral (3), e condensados parciais destes compostos.

Fórmula 1

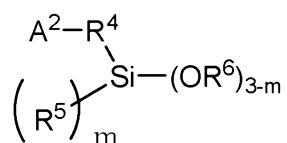


(1)

[0016] Na Fórmula Geral (1), A¹ é um grupo monovalente que tem ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo selecionado a partir do grupo (tio)epóxi, grupo (tio)isocianato, grupo (tio)cetona, grupo (tio)aldeído, grupo imino, grupo ciano, grupo amida, grupo tri-hidrocarbíl éster de ácido isocianúrico, grupo éster de ácido (tio)carboxílico, sal metálico de ácido (tio)carboxílico, anidrido de ácido carboxílico, haleto de ácido carboxílico, e grupo di-hdi-hidrocarbíl éster de ácido carbônico; R¹ é uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto inativo bivalente; cada um dentre R² e R³ é independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo de hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono; e n é um inteiro de 0 a 2. Quando há uma pluralidade de R²s, os R²s podem ser iguais ou diferentes entre si.

[0017] Adicionalmente, quando há uma pluralidade de OR³s, os OR³s podem ser iguais ou diferentes entre si. Casualmente, o composto representado pela Fórmula Geral (1) não contém, na molécula, nem próton ativo e nem sal de ônio.

Fórmula 2

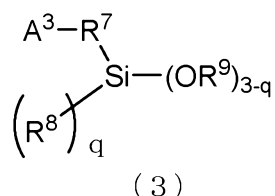


(2)

[0018] Na Fórmula Geral (2), A² é um grupo monovalente tendo ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo amino terciário cíclico ou acíclico, grupo piridila, grupo sulfeto

to, e grupo multissulfeto; R^4 é uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto inativo bivalente; cada um dentre R^5 e R^6 é independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono; e m é um inteiro de 0 a 2. Quando há uma pluralidade de R^5 s, os R^5 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Adicionalmente, quando há uma pluralidade de OR^6 s, os OR^6 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Casualmente, o composto representado pela Fórmula Geral (2) não contém, na molécula, nem próton ativo nem sal de ônio.

Fórmula 3



[0019] Na Fórmula Geral (3), A^3 é um grupo monovalente tendo ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo hidroxila, grupo tiol, grupo amino primário, sal de ônio de amina primária, grupo amino secundário cíclico ou acíclico, sal de ônio de amina secundária cíclica ou acíclica, sal de ônio de amina terciária cíclica ou acíclica, grupo tendo ligação aril Sn ou arilalquil Sn, grupo sulfonila, e grupo sulfinila; R^7 é uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto inativo bivalente; cada um dentre R^8 e R^9 é independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono; e q é um inteiro de 0 a 2. Quando há uma pluralidade de R^8 s, os R^8 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Adicionalmente, quando há uma pluralidade de OR^9 s, os OR^9 s podem ser iguais ou diferentes entre si.

[7] A composição de borracha, de acordo com [6], onde o composto alcoxissilano é ao menos qualquer um dos compostos re-

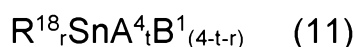
presentados pela Fórmula Geral (1) e o condensado parcial dos compostos representados pela Fórmula Geral (1).

[8] A composição de borracha, de acordo com [7], onde o composto alcoxissilano é ao menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-glicidoxipropiltriethoxissilano, e o condensado parcial desses compostos.

[9] A composição de borracha, de acordo com [5], onde o acelerador de condensação compreende ao menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em um carboxilato de 3 a 20 átomos de carbono, com estanho de número de oxidação 2, representado pela seguinte Fórmula Geral (10), um composto de estanho de número de oxidação 4, representado pela seguinte Fórmula Geral (11), e um composto de titânio de número de oxidação 4, representado pela seguinte Fórmula Geral (12) e água.

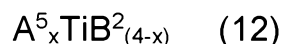


[0020] Na Fórmula Geral (10), cada um dos R^{17} s é independentemente um grupo orgânico de 2 a 19 átomos de carbono.



[0021] Na Fórmula Geral (11), A^4 é um grupo silóxi substituído com um total de três substituintes (que podem ser iguais ou diferentes entre si) selecionados a partir do grupo que consiste em um resíduo de ácido carboxílico alifático de 2 a 30 átomos de carbono, um grupo contendo 1,3-dicarbonila de 5 a 30 átomos de carbono, um grupo hidrocarbilo de 1 a 30 átomos de carbono, e um grupo hidrocarbila de 1 a 20 átomos de carbono; B^1 é um grupo hidroxila ou um átomo de halogênio; R^{18} é um grupo hidrocarboneto alifático de 1 a 30 átomos de carbono; r é um inteiro de 1 a 3; t é um inteiro de 1 ou 2; e $t + r = 3$ ou 4. Quando há uma pluralidade de A^4 s, os A^4 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Quando há uma pluralidade de R^{18} s, os R^{18} s podem

ser iguais ou diferentes entre si.



[0022] Na Fórmula Geral (12), A^5 é um grupo silóxi substituído com um total de três substituintes selecionados a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbiloxi de 1 a 30 átomos de carbono e um grupo alquila de 1 a 30 átomos de carbono; B^2 é um grupo contendo 1,3-dicarbonila de 5 a 30 átomos de carbono; e x é um inteiro de 2 ou 4. Quando há uma pluralidade de A^5 s, os A^5 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Quando há uma pluralidade de B^2 s, os B^2 s podem ser iguais ou diferentes entre si.

[10] A composição de borracha, de acordo com qualquer uma de [1] a [9], onde o polímero de dieno conjugado modificado (a2) é um polibutadieno modificado.

[11] A composição de borracha, de acordo com qualquer uma de [1] a [10], que é usada para uma borracha vulcanizada para banda de rodagem de pneu.

[12] Pneu pneumático, produzido usando uma composição de borracha de acordo com qualquer uma de [1] a [11].

[0023] A composição de borracha da presente invenção exibe tal efeito que pode preparar uma borracha vulcanizada adequada para produzir, por exemplo, um pneu pneumático tendo excelente resistência à abrasão, resistência à ruptura, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, e similares.

[0024] O pneu pneumático da presente invenção exibe tal efeito que tem excelente resistência à abrasão, resistência à ruptura, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, e similares.

MODO PARA EXECUTAR A INVENÇÃO

[0025] O modo para executar a presente invenção é descrito abaixo. Entretanto, a presente invenção não está de forma alguma restrita à seguinte modalidade e dever-se-ia interpretar que mesmo modalida-

des nas quais modificações e aprimoramentos são adicionadas apropriadamente à seguinte modalidade com base no conhecimento que os versados na técnica possuem, contanto que não haja desvio do fundamento da presente invenção que está dentro do escopo da presente invenção.

1. COMPOSIÇÃO DE BORRACHA

[0026] A composição de borracha da presente invenção compreende um componente de borracha (A) e uma carga (B). Os detalhes dessa são descritos abaixo.

COMPONENTE DE BORRACHA (A)

[0027] O componente de borracha (A) compreende uma borracha de dieno. Essa borracha de dieno compreende um copolímero de estireno-butadieno modificado (a1) (a seguir referido também como "copolímero (a1)") e um polímero de dieno conjugado modificado (a2) (a seguir referido também como "polímero (a2)"). Casualmente, é preferencial que a borracha de dieno consiste essencialmente no copolímero (a1) e do polímero (a2).

BORRACHA DE DIENO

[0028] O teor do copolímero (a1) compreendido na borracha de dieno é 20% em massa ou mais, preferencialmente 20 a 95% em massa, mais preferencialmente 25 a 90% em massa, quando o total do copolímero (a1) e do polímero (a2) é 100% em massa. Quando o teor do copolímero (a1) é inferior a 20% em massa, a borracha vulcanizada pode ser inferior em resistência à ruptura, resistência à abrasão e resistência a rolamento.

[0029] Adicionalmente, o teor do polímero (a2) compreendido na borracha de dieno é 5% em massa ou mais, preferencialmente 5 a 80% em massa, mais preferencialmente 10 a 75% em massa, quando o total do copolímero (a1) e do polímero (a2) é 100% em massa. Quando o teor do polímero (a2) é inferior a 5% em massa, a borracha

vulcanizada pode ser inferior em resistência à ruptura, resistência à abrasão e resistência a rolamento. Casualmente, é preferencial que a borracha de dieno consiste essencialmente de copolímero (a1) e polímero (a2), e é ainda preferencial que o componente de borracha (A) consista essencialmente de copolímero (a1) e polímero (a2).

COPOLÍMERO DE ESTIRENO-BUTADIENO MODIFICADO (A1)

[0030] O copolímero (a1) é um copolímero de estireno-butadieno terminal-modificado (SBR modificado). O teor da unidade estrutural derivada de 1,3-butadieno compreendida no copolímero (a1) é normalmente 55 a 99% em massa, preferencialmente 55 a 95% em massa, mais preferencialmente 58 a 90% em massa das unidades estruturais totais. Adicionalmente, o teor de ligação de vinila na unidade estrutural derivada de 1,3-butadieno é normalmente 70% ou menos, preferencialmente 15 a 70%, mais preferencialmente 18 a 67%. Quando o teor de ligação de vinila é mais do que 70%, a borracha vulcanizada pode ser inferior em resistência à ruptura, resistência à abrasão e resistência a rolamento. Casualmente, o teor de ligação de vinila na unidade estrutural derivada de 1,3-butadieno pode ser controlado adicionando-se ao menos qualquer um de um composto de éter ou um composto de amina terciária na reação de polimerização.

[0031] Como exemplos específicos do composto de éter, pode ser mencionado dietil éter, di-n-butil éter, etileno glicol dietil éter, etileno glicol dibutil éter, dietileno glicol dimetil éter, propileno glicol dimetil éter, propileno glicol dietil éter, propileno glicol dibutil éter, tetra-hidrofurano, 2,2-bis(tetra-hidrofurfuril)propano, bistetra-hidrofurfurilformal, metil éter de álcool tetra-hidrofurfurílico, etil éter de álcool tetra-hidrofurfurílico, butil éter de álcool tetra-hidrofurfurílico, α -metoxitetra-hidrofurano, dimetoxibenzeno, dimetoxietano, e similares.

[0032] Adicionalmente, como exemplos específicos do composto de amina terciária, podem ser mencionados N,N,N',N'-

tetrametiletilenodiamina, dipiperidinoetano, metil éter de N,N-dietiletanolamina, etil éter de N,N-dietiletanolamina, butil éter de N,N-dietiletanolamina, e similares.

[0033] O teor da unidade estrutural derivada de estireno compreendida no copolímero (a1) é normalmente 45% em massa ou menos, preferencialmente 5 a 42% em massa das unidades estruturais totais. Quando o teor da unidade estrutural derivada de estireno é mais do que 45% em massa, as propriedades de baixa temperatura, a resistência à derrapagem a úmido e a resistência à abrasão podem se tornar piores.

[0034] O copolímero (a1) pode ainda compreender, além da unidade estrutural derivada de 1,3-butadieno e da unidade estrutural derivada de estireno, uma unidade estrutural derivada de monômeros polifuncionais, se necessário. Como exemplos específicos do monômero polifuncional, podem ser mencionados divinilbenzeno, diisopropenilbenzeno, e similares. Casualmente, o teor da unidade estrutural derivada de monômero polifuncional no copolímero (a1) é preferencialmente inferior a 10% em massa, mais preferencialmente 5% em massa ou menos das unidades estruturais totais.

[0035] Como para o método para preparar o copolímero (a1), não há restrição particular. Entretanto, o copolímero (a1) é preferencialmente preparado, por exemplo, pela polimerização de butadieno e estireno em um solvente de hidrocarboneto por polimerização aniônica usando, como um iniciador, ao menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em um metal alcalino orgânico, um metal alcalinoterroso orgânico, um composto de amida de metal alcalino, e um composto de amida de metal alcalinoterroso, e então a uma reação dos terminais ativos do polímero, com um modificador. Esse método possibilita a produção do copolímero (a1) em uma reação, facilmente, em um alto rendimento.

[0036] Não há restrição particular às condições de reação da polimerização aniônica. Os componentes de monômero podem ser todos alimentados em uma parte ou alimentados em partes divididas. Adicionalmente, as condições tal como a temperatura da reação, o tempo da reação, e similares, podem ser selecionadas apropriadamente dependendo, por exemplo, dos tipos de quantidades de componentes de monômero.

[0037] Não há restrição particular ao tipo de solvente de hidrocarboneto. Como exemplos específicos do solvente de hidrocarboneto, podem ser mencionados butano, pentano, hexano, heptano, octano, metilciclopentano, ciclo-hexano, benzeno, tolueno, xileno, e similares. Desses, os preferenciais são butano, pentano, ciclo-hexano, hexano e heptano.

[0038] Como exemplos específicos do metal alcalino orgânico e do metal alcalinoterroso orgânico, usados como o iniciador de polimerização, podem ser mencionados alquil lítio tal como n-butil lítio, sec-butil lítio, terc-butil lítio e similares; alquilenos dilítio tal como 1,4-dilítio-butano e similares; fenil lítio; estilbeno lítio, lítio naftaleno, sódio naftaleno, potássio naftaleno, n-butil magnésio, n-hexil magnésio, etóxi cálcio, estearato de cálcio, terc-butóxi estrôntio, etóxi bário, isopropóxi bário, etil mercapto bário, terc-butóxi bário, fenóxi bário, dietil amino bário, estearato de bário, e similares.

[0039] Adicionalmente, como exemplos específicos do composto de amida de metal alcalino e composto de amida de metal alcalinoterroso, usados como iniciador de polimerização, podem ser mencionados compostos obtidos reagindo-se o metal alcalino orgânico mencionado acima ou o metal alcalinoterroso orgânico com um composto de amina secundária ou um composto de amida terciária. Nesse caso, é preferencial usar um alquil lítio como o metal alcalino orgânico e é mais preferencial usar n-butil lítio, sec-butil lítio, ou terc-butil lítio.

[0040] Como exemplos específicos do composto de aminda secundária, podem ser mencionados dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, di-n-butilamina, di-sec-butilamina, dipentilamina, di-hexilamina, di-n-octilamina, di-(2-etil-hexil)amina, díciclo-hexilamina, N-metilbenzilamina, dialilamina, morfolino, piperazina, 2,6-dimetilmorfolino, 2,6-dimetilpiperazina, 2-metilpiperazina, piperidina, 3,3-dimetilpiperidina, 2,6-dimetilpiperidina, 2,2,6,6-tetrametilpiperidina, pirrolidina, 2,5-dimetilpirrolidina, azetidina, hexametileneimina, heptametileneimina, 5-benzilóxi-indol, 3-azaspiro[5,5]undecano, 3-azabicyclo[3.2.2]nonano, carbazol, e similares.

[0041] Adicionalmente, como exemplos específicos do composto de amina terciária, podem ser mencionados N,N-dimetil-o-toluidina, N,N-dimetil-p-toluidina, N,N-dimetil-m-toluidina, α -picolino, β -picolino, γ -picolino, benzildimetilamina, benzildietilamina, benzildipropilamina, benzildibutilamina, (o-metilbenzil)dimetilamina, (m-metilbenzil)dimetilamina, (p-metilbenzil)dimetilamina, N,N-tetrametileno-o-toluidina, N,N-heptametileno-o-toluidina, N,N-hexametileno-o-toluidina, N,N-trimetilenobenzilamina, N,N-tetrametilenobenzilamina, N,N-hexametilenobenzilamina, N,N-tetrametileno(o-metilbenzil)amina, N,N-tetrametileno(p-metilbenzil)amina, N,N-hexametilen(o-metilbenzil)amina, N,N-hexametileno(p-metilbenzil)amina, e similares.

[0042] A reação com o modificador é conduzida normalmente sob as condições de temperatura de 0°C a 120°C. Casualmente, a reação de modificação pode ser conduzida sob uma condição de temperatura constante ou pode ser conduzida sob uma condição de temperatura crescente. O tempo da reação de modificação é normalmente 5 minutos ou mais, preferencialmente 10 minutos ou mais.

[0043] Como exemplos específicos do modificador, podem ser mencionados os seguintes compostos (grupos). Isto é, podem ser

mencionados poliglicidil éteres de álcool poliédrico tal como diglicidil éter de etileno glicol, triglicidil éter de glicerina, triglicidil éter de trimetiloletano, triglicidil éter de trimetillolpropano e similares; poliglicidil éteres de compostos aromáticos tendo dois ou mais grupos fenólicos tal como diglicidil éter de bisfenol A e similares; compostos de poliepóxi tal como 1,4-diglicidilbenzeno, 1,3,5-triglicidilbenzeno, polibutadieno líquido poliepoxidado e similares; amins terciárias contendo grupo epóxi tal como 4,4'-diglicidil-difenilmetilamina, 4,4'-diglicidil-dibenzilmetilamina e similares; compostos glicidilamino tal como diglicidilanilina, N,N'-diglicidil-4-glicidiloxianilina, diglicidil-o-toluidina, tetraglicidil-m-xilenodiamina, tetraglicidilaminodifenilmetano, tetraglicidil-p-fenilenodiamina, diglicidilaminometilciclo-hexano, tetraglicidil-1,3-bisaminometilciclo-hexano e similares.

[0044] Cloretos de ácido contendo grupo amino tal como cloreto de ácido bis-(1-metilpropil)carbâmico, cloreto de 4-morfolinocarbonila, cloreto de 1-pirrolidinocarbonila, cloreto de ácido N,N-dimetilcarbâmico, cloreto de ácido N,N-dietilcarbâmico e similares; compostos de silano contendo grupo epóxi tal como 1,3-bis-(glicidiloxipropil)-tetrametildisiloxano, (3-glicidiloxipropil)-pentametildisiloxano e similares; grupo amino secundário, terciário e/ou grupo amino primário contendo compostos alcóxisilano tal como 3-dimetilaminopropil(trietóxi)silano, 3-dimetilaminopropil(trimetóxi)silano, 3-dietilaminopropil(trietóxi)silano, 3-dietilaminopropil(trimetóxi)silano, 2-dimetilaminoetil(trietóxi)silano, 2-dimetilaminoetil(trimetóxi)silano, 3-dimetilaminopropil(dietóxi)metilsilano, 3-dibutilaminopropil(trietóxi)silano,

[0045] N-[3-(trimetoxissilil)-propil]-N,N'-dietil-N'-trimetilsilil-etano-1,2-diamina, N-[3-(trietoxissilil)-propil]-N,N'-dietil-N'-trimetilsilil-etano-1,2-diamina, N-[3-(metildimetoxissilil)-propil]-N,N'-dietil-N'-trimetilsilil-etano-1,2-diamina, N-[3-(metildimetoxissilil)-propil]-N,N'-dietil-N'-

trimetilsilil-p-fenilenodiamina, N-[3-(trietoxissilil)-propil]-N,N'-dietil-N'-
 trimetilsilil-p-fenilenodiamina, N-[3-(dietóximetilsilil)-propil]-N-etil-N'-(2-
 etóxietyl)-N'-trimetilsilil-etano-1,2-diamina, N-[3-(tripropoxissilil)-propil]-N-
 propil-N'-(2-etóxietyl)-N'-trietilsilil-p-fenilenodiamina, N-[2-
 (dietóximetilsilil)-1-etil]-N-etil-N'-(2-dietilamino-etil), N'-trietilsilil-etano-
 1,2-diamina, N-[3-(trietoxissilil)-propil]-N-etil-N'-(2-dietilaminoetil)-N'-
 trietilsilil-etano-1,2-diamina, N-[2-(trimetoxissilil)-etil]-N,N',N'-
 trimetiletano-1,2-diamina, N-[2-(dimetóximetilsilil)-etil]-N-etil-N',N'-
 dimetiletano-1,2-diamina,

[0046] N-[3-(trimetoxissilil)-propil]-N,N',N'-trimetilpropano-1,3-
 diamina, N-[3-(dimetoximetilsilil)-propil]-N-etil-N',N'-dimetilpropano-1,3-
 diamina, N-[3-(trietoxissilil)-propil]-N,N',N'-trietil-2-metilpropano-1,3-
 diamina, N-[3-(dimetoximetilsilil)-propil]-2,N,N',N'-tetrametilpropano-
 1,3-diamina, N-(2-dimetilaminoetil)-N'-[2-(trimetoxissilil)-etil]-N,N'-
 dimetiletano-1,2-diamina, N-[2-(dietoxipropilsilil)-etil]-N'-(3-etoxipropil)-
 N,N'-dimetiletano-1,2-diamina, N-2-(trimetoxissilil)-etil-N'-metoximetil-
 N,N'-dimetiletano-1,2-diamina, N-2-(trimetoxissilil)-etil-N,N'-dimetil-N'-
 (2-trimetilsililetil)-etano-1,2-diamina, N-2-(trietoxissilil)-etil-N,N'-dietil-N'-
 (2-dibutilmetoxissililetil)-etano-1,2-diamina,

[0047] N,N-bis(trimetilsilil)aminopropilmetildimetoxissilano, N,N-
 bis(trimetilsilil)aminopropiltrimetoxissilano, N,N-
 bis(trimetilsilil)aminopropiltriétoxissilano, N,N-
 bis(trimetilsilil)aminopropilmetildietoxissilano, N,N-bis(trimetil-
 silil)aminoetiltrimetoxissilano, N,N-
 bis(trimetilsilil)aminoetiltriétoxissilano, N,N-
 bis(trimetilsilil)aminoetilmetildimetoxissilano, N,N-
 bis(trimetilsilil)aminoetilmetildietoxissilano, N,N-
 bis(trietilsilil)aminopropilmetildimetoxissilano, N,N-
 bis(trietilsilil)aminopropiltrimetoxissilano, N,N-
 bis(trietilsilil)aminopropiltriétoxissilano, N,N-

bis(trietilsilil)aminopropilmetildietoxissilano, N,N-bis(trietil-
silil)aminoetiltrimetoxissilano, N,N-bis(trietilsilil)aminoetiltri-
etoxissilano, N,N-bis(trietilsilil)aminoetilmetildimetoxissilano, N,N-
bis(trietilsilil)aminoetilmetildietoxissilano,

[0048] N,N',N'-tris(trimetilsilil)-N-(2-aminoetil)-3-
aminopropiltri-
etoxissilano, N,N',N'-tris(trimetilsilil)-N-(2-aminoetil)-3-
aminopropilmetildietoxissilano, N,N',N'-tris(trimetilsilil)-N-(2-aminoetil)-
3-aminopropiltrimetoxissilano, N,N',N'-tris(trimetilsilil)-N-(2-aminoetil)-3-
aminopropilmetildimetoxissilano, 1-(3-trietoxissililpropil)-2,2,5,5-
tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, 1-(3-trimetoxissililpropil)-
2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, 1-(3-metildietoxissi-
lilpropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano, 1-(3-
metildimetoxissililpropil)-2,2,5,5-tetrametil-1-aza-2,5-disilaciclopentano,
1-trimetilsilil-2,2-dimetóxi-1-aza-2-silaciclopentano e similares;

[0049] Compostos de alcoxissilano contendo anel hetero tais como
3-(1-hexametilenoimino)propil(trietóxi)silano, 3-(1-
hexametilen-
oimino)propil(trimetóxi)silano, (1-
hexametilen-
oimino)metil(trimetóxi)silano, (1-hexame-
tilenoimino)metil(trietóxi)silano, 2-(1-
hexametilen-
oimino)etil(trietóxi)silano, 2-(1-
hexametilen-
oimino)etil(trimetóxi)silano, 3-(1-
pirrolidinil)propil(trietóxi)silano, 3-(1-pirrolidinil)propil(trimetóxi)silano, 3-
(1-heptametilen-
oimino)propil(trietóxi)silano, 3-(1-
dodecametilen-
oimino)propil(trietóxi)silano, 3-(1-hexa-
metilen-
oimino)propil(dietóxi)metilsilano, 3-(1-
hexametilen-
oimino)propil(dietóxi)etilsilano, 2-(trimetoxissililetil)piridina,
2-(trietoxissililetil)piridina, 4-(trimetoxissililetil)piridina, 4-
(trietoxissililetil)piridina, 3-(4-trimetilsilil-1-piperazi-
no)propilmetildimetoxissilano, 3-(4-trimetilsilil-1-
piperazino)propiltri-
etoxissilano, 3-(4-trimetilsilil-1-

piperazino)propiltributoxissilano, 3-(3-trimetilsilil-1-imi-
 dazolidinil)propiletildietoxissilano, 3-(3-trimetilsilil-1-
 imidazolidinil)propiltriotoxissilano, 3-(3-trimetilsilil-1-hexa-
 hidropirimidinil)propilmetildimetoxissilano, 3-(3-trimetilsilil-1-hexa-
 hidropirimidinil)propiltriotoxissilano, 4-(4-trimetilsilil-1-
 piperazinil)butiltriotoxissilano, 1-[3-(triotoxissilil)-propil]-4-
 metilpiperazina, 1-[3-(dietoxietilsilil)-propil]-4-metilpiperazina,
 [0050] 1-[3-(trimetoxissilil)-propil]-3-metilimidazolidina, 1-[3-
 (dietoxietilsilil)-propil]-3-etilimidazolidina, 1-[3-(trietsilil)-propil]-3-
 metilhexa-hidropirimidina, 1-[3-(dimetoximetilsilil)-propil]-3-metilhexa-
 hidropirimidina, 3-[3-(tributoxissilil)-propil]-1-metil-1,2,3,4-tetra-
 hidropirimidina, 3-[3-(dimetoximetilsilil)-propil]-1-etil-1,2,3,4-tetra-
 hidropirimidina, 1-(2-etoxietil)-3-[3-(trimetoxissilil)-propil]-imidazolidina,
 2-{3-[3-(trimetoxissilil)-propil]-tetra-hidropirimidina-1-il}-etildimetilamina,
 2-(trimetoxissilil)-1,3-dimetilimidazolidina, 2-(dietoxietilsilil)-1,3-
 dietilimidazolidina, 2-(triotoxissilil)-1,4-dietilpiperazina, 2-(dimetoximetil-
 silil)-1,4-dimetilpiperazina, 5-(triotoxissilil)-1,3-dipropil-hexa-
 hidropirimidina, 5-(dietoxietilsilil)-1,3-dietil-hexa-hidropirimidina, 2-[3-(2-
 dimetilaminoetil)-2-(etildimetoxissilil)-imidazolidin-1-il]-etil-dimetilamina,
 [0051] 5-(trimetoxissilil)-1,3-bis-(2-metoxissilil)-hexa-
 hidropirimidina, 5-(etildimetoxissilil)-1,3-bis-(2-trimetilsililetil)-hexa-
 hidropirimidinil)-1,3-dimetilimidazolidina, 2-(3-dietoxietilsilil-propil)-1,3-
 dietilimidazolidina, 2-(3-triotoxissilil-propil)-1,4-dietilpiperazina, 2-(3-
 dimetoximetilsilil-propil)-1,4-dimetilpiperazina, 5-(3-triotoxissilil-propil)-
 1,3-dipropil-hexa-hidropirimidina, 5-(3-dietoxietilsilil-propil)-1,3-dietil-
 hexa-hidropirimidina, 2-[3-(2-dimetilaminoetil)-2-(3-etildimetoxissilil-
 propil)-imidazolidin-1-il]-etil-dimetilamina, 5-(3-trimetoxissilil-propil)-1,3-
 bis-(2-metoxietil)-hexa-hidropirimidina, 5-(3-etildimetoxissilil-propil)-1,3-
 bis-(2-trimetilsililetil)-hexa-hidropirimidina, 3-[3-(trimetilsililetilamino)-1-
 pirrolidinil]-propil-metildietoxissilano, 3-[3-(trimetilsililpropilamino)-1-

pirrolidinil]-propil-trietoxissilano, e similares;

[0052] Compostos de silano contendo grupo sulfeto tais como sulfeto de (trimetilsilil) [3-(trimetoxissilil)propila], sulfeto de (trimetilsilil) [3-(trietoxissilil)propila], sulfeto de (trimetilsilil) [3-(tripropoxissilil)propila], sulfeto de (trimetilsilil) [3-(tributoxissilil)propila], sulfeto de (trimetilsilil) [3-(metildimetoxissilil)propila], sulfeto de (trimetilsilil) [3-(metildietoxissilil)propila], sulfeto de (trimetilsilil) [3-(metildipropoxissilil)propila], sulfeto de (trimetilsilil) [3-(metildibutoxissilil)propila] e similares;

[0053] Compostos de azilidina N-substituída tais como etilenoimina, propilenoimina e similares; alcoxissilanos tal como metiltrietoxissilano e similares; compostos de (tio)benzofenona tendo grupo amino e/ou amino substituído, tal como 4-N,N-dimetilaminobenzofenona, 4-N,N-di-terc-butilaminobenzofenona, 4-N,N-difenilaminobenzofenona, 4,4'-bis(dimetilamino)benzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, 4,4'-bis(difenilamino)benzofenona, N,N,N',N'-bis-(tetraetilamino)benzofenona e similares; compostos de benzaldeído tendo grupo amino e/ou amino substituído, tal como 4-N,N-dimetilaminobenzaldeído, 4-N,N-difenilaminobenzaldeído, 4-N,N-divinilaminobenzaldeído e similares; pirrolidonas N-substituídas tais como N-metil-2-pirrolidona, N-vinil-2-pirrolidona, N-fenil-2-pirrolidona, N-terc-butil-2-pirrolidona, N-metil-5-metil-2-pirrolidona e similares; piperidona N-substituídas tais como N-metil-2-piperidona, N-vinil-2-piperidona, N-fenil-2-piperidona e similares; lactamas N-substituídas tais como N-metil- ϵ -caprolactama, N-fenil- ϵ -caprolactama, N-metil- ω -laurilolactama, N-vinil- ω -laurilolactama, N-metil- β -propiolactama, N-fenil- β -propiolactama e similares; e além disso,

[0054] N,N-bis-(2,3-epoxipropóxi)-anilina, 4,4-metileno-bis-(N,N-glicidilanilina), tris-(2,3-epoxipropil)-1,3,5-triazina-2,4,6-trionas, N,N-dietilacetamida, N-metilmaleimida, N,N-dietil ureia, 1,3-dimetiletileno

ureia, 1,3-diviniletileno ureia, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, 1-metil-3-etil-2-imidazolidinona, 4-N,N-dimetilaminoacetofenona, 4-N,N-dietilaminoacetofenona, 1,3-bis(difenilamino)-2-propanona, e 1,7-bis(metiletilamino)-4-heptanona, e similares.

[0055] A modificação do terminal de um copolímero de estireno-butadieno usando o modificador mencionado acima possibilita a produção do copolímero (a1). Casualmente, o copolímero (a1) obtido é preferencialmente um copolímero de estireno-butadieno no qual ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo epóxi, hidroxila, amino primário, amino secundário, amino terciário, anel hetero, e grupo alcoxissilila é introduzido nos terminais do copolímero de estireno-butadieno.

[0056] O peso molecular médio do equivalente de estireno (Mw) por cromatografia de coluna de permeação de gel do copolímero (a1) é preferencialmente 150.000 a 2.000.000, mais preferencialmente 150.000 a 1.500.000, particularmente preferencialmente 160.000 a 1.000.000. Quando o Mw do copolímero (a1) é inferior a 150.000, a borracha vulcanizada obtida pode ser inferior em resistência à tração, resistência à abrasão e resistência a rolamento. Ademais, quando o Mw é superior a 2.000.000, a composição de borracha obtida pode ser inferior em processabilidade, ou na dispersabilidade da carga (B) no amassamento, ou a borracha vulcanizada pode ser inferior em resistência à tração, resistência à abrasão, resistência a rolamento e resistência à derrapagem a úmido.

[0057] A temperatura de transição do vidro (Tg) do copolímero (a1) medida com base em ASTM D 3418 é normalmente -5°C ou menos, preferencialmente -10°C ou menos, mais preferencialmente -10°C a -90°C. Controlando-se a temperatura de transição do vidro (Tg) do copolímero (a1) em -5°C ou menos, a borracha vulcanizada pode ter resistência a rolamento aprimorada sem deteriorar sua resistência à der-

rapagem a úmido. Casualmente, a temperatura de transição do vidro (Tg) do copolímero (a1) pode ser controlada ajustando-se o teor de ligação de vinila na unidade estrutural derivada de 1,3-butadieno ou o teor da unidade estrutural derivada de estireno.

[0058] A viscosidade Mooney (ML₁₊₄, 100°C) do copolímero (a1) é preferencialmente 20 a 200, mais preferencialmente 30 a 100. Quando a viscosidade Mooney (ML₁₊₄, 100°C) do copolímero (a1) é inferior a 10, a borracha vulcanizada pode ser inferior em resistência à tração, resistência à abrasão e resistência a rolamento. Ademais, quando a viscosidade Mooney (ML₁₊₄, 100°C) do copolímero (a1) é superior a 200, a composição de borracha obtida pode ser inferior em processabilidade. Entretanto, mesmo quando a viscosidade Mooney (ML₁₊₄, 100°C) é superior a 200, a viscosidade Mooney pode ser reduzida adicionando-se um óleo extensor ou um polímero líquido tendo um peso molecular médio (Mw) inferior a 150.000. Em particular, a adição de um óleo extensor é preferencial porque a carga (B) pode ser disperso fina e uniformemente desse modo, permitindo a processabilidade aprimorada, vulcanizabilidade aprimorada e, em particular, resistência à abrasão aprimorada.

[0059] Como exemplos específicos do óleo extensor, um óleo mineral, um agente de amolecimento, e similares podem ser mencionados. A constante viscosidade-gravidade (a seguir referida como "V.G.C") do óleo extensor é preferencialmente 0,790 a 1.100, mais preferencialmente 0,790 a 1.049, particularmente preferencialmente 0,790 a 0,999, mais preferencialmente 0,790 a 0,949.

[0060] Quando o óleo extensor é adicionado, a quantidade de adição desse é normalmente 10 a 100 partes em massa, preferencialmente 15 a 90 partes em massa em relação a 100 partes em massa do copolímero (a1). Quando a quantidade de adição do óleo extensor é inferior a 10 partes em massa, o efeito da adição de óleo extensor

pode não ser obtido. Ademais, quando a quantidade de adição é superior a 100 partes em massa, o copolímero (a1) pode se tornar significativamente mole e a composição de borracha obtida pode ser inferior em processabilidade.

POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO MODIFICADO (A2)

[0061] O polímero (a2) é um polímero obtido submetendo-se os terminais ativos de um polímero de dieno conjugado onde o teor de ligação cis-1,4 é 80% ou mais para modificação primária com um composto alcoxissilano.

[0062] O teor do polímero (a2) contido na borracha de dieno é 5% em massa ou mais, preferencialmente 5 a 80% em massa, mais preferencialmente 10 a 75% em massa em relação ao total da borracha de dieno. Quando o teor do polímero (a2) contido na borracha de dieno é inferior a 5% em massa, a borracha vulcanizada fornece baixa resistência a rolamento e em resistência à derrapagem a úmido.

[0063] A viscosidade Mooney (ML_{1+4} , 100°C) do polímero (a2) é preferencialmente 10 a 150, mais preferencialmente 15 a 70. Quando a viscosidade Mooney é inferior a 10, a borracha vulcanizada obtida tende a se tornar baixa em propriedades tais como resistência à tração. Ademais, quando a viscosidade Mooney é superior a 150, a composição de borracha se torna baixa em processabilidade, e o amassamento com a carga (B), e similar tende a ser difícil.

[0064] O polímero (a2) pode ser preparado, por exemplo, polimerizando-se um composto de dieno conjugado, junto com outro monômero, se necessário, na presença de um catalisador de polimerização para obter um polímero de dieno conjugado e então submetendo-se os terminais ativos do polímero de dieno conjugado obtido à modificação primária com um composto alcoxissilano.

POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO

[0065] O polímero de dieno conjugado usado para a preparação

do polímero (a2) tem, na unidade estrutural derivada de composto de dieno conjugado, um teor de ligação cis-1,4 de 80% ou mais, preferencialmente 82% ou mais, mais preferencialmente 84% ou mais. Como para o método de reação de polimerização para preparar esse polímero de dieno conjugado, não há restrição particular, e podem ser usados métodos convencionais tais como método de polimerização em solução, método de polimerização em fase gasosa, método de polimerização em massa ou similar. Desses, o método de polimerização em solução é preferencial. No método de polimerização em solução, é preferencial usar um solvente orgânico inerte na reação, como um solvente de polimerização. Como exemplos específicos do solvente orgânico usado como um solvente de polimerização podem ser mencionados solventes tais como solvente alifático, solvente alicíclico, solvente aromático e similares. Mais especificamente, podem ser mencionados propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, ciclohexano, propeno, 1-buteno, isobuteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno, e similares. Ademais, esses solventes podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos.

[0066] Na polimerização, a temperatura de reação é preferencialmente -80 a 150°C, mais preferencialmente -20 a 120 °C. Adicionalmente, na polimerização, a pressão é preferencialmente uma pressão suficiente para manter o monômero (composto de dieno conjugado) substancialmente em uma fase líquida. Casualmente, embora a pressão dependa, por exemplo, dos tipos de monômero e solvente ou da temperatura da reação, é preferencial conduzir a polimerização em uma alta pressão. Tal alta pressão pode ser controlada, por exemplo, por operação tal como pressurização do recipiente reacional com um gás inerte. Casualmente, é preferencial que cada material cru a ser usado tal como catalisador de polimerização, solvente orgânico, monôme-

ro(s) e similares seja substancialmente isento de substâncias de inibição de reação tal como água, oxigênio, dióxido de carbono e composto prótico.

[0067] Como exemplos específicos do composto de dieno conjugado, podem ser mencionados 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 1,3-hexadieno e similares. Desses, 1,3-butadieno é preferencial (isto é, o polímero (a2) é preferencialmente um polibutadieno modificado). Casualmente, esses compostos de dieno conjugados podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos.

[0068] O polímero de dieno conjugado pode ter uma estrutura derivada de um monômero além do composto de dieno conjugado. Entretanto, o composto de dieno conjugado é usado preferencialmente em uma quantidade de 80% em mol ou mais em relação aos monômeros totais.

[0069] De modo a alcançar um teor de ligação cis-1,4 do polímero de dieno conjugado, de 80% ou mais, a reação de polimerização é conduzida preferencialmente na presença de um catalisador de polimerização. Como um catalisador de polimerização, um catalisador descrito no WO 03/046020 Pamphlet pode ser usado preferencialmente. Mais especificamente, os catalisadores de polimerização tendo os seguintes componentes (e) a (g) como componentes principais são preferenciais. Usando tal catalisador de polimerização, pode-se preparar um polímero de dieno conjugado que tem uma distribuição de peso molecular estreita e um teor de ligação cis-1,4 de 80% ou mais. Ademais, esse catalisador de polimerização não é dispendioso se comparado com o catalisador de metalloceno convencionalmente usado e não precisa de reação de polimerização em temperatura extremamente baixa. Então, a reação de polimerização usando esse catalisador de polimerização é fácil em operação e útil como uma etapa para produ-

ção industrial.

[0070] Componente (e): Composto contendo elemento lantanídeo contendo ao menos qualquer elemento lantanídeo (elementos terra rara de números atômicos 57 a 71 da tabela periódica), ou o produto de reação obtido pela reação de composto contendo elemento lantanídeo com a base de Lewis.

[0071] Componente (f): Alumoxano, e/ou composto de alumínio orgânico representado pela Fórmula Geral (4) $AlR^{10}R^{11}R^{16}$ (na Fórmula Geral (4), R^{10} e R^{11} são cada um independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto de 1 a 10 átomos de carbono, e R^{16} é um grupo hidrocarboneto de 1 a 10 átomos de carbono).

[0072] Componente (g): Composto contendo halogênio contendo ao menos um elemento halogênio na estrutura molecular.

[0073] O componente (e) é um composto contendo elemento lantanídeo contendo ao menos qualquer elemento lantanídeo (elementos terra rara de números atômicos 57 a 71 da tabela periódica), ou um produto de reação obtido pela reação do composto contendo elemento lantanídeo com uma base de Lewis. Como exemplos específicos do elemento lantanídeo, podem ser mencionados neodímio, praseodímio, cério, lantânio, galodínio, samário, e similares. Desses, o neodímio é preferencial. Casualmente, esses elementos lantanídeos podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos. Como exemplos específicos do composto contendo elemento lantanídeo, podem ser mencionados carboxilatos, alcóxidos, complexos β -dicetona, fosfatos, fosfitos, e similares de elementos lantanídeos. Desses, os carboxilatos ou fosfatos de elementos lantanídeos são preferenciais, e os carboxilatos de elementos lantanídeos são mais preferenciais.

[0074] Como exemplos específicos do carboxilato de elemento lantanídeo, podem ser mencionados compostos representados pela

Fórmula Geral (5) $(R^{13}-CO_2)_3M$ [onde, M é um elemento lantanídeo e R^{13} é um grupo hidrocarboneto de 1 a 20 átomos de carbono (preferencialmente saturados ou insaturados, e de cadeia linear, ramificada ou cíclica)]. Casualmente, o grupo carboxila se liga a um átomo de carbono primário, secundário ou terciário. Como exemplos específicos do grupo carboxila, podem ser mencionados sais de ácido octanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido naftênico, e ácido versático (marca, um produto de Shell Chemical) (um ácido carboxílico no qual o grupo carboxila se liga a um átomo de carbono terciário), e similares. Desses, um sal de ácido 2-etil-hexanoico, ácido naftênico ou ácido versático é preferencial.

[0075] Como exemplos específicos o alcóxido de elemento lantanídeo, podem ser mencionados os compostos representados pela Fórmula Geral (6) $(R^{14}O)_3M$ [onde, M é um elemento lantanídeo e R^{14} é um grupo hidrocarboneto de 1 a 20 átomos de carbono (preferencialmente saturados ou insaturados, e de cadeia linear, ramificada ou cíclica)]. Casualmente, o grupo alcóxi se liga a um átomo de carbono primário, secundário ou terciário. Como exemplos específicos do grupo alcóxi podem ser mencionados o grupo 2-etil-hexilalcóxi, grupo oleilalcóxi, grupo estearilalcóxi, grupo fenóxi, grupo benzilalcóxi, e similares. Desses, o grupo 2-etil-hexilalcóxi e o grupo benzilalcóxi são preferenciais.

[0076] Como exemplos específicos da parte de complexo β -dicetona do complexo β -dicetona de elemento lantanídeo, podem ser mencionados o complexo acetilacetona, complexo benzoilacetona, complexo propionitriloacetona, complexo valerilacetona, complexo etilacetilacetona e similares. Desses, o complexo acetilacetona e o complexo etilacetilacetona são preferenciais.

[0077] Como exemplos específicos da porção fosfato do fosfato de elemento lantanídeo e da porção fosfito do fosfito de elemento lanta-

noide, podem ser mencionados sais de fosfato de bis(2-etil-hexila), fosfato de bis(1-metil-heptila), fosfato de bis(p-nonilfenila), fosfato de bis(poli-etileno glicol-p-nonilfenila), fosfato de (1-metil-heptil)(2-etil-hexila), fosfato de (2-etil-hexil)(p-nonilfenila), mono-2-etil-hexil de ácido 2-etil-hexil fosfônico, mono-p-nonilfenil de ácido 2-etil-hexil fosfônico, ácido bis(2-etil-hexil)fosfínico, ácido bis(1-metil-heptil)fosfínico, ácido bis(p-nonilfenil)fosfínico, ácido (1-metil-heptil)(2-etil-hexil) fosfínico, ácido (2-etil-hexil)(p-nonilfenil) fosfínico, e similares. Desses, os sais de fosfato de bis(2-etil-hexil), fosfato de bis(1-metil-heptil), mono-2-etil-hexil de ácido 2-etil-hexil fosfônico ou ácido bis(2-etil-hexil) fosfínico são preferenciais.

[0078] Dos exemplos acima, como compostos contendo elemento lantanoide, o fosfato de neodímio ou carboxilato de neodímio é mais preferencial, e particularmente preferencial é o carboxilato tal como 2-etil-hexanoato de neodímio, sal de ácido versático de neodímio, ou similares.

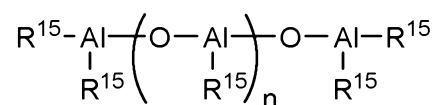
[0079] De modo a dissolver o composto contendo elemento lantanoide em um solvente ou armazenar o composto estável por um longo período, é preferencial misturar o composto contendo elemento lantanoide com uma base de Lewis, ou reagir o composto contendo elemento lantanoide com uma base de Lewis para formar um produto de reação. A quantidade de uso da base de Lewis é preferencialmente 30 mols ou menor, mais preferencialmente 1 a 10 mols por 1 mol do elemento lantanoide. Como exemplos específicos da base de Lewis, podem ser mencionados acetilacetona, tetra-hidrofurano, piridina, N,N-dimetilformamida, tiofeno, difenil éter, trietilamina, composto de fósforo orgânico, álcool monovalente ou bivalente, e similares. Casualmente, os componentes (e) mencionados acima podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos.

[0080] O componente (f) é um alumoxano e/ou um composto de

alumínio orgânico representado pela Fórmula Geral (7) $\text{AlR}^{12}\text{R}^{13}\text{R}^{14}$ [onde R^{12} e R^{13} são cada um independentemente um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto de 1 a 10 átomos de carbono e R^{14} é um grupo hidrocarboneto de 1 a 10 átomos de carbono].

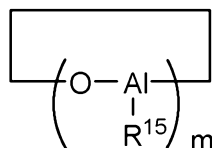
[0081] O alumoxano (referido também como aluminoxano) é um composto tendo uma estrutura representada pela seguinte Fórmula Geral (8) ou (9). O alumoxano pode também ser uma combinação de alumoxanos, descrita em Fine Chemical 23, (9), 5 (1994), J. Am. Chem. Soc., 115, 4971 (1993), e J. Am. Chem. Soc., 117, 6465 (1995).

Fórmula 4



(8)

Fórmula 5



(9)

[0082] Nas fórmulas gerais (8) e (9), R^{15} é um grupo hidrocarboneto de 1 a 20 átomos de carbono. Adicionalmente, cada um dentre n na Fórmula Geral (8) e m na Fórmula Geral (9) é um número inteiro de 2 ou mais. Como exemplos específicos do grupo hidrocarboneto de 1 a 20 átomos de carbono representados com R^{15} nas fórmulas gerais (8) e (9), podem ser mencionados o grupo metila, grupo etila, grupo propila, grupo butila, grupo isobutila, grupo terc-butila, grupo hexila, grupo iso-hexila, grupo octila, grupo iso-octila, e similares. Desses, o grupo metila, o grupo etila, o grupo isobutila e o grupo terc-butila são preferenciais, e o grupo metila é mais preferencial. Adicionalmente, cada um dentre n na Fórmula Geral (8) e m na Fórmula Geral (9) é preferencialmente um número inteiro de 4 a 100.

[0083] Como exemplos específicos do alumoxano, podem ser

mencionados metil alumoxano (MAO), etil alumoxano, n-propil alumoxano, n-butil alumoxano, isobutil alumoxano, terc-butil alumoxano, hexil alumoxano, isohexil alumoxano, e similares. O alumoxano pode ser preparado por um método convencional conhecido. Ele pode ser preparado, por exemplo, adicionando-se monocloreto de trialkil alumínio ou dialquil alumínio em um solvente orgânico tal como benzeno, tolueno, xileno ou similar, depois adicionando-se água, vapor, gás nitrogênio contendo vapor, ou um sal tendo água de cristalização, tal como sulfato de cobre penta-hidratado, sulfato de alumínio hexadecahidratado ou similar, e originando uma reação. Esses alumoxanos podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos.

[0084] Como exemplos específicos do composto de alumínio orgânico representado pela Fórmula Geral (7), podem ser mencionados trimetil alumínio, trietil alumínio, tri-n-propil alumínio, tri-isopropil alumínio, tri-n-butil alumínio, tri-isobutil alumínio, tri-terc-butil alumínio, tri-pentil alumínio, tri-hexil alumínio, triciclo-hexil alumínio, trioctil alumínio, dietil alumínio hidrogenado, di-n-propil alumínio hidrogenado, di-n-butil alumínio hidrogenado, di-isobutil alumínio hidrogenado, di-hexil alumínio hidrogenado, di-isohexil alumínio hidrogenado, dioctil alumínio hidrogenado, di-isooctil alumínio hidrogenado, etil alumínio di-hidratado, n-propil alumínio di-hidratado, isobutil alumínio di-hidratado, e similares. Desses, são preferenciais trietil alumínio, tri-isobutil alumínio, dietil alumínio hidrogenado, di-isobutil alumínio hidrogenado, ou similares. Esses compostos de alumínio orgânico podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos.

[0085] O componente (g) é um composto contendo halogênio contendo ao menos um átomo de halogênio na estrutura molecular. Como exemplos específicos do componente (g), pode ser mencionado um produto de reação entre haleto de metal e base de Lewis, cloreto de

dietil alumínio, tetracloreto de silício, trimetilclorosilano, metildiclorosilano, dimetildiclorosilano, metiltriclorosilano, dicloreto de etil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio, tetracloreto de estanho, tricloreto de estanho, tricloreto de fósforo, cloreto de benzoíla, cloreto de terc-butila, iodeto de trimetilsilila, iodeto de trietilsilila, di-iodeto de dimetilsilila, iodeto de dietil alumínio, iodeto de metila, iodeto de butila, iodeto de hexila, iodeto de octila, iodofórmio, di-iodometano, iodo, iodeto de benzilideno e similares.

[0086] Como exemplos específicos do haleto de metal, podem ser mencionados cloreto de berílio, brometo de berílio, iodeto de berílio, cloreto de magnésio, brometo de magnésio, iodeto de magnésio, cloreto de cálcio, brometo de cálcio, iodeto de cálcio, cloreto de bário, brometo de bário, iodeto de bário, cloreto de zinco, brometo de zinco, iodeto de zinco, cloreto de cádmio, brometo de cádmio, iodeto de cádmio, cloreto de mercúrio, brometo de mercúrio, iodeto de mercúrio, cloreto de manganês, brometo de manganês, iodeto de manganês, cloreto de rênio, brometo de rênio, iodeto de rênio, cloreto de cobre, iodeto de cobre, cloreto de prata, brometo de prata, iodeto de prata, cloreto de ouro, brometo de ouro, iodeto de ouro, e similares. Desses, são preferenciais cloreto de magnésio, cloreto de cálcio, cloreto de bário, cloreto de manganês, cloreto de zinco, cloreto de cobre, iodeto de magnésio, iodeto de cálcio, iodeto de bário, iodeto de manganês, iodeto de zinco, e iodeto de cobre, e mais preferenciais são cloreto de magnésio, cloreto de manganês, cloreto de zinco, cloreto de cobre, iodeto de magnésio, iodeto de manganês, iodeto de zinco, e iodeto de cobre.

[0087] Como exemplos específicos da base de Lewis usada para a produção do produto de reação entre o haleto de metal e base de Lewis, podem ser mencionados compostos de fósforo, compostos de carbonila, compostos de nitrogênio, compostos de éter, álcoois, e simi-

lares. Mais especificamente, podem ser mencionados fosfato de tributila, fosfato de tri-2-etil-hexila, fosfato de trifenila, fosfato de tricresila, trietil fosfino, tributil fosfino, trifenil fosfino, dietil fosfino etano, difenil fosfino etano, acetil acetona, benzoil acetona, propionitrilo acetona, valeril acetona, etil acetil acetona, acetoacetato de metila, acetoacetato de etila, acetoacetato de fenila, malonato de dimetila, malonato de dietila, malonato de difenila, ácido acético, ácido octanoico, ácido 2-etil-hexanoico, ácido oleico, ácido esteárico, ácido benzoico, ácido nafênico, "ácido versático" (marca, um produto de Shell Chemical) (um ácido carboxílico no qual o grupo carboxila se liga ao átomo de carbono terciário), trietilamina, N,N-dimetilacetamida, tetra-hidrofurano, difenil éter, álcool 2-etil-hexílico, álcool oleílico, álcool estearílico, fenol, álcool benzílico, 1-decanol, álcool laurílico, e similares. Desses, são preferenciais fosfato de tri-2-etil-hexila, fosfato de tricresila, acetilacetona, ácido 2-etil-hexanoico, ácido versático, álcool 2-etil-hexílico, 1-decanol, álcool laurílico, e similares.

[0088] A quantidade da base de Lewis usada para a produção do produto de reação entre haleto de metal e base de Lewis é preferencialmente 0,01 a 30 mol, mais preferencialmente 0,05 a 10 mols por 1 mol do haleto de metal. A reação de polimerização usando um catalisador de polimerização contendo, como um componente principal, o produto de reação entre haleto de metal e base de Lewis é preferencial porque a quantidade de metal restante no polímero de dieno conjugado obtido pode ser reduzida.

[0089] As quantidades de uso de cada componente (componentes (e) a (g)) que são os componentes principais do catalisador de polimerização, podem ser ajustadas apropriadamente se necessário. A quantidade de uso do componente (e) é preferencialmente 0,00001 a 1,0 mmol, mais preferencialmente 0,0001 a 0,5 mmol em relação a 100 g do composto de dieno conjugado. Quando a quantidade de uso do

componente (e) é inferior a 0,00001 mmol, a atividade de polimerização tende a ser baixa. Ademais, quando a quantidade de uso excede 1,0 mmol, a concentração de catalisador é alta, o que pode exigir uma etapa de desmineralização.

[0090] Quando o componente (f) é um alumoxano, a quantidade preferencial do alumoxano contida no catalisador de polimerização pode ser mostrada pela razão molar do componente (e) e o alumínio (Al) contido no alumoxano. Isto é, (o componente (e)): (o alumínio (Al) contido no alumoxano) (razão molar) é preferencialmente 1:1 a 1:500, mais preferencialmente 1:3 a 1:250, particularmente preferencialmente 1:5 a 1:200. Quando a razão molar está fora dessas faixas, a atividade do catalisador tende a ser baixa, ou uma etapa para remoção de resíduos de catalisador pode ser exigida.

[0091] Adicionalmente, quando o componente (f) é um composto de alumínio orgânico, a quantidade preferencial do composto de alumínio orgânico contido no catalisador de polimerização pode ser mostrada pela razão molar do componente (e) e do composto de alumínio orgânico. Isto é, (o componente (e)): (o composto de alumínio orgânico) (razão molar) é preferencialmente 1:1 a 1:700, mais preferencialmente 1:3 a 1:500. Quando a razão molar está fora dessas faixas, a atividade do catalisador tende a ser baixa, ou uma etapa para remoção de resíduos de catalisador pode ser exigida.

[0092] A quantidade preferencial do componente (g) no catalisador de polimerização pode ser mostrada pela razão molar do átomo de halogênio contido no componente (g) e no componente (e). Isto é, (o átomo de halogênio)/(o componente (e)) (razão molar) é preferencialmente 0,1 a 20, mais preferencialmente 0,2 a 15, particularmente preferencialmente 0,5 a 8.

[0093] O catalisador de polimerização pode conter, além dos componentes (e) a (g), ao menos qualquer (a seguir referido também como

"cocatalisador") de um composto de dieno conjugado e de um composto de dieno não conjugado, de modo a melhorar a atividade do catalisador. A quantidade de uso do cocatalisador é preferencialmente 1.000 mols ou menos, mais preferencialmente 0,5 a 750 mols, particularmente preferencialmente 1 a 500 mols em relação a 1 mol do componente (e). Como exemplos específicos do composto de dieno conjugado, podem ser mencionados os mesmos monômeros usados para a polimerização, tal como 1,3-butadieno, isopreno e similares. Adicionalmente, como exemplos específicos do composto de dieno não conjugado, podem ser mencionados divinil benzeno, di-isopropenil benzeno, tri-isopropenil benzeno, 1,4-vinil-hexadieno, etilideno norborneno, e similares.

[0094] O catalisador de polimerização pode ser preparado, por exemplo, reagindo-se os componentes (e) a (g) dissolvidos em um solvente e depois o cocatalisador adicionado se necessário. Casualmente, a ordem de adição dos componentes individuais pode ser arbitrária. Entretanto, é preferencial que cada componente seja de antemão misturado e reagido e depois envelhecido, em vista de maior atividade de polimerização e diminuição do período de indução na iniciação da polimerização. A temperatura de envelhecimento é preferencialmente 0 a 100°C, mais preferencialmente 20 a 80°C. Quando a temperatura de envelhecimento é inferior a 0°C, o envelhecimento tende a ser insuficiente. Ademais, quando a temperatura de envelhecimento excede 100°C, a atividade do catalisador tende a ser baixa e a distribuição de peso molecular do polímero de dieno conjugado obtido tende a ser mais ampla. Casualmente, não há particular restrição ao tempo de envelhecimento, e um tempo de envelhecimento de ao menos 0,5 minutos é suficiente. Cada componente pode ser contactado entre si em uma linha, antes de sua adição ao recipiente de polimerização. Adicionalmente, o catalisador preparado é estável por vários dias.

Usando tal catalisador, pode-se preparar um polímero de dieno conjugado que tem um teor de ligação cis-1,4 de 80% ou mais e que tem terminais ativos.

[0095] A distribuição de peso molecular (peso molecular médio ponderal (Mw) / peso molecular médio numérico (Mn)) do polímero de dieno conjugado é preferencialmente 6 ou menos, mais preferencialmente 5,5 ou menos, particularmente preferencialmente 5 ou menos. Casualmente, a distribuição de peso molecular do polímero de dieno conjugado pode ser facilmente controlada, por exemplo, controlando-se a razão molar dos componentes principais (componentes (e) a (g)) do catalisador de polimerização.

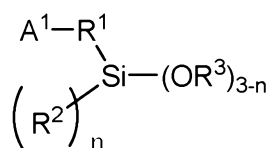
[0096] Adicionalmente, a viscosidade Mooney (ML₁₊₄, 100°C) a 100°C do polímero de dieno conjugado é preferencialmente 10 a 150, mais preferencialmente 15 a 130, particularmente preferencialmente 20 a 120. Quando a viscosidade de Mooney é inferior a 10, a borracha vulcanizada obtida pode ter baixa resistência à ruptura, resistência à abrasão, e similares. Ademais, quando a viscosidade Mooney é superior a 150, o polímero (a2) obtido pode ter baixa processabilidade em kneading. Casualmente, a viscosidade Mooney pode ser facilmente controlada, por exemplo, controlando-se a razão molar dos componentes principais (componentes (e) a (g)) do catalisador de polimerização.

COMPOSTO ALCOXISSILANO

[0097] O composto alcoxissilano usado para modificação primária dos terminais ativos do polímero de dieno conjugado é preferencialmente ao menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em um composto representado pela seguinte Fórmula Geral (1), um composto representado pela seguinte Fórmula Geral (2), um composto representado pela seguinte fórmula (3), e condensados parciais desses compostos. Casualmente, os "condensados parciais" mencionados aqui se referem a condensados onde uma parte (nem todas)

das ligações Si-OR dos compostos representados pela Fórmula Geral (1) a (3) mudou para ligações Si-O-Si por condensação.

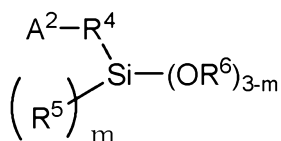
Fórmula 6



(1)

[0098] Na Fórmula Geral (1), A¹ é um grupo monovalente tendo ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo (tio)epóxi, grupo (tio)isocianato, grupo (tio)cetona, grupo (tio)aldeído, grupo imino, grupo ciano, grupo amida, grupo tri-hidrocarbíl éster de ácido isocianúrico, grupo éster de ácido (tio)carboxílico, sal metálico de ácido (tio)carboxílico, anidrido de ácido carboxílico, haleto de ácido carboxílico, e grupo di-hidrocarbíl éster de ácido carbônico; R¹ é uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto inativo bivalente; R² e R³ são cada um independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono; e n é um inteiro de 0 a 2. Quando há uma pluralidade de R²s, os R²s podem ser iguais ou diferentes entre si. Adicionalmente, quando há uma pluralidade de OR³s, os OR³s podem ser iguais ou diferentes entre si. Casualmente, o composto representado pela Fórmula Geral (1) contém, na molécula, nem sal de próton nem sal de ônio ativo.

Fórmula 7

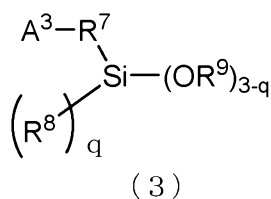


(2)

[0099] Na Fórmula Geral (2), A² é um grupo monovalente tendo ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo amino terciário cíclico ou acíclico, grupo piridila, grupo sulfeto

to, e grupo multissulfeto; R^4 é uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto inativo bivalente; R^5 e R^6 são cada um independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono; e m é um inteiro de 0 a 2. Quando há uma pluralidade de R^5 s, os R^5 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Adicionalmente, quando há uma pluralidade de OR^6 s, os OR^6 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Casualmente, o composto representado pela Fórmula Geral (2) contém, na molécula, nem sal de próton nem sal de ônio ativo.

Fórmula 8



[00100] Na Fórmula Geral (3), A^3 é um grupo monovalente tendo ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo hidroxila, grupo tiol, grupo amino primário, sal de ônio de amina primária, grupo amino secundário cíclico ou acíclico, sal de ônio de amina secundária cíclica ou acíclica, sal de ônio de amina terciária cíclica ou acíclica, grupo tendo ligação arila Sn ou arilalquila Sn, grupo sulfonila, e grupo sulfinila; R^7 é uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto inativo bivalente; R^8 e R^9 são cada um independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono; e q é um inteiro de 0 a 2. Adicionalmente, quando há uma pluralidade de R^8 s, os R^8 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Quando há uma pluralidade de OR^9 s, os OR^9 s podem ser iguais ou diferentes entre si.

[00101] Na Fórmula Geral (1), o grupo imino como um grupo funcional representado por A^1 inclui cetimina, aldimina e amidina. Adicio-

nalmente, o grupo éster de ácido (tio)carboxílico inclui grupos éster de ácido carboxílico insaturado tal como acrilato, metacrilato e similares. Casualmente, como exemplos específicos do metal constituindo o sal metálico de ácido (tio)carboxílico, podem ser mencionados metais, metais alcalinoterrosos, Al, Sn, Zn, e similares.

[00102] Como exemplos específicos do grupo hidrocarboneto inativo bivalente como um grupo representado por R¹ na Fórmula Geral (1), um grupo alquilenos de 1 a 20 átomos de carbono pode ser mencionado. Esse grupo alquilenos pode ser ou de cadeia linear, cadeia ramificada e cadeia cíclica, mas a cadeia linear é preferencial. Como exemplos específicos do grupo alquilenos de cadeia linear, podem ser mencionados o grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo hexametileno, grupo octametileno, grupo decametileno, grupo dodecametileno, e similares.

[00103] Como exemplos específicos do grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono como um grupo representado por R² ou R³ na Fórmula Geral (1), podem ser mencionados um grupo alquila de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alquênica de 2 a 18 átomos de carbono, e similares. Mais especificamente, podem ser mencionados grupo metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, pentila, hexila, octila, decila, dodecila, ciclopentila, ciclo-hexila, vinila, propenila, alila, hexenila, octenila, ciclo-pentenila, ciclo-hexenila, e similares.

[00104] Como exemplos específicos do grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono como um grupo representado por R² ou R³ na Fórmula Geral (1), podem ser mencionados um grupo arila de 6 a 18 átomos de carbono, um grupo aralquila de 7 a 18 átomos de carbono, e similares. Mais especificamente, podem ser mencionados o grupo fenila, tolila, xilila, naftila, benzila, fenetila, naftilmetila, e similares. Casualmente, o anel aromático do grupo

hidrocarboneto aromático pode ter um substituinte tal como grupo alquila inferior ou similar.

[00105] Como exemplos específicos do composto representado pela Fórmula Geral (1), podem ser mencionados 2-glicidoxietiltrimetoxissilano, 2-glicidoxietiltriethoxissilano, (2-glicidoxietil)metildimetoxissilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-glicidoxipropiltriethoxissilano, (3-glicidoxipropil)metildimetoxissilano, 2-(3,4-epoxiciclo-hexil)etiltrimetoxissilano, 2-(3,4-epoxiciclo-hexil)etiltriethoxissilano, 2-(3,4-epoxiciclo-hexil)etil(metil)dimetoxissilano, e compostos alcoxissilano contendo grupo (tio)epóxi formados por substituição do grupo epóxi nos compostos mencionados acima com o grupo tioepóxi.

[00106] Os compostos alcoxissilano contendo grupo imino tal como N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(triethoxissilil)-1-propanoamina, N-(1-metiletilideno)-3-(triethoxissilil)-1-propanoamina, N-etilideno-3-(triethoxissilil)-1-propanoamina, N-(1-metilpropilideno)-3-(triethoxissilil)-1-propanoamina, N-(4-N,N-dimetilaminobenzilideno)-3-(triethoxissilil)-1-propanoamina, N-(ciclo-hexilideno)-3-(triethoxissilil)-1-propanoamina, e composto de trimetoxissilila, composto de metildietoxissilila, composto de etildietoxissilila, composto de metildimetoxissilila, composto de etil-dimetoxissilila, e similares correspondendo aos compostos de triethoxissilila acima.

[00107] Compostos de alcoxissilano contendo o grupo ciano, tais como 3-cianopropiltrimetoxissilano, 3-cianopropiltriethoxissilano, 3-cianoetiltrimetoxissilano, 3-cianoetiltriethoxissilano e similares.

[00108] Os compostos contendo éster de ácido carboxílico tais como 3-metacrilóiloxipropiltriethoxissilano, 3-metacrilóiloxipropiltrimetoxissilano, 3-metacrilóiloxipropilmetildietoxissilano, 3-metacrilóiloxipropiltriisopropoxissilano e similares; compostos contendo o grupo isocianato

tal como 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltri-tetoxisilano, 3-isocianatopropilmetildietoxisilano, 3-isocianatopropiltri-isopropoxisilano e similares; e compostos contendo anidrido de ácido carboxílico tais como anidrido de ácido 3-trietoxisililpropilsuccínico, anidrido de ácido 3-trimetoxisililpropilsuccínico, anidrido de ácido 3-metildietoxisililpropilsuccínico e similares. Esses compostos podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos.

[00109] Na Fórmula Geral (2), o grupo amino terciário acíclico como um grupo funcional representado por A^2 , inclui aminas aromáticas N,N-(dissubstituídas) tal como anilina N,N-(dissubstituída) e similar. Adicionalmente, o grupo amino terciário cíclico pode conter (tio)éter como uma parte do anel.

[00110] Como exemplo preferencial do grupo hidrocarboneto inativo bivalente como um grupo representado por R^4 na Fórmula Geral (2), um grupo alquilenos de 1 a 20 átomos de carbono pode ser mencionado. Esse grupo alquilenos pode ser ou de cadeia linear, cadeia ramificada e cíclica, mas é preferencialmente cadeia linear. Como exemplos específicos do grupo alquilenos de cadeia linear, podem ser mencionados o grupo metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, e similares.

[00111] Como exemplos específicos do grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono como um grupo representado por R^5 ou R^6 na Fórmula Geral (2), podem ser mencionados um grupo alquila de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alquênica de 2 a 18 átomos de carbono, e similares. Mais especificamente, podem ser mencionados o grupo metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, pentila, hexila, octila, decila, dodecila, ciclopentila, ciclo-hexila, vinila, propenila, ali-

la, hexenila, octenila, ciclopentenila, ciclo-hexenila, e similares.

[00112] Como exemplos específicos do grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono como um grupo representado por R⁵ ou R⁶ na Fórmula Geral (2), podem ser mencionados um grupo arila de 6 a 18 átomos de carbono, um grupo aralquila de 7 a 18 átomos de carbono, e similares. Mais especificamente, podem ser mencionados o grupo fenila, tolila, xilila, naftila, benzila, fenetila, naftilmetila, e similares. O anel aromático do grupo hidrocarboneto aromático pode ter um substituinte tal como grupo alquila inferior ou similar.

[00113] Como exemplos específicos do composto representado pela Fórmula Geral (2), podem ser mencionados compostos alcoxissilano contendo o grupo amino terciário tal como 3-dimetilaminopropil(trietóxi)silano, 3-dimetilaminopropil(trimetóxi)silano, 3-dietilaminopropil(trietóxi)silano, 3-dietilaminopropil (trimetóxi)silano, 2-dimetilaminoetil(trietóxi)silano, 2-dimetilaminoetil(trimetóxi)silano, 3-dimetilaminopropil(dietóxi)metilsilano, 3-dibutilaminopropil(trietóxi)silano e similares.

[00114] Os compostos alcoxissilano contendo o grupo amino terciário cíclico tal como 3-(1-hexametilenoimino)propil(trietóxi)silano, 3-(1-hexametilenoimino)propil(trimetóxi)silano, (1-hexametilenoimino)metil(trimetóxi)silano, (1-hexametilenoimino)metil(trietóxi)silano, 2-(1-hexametilenoimino)etil(trimetóxi)silano, 2-(1-hexametilenoimino)etil(trimetóxi)silano, 3-(1-pirrolidinil)propil(trietóxi)silano, 3-(1-pirrolidinil)propil(trimetóxi)silano, 3-(1-heptametilenoimino)propil(trietóxi)silano, 3-(1-dodecametilenoimino)propil(trietóxi)silano, 3-(1-hexametilenoimino)propil(dietóxi)metilsilano, 3-(1-hexametilenoimino)propil(dietóxi)etilsilano e similares.

[00115] E outros composto de hidrocarbiloxisilano tal como 2-(trime-

toxissililetil)piridina, 2-(trietoxissililetil)piridina, 4-(trimetoxissililetil)piridina, 4-(trietoxissililetil)piridina e similares. Esses compostos podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos.

[00116] Na Fórmula Geral (3), o grupo amino primário como um grupo funcional representado por A^3 , inclui uma amina aromática tal como anilina ou similar. Adicionalmente, o grupo amino secundário acíclico inclui uma amina aromática N-(monossubstituída) tal como anilina N-(monossubstituída) ou similar. Ademais, o sal de ônio de amina terciário acíclica inclui um sal de ônio de amina aromática N,N-(dissubstituída) tal como anilina N,N-(dissubstituída) ou similar. Casualmente, a amina secundária cíclica ou a amina terciária cíclica pode conter (tio)éter como uma parte do anel.

[00117] Como exemplos preferenciais do grupo hidrocarboneto inativo bivalente como um grupo representado por R^7 na Fórmula Geral (3), um grupo alquilenos de 1 a 20 átomos de carbono pode ser mencionado. Esse grupo alquilenos pode ser ou de cadeia linear, cadeia ramificada e cíclica, mas é preferencialmente de cadeia linear. Como exemplos específicos do grupo alquilenos de cadeia linear, podem ser mencionados o grupo metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, octametileno, decametileno, dodecametileno, e similares.

[00118] Como exemplos específicos do grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono como um grupo representado por R^8 ou R^9 na Fórmula Geral (3), podem ser mencionados um grupo alquila de 1 a 20 átomos de carbono, um grupo alquenila de 2 a 18 átomos de carbono, e similares. Mais especificamente, podem ser mencionados o grupo metila, etila, n-propila, isopropila, n-butila, isobutila, sec-butila, terc-butila, pentila, hexila, octila, decila, dodecila, ciclopentila, ciclo-hexila, vinila, propenila, alila, hexenila, octenila, ci-

clopentenila, ciclo-hexenila, e similares.

[00119] Como exemplos específicos do grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono como um grupo representado por R⁸ ou R⁹ na Fórmula Geral (3), podem ser mencionados um grupo arila de 6 a 18 átomos de carbono, um grupo aralquila de 7 a 18 átomos de carbono, e similares. Mais especificamente, podem ser mencionados o grupo fenila, tolila, xilila, naftila, benzila, fenetila, naftilmetila, e similares. Casualmente, o anel aromático do grupo hidrocarboneto aromático pode ter s grupos substituintes tal como grupo alquila inferior ou similar.

[00120] Como exemplos específicos do composto representado pela Fórmula Geral (3), podem ser mencionados 3-aminopropiltrimetoxissilano, 3-aminopropiltriétoxissilano, hidróximetiltrimetoxissilano, hidroximetiltriétoxissilano, mercaptometiltrimetoxissilano, mercaptometiltriétoxissilano, aminofeniltrimetoxissilano, aminofeniltriétoxissilano, 3-(N-metilamino)propiltrimetoxissilano, 3-(N-metilamino)propiltriétoxissilano, cloreto de octadecildimetil(3-trimetilsililpropil)amônio, cloreto de octadecildimetil(3-trietilsililpropil)amônio, sulfonilmetiltrimetoxissilano, sulfonilmetiltriétoxissilano, sulfinilmetiltrimetoxissilano, sulfinilmetiltriétoxissilano, e similares.

[00121] Dos compostos de alcoxissilano mencionados acima, os compostos representados pela Fórmula Geral (1) são preferenciais, e os mais preferenciais são 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano e 3-glicidoxipropiltriétoxissilano.

[00122] A modificação primária (reação de modificação) pode ser executada por qualquer dentre uma reação em solução ou uma reação em fase sólida, mas uma reação em solução é preferencial. Na reação em solução, o solvente usado na reação de polimerização pode ser usado por si mesma e não é necessário remover o(s) monômero(s)

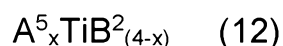
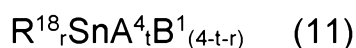
não reagido(s). Como ao estilo da reação, não há restrição particular; um reator em batelada, ou um aparelho tal como um reator contínuo de múltiplos estágios, um misturador em linha, e similares podem ser usados. Casualmente, é importante que a modificação primária seja conduzida sem operação tal como remoção de solvente, tratamento de água, tratamento a quente, isolamento de polímero de dieno conjugado ou similar após a reação de polimerização.

[00123] A temperatura de reação da modificação primária é preferencialmente 20 a 100°C. Quando a temperatura de reação está abaixo de 20°C, a viscosidade Mooney do polímero (a2) obtida tende a ser alta. Ademais, quando a temperatura de reação é mais alta do que 100°C, os terminais ativos do polímero de dieno conjugado tendem a ser facilmente desativados.

[00124] O polímero (a2) é preferencialmente preparado submetendo-se aos terminais ativos do polímero de dieno conjugado à modificação primária com um composto de alcoxissilano e então à modificação secundária na presença de um acelerador de condensação.

ACELERADOR DE CONDENSAÇÃO

[00125] O acelerador de condensação preferencialmente compreende ao menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em um carboxilato de 3 a 20 átomos de carbono, com estanho de número de oxidação 2, representado pela seguinte Fórmula Geral (10), um composto de estanho de número de oxidação 4, representado pela seguinte Fórmula Geral (11), e um composto de titânio de número de oxidação 4, representado pela seguinte Fórmula Geral (12), e água.



[00126] Na Fórmula Geral (10), R¹⁷s são cada um independentemente um grupo orgânico de 2 a 19 átomos de carbono. Adicionalmen-

te, na Fórmula Geral (11), A^4 é um grupo silóxi substituído com o total de três substituintes (que podem ser iguais ou diferentes entre si) selecionados a partir do grupo que consiste em um resíduo de ácido carboxílico alifático de 2 a 30 átomos de carbono, um grupo contendo 1,3-dicarbonil de 5 a 30 átomos de carbono, um grupo hidrocarbiloxi de 1 a 30 átomos de carbono, e um grupo hidrocarbila de 1 a 20 átomos de carbono; B^1 é um grupo hidroxila ou um átomo de halogênio; R^{18} é um grupo hidrocarboneto alifático de 1 a 30 átomos de carbono; r é um inteiro de 1 a 3; t é um inteiro de 1 ou 2; e $t + r = 3$ ou 4. Quando há uma pluralidade de A^4 s, os A^4 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Quando há uma pluralidade de R^{18} s, os R^{18} s podem ser iguais ou diferentes entre si.

[00127] Na Fórmula Geral (12), A^5 é um grupo silóxi substituído com o total de três substituintes selecionados a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbiloxi de 1 a 30 átomos de carbono e um grupo alquila de 1 a 30 átomos de carbono; B^2 é um grupo contendo 1,3-dicarbonila de 5 a 30 átomos de carbono; e x é um inteiro de 2 ou 4. Quando há uma pluralidade de A^5 s, os A^5 s podem ser iguais ou diferentes entre si. Quando há uma pluralidade de B^2 s, os B^2 s podem ser iguais ou diferentes entre si.

[00128] Como exemplos específicos dos compostos representados pelas fórmulas gerais (10) e (11), podem ser mencionados dicarboxilato de estanho (preferencialmente, um carboxilato de 8 a 20 átomos de carbono), dicarboxilato de di-hidrocarbilo estanho, bis(α,γ -dicetonato) de di-hidrocarbilo estanho, haleto de alcóxi di-hidrocarbilo estanho, monocarboxilato de hidróxido de di-hidrocarbilo estanho, alcóxi(tri-hidrocarbilsilóxido) de di-hidrocarbilo estanho, alcóxi(di-hidrocarbilsilóxido) de di-hidrocarbilo estanho, bis(tri-hidrocarbilsilóxido) de di-hidrocarbilo estanho, bis(di-hidrocarbilsilóxido) de di-hidrocarbilo estanho, e similares.

[00129] Adicionalmente, como exemplos específicos do composto representado pela Fórmula Geral (12), podem ser mencionados tetraalcóxido de titânio, dialcóxi bis(α,γ -dicetonato) de titânio, tetraquis(tri-hidrocarbiloxisilóxido) de titânio, e similares.

[00130] Como água contida no acelerador de condensação, água por si mesma, ou um solvente misto de água e álcool pode ser usado. Adicionalmente, uma micela de dispersão em solvente à base de hidrocarboneto, água absorvida em superfície sólida, água hidrosa de hidrato, ou similares pode também ser usados.

[00131] A quantidade da água contida no acelerador de condensação é preferencialmente 0,1 mol ou mais, mais preferencialmente 0,5 a 3 mols em termos de metal, em relação à quantidade total do composto de alcoxissilano presente no sistema de reação. Casualmente, a quantidade de água é preferencialmente 0,5 a 20 mols em relação à quantidade de metal contida no acelerador de condensação.

[00132] A quantidade de uso do acelerador de condensação é preferencialmente 0,1 mol ou mais em termos de metal, em relação à quantidade total do composto de alcoxissilano presente no sistema de reação.

MODIFICAÇÃO SECUNDÁRIA

[00133] A modificação secundária é conduzida na presença de um acelerador de condensação usando, por exemplo, um composto de alcoxissilano. Como exemplos específicos do composto de alcoxissilano usado aqui, podem ser mencionados os mesmos compostos dos anteriormente produzidos para "composto de alcoxissilano". Casualmente, o composto de alcoxissilano usado na modificação primária pode ser diferente do composto de alcoxissilano usado na modificação secundária, entretanto, seja preferencial que os dois compostos sejam iguais.

OUTRA BORRACHA DE DIENO

[00134] A borracha de dieno contida no componente de borracha (A) pode conter "outra borracha de dieno" além do copolímero (a1) e do polímero (a2). Como exemplos específicos da "outra borracha de dieno", podem ser mencionados borracha natural, borracha de poliisopreno, borracha de polibutadieno de alta ligação cis-1,4, e similares. Casualmente, o teor da "outra borracha de dieno" quando contida na borracha de dieno é preferencialmente 75% em massa ou menos, mais preferencialmente 50% em massa ou menos, particularmente preferencialmente 40% em massa ou menos em relação ao total da borracha de dieno.

CARGA (B)

[00135] A carga (B) contém ao menos qualquer um dentre negro de fumo (b1) e sílica (b2). A carga (B) é eficaz para aprimoramento em relação às características de falha tal como resistência à tração, resistência à abrasão, resistência a rolamento, e similares de borracha vulcanizada e para boa processabilidade da composição de borracha.

NEGRO DE FUMO (B1)

[00136] O negro de fumo (b1) é muito eficaz para aprimoramento em relação às características de falha tal como resistência à tração, e similares da borracha vulcanizada. Como não há restrição particular, exemplos específicos do negro de fumo (b1) incluem SRF, GPF, FEF, ISAF, SAF, e similares. Desses, é preferencial um negro de fumo que tenha uma adsorção de iodo de 60 mg ou mais e uma absorção de ftalato de dibutila de 80 ml/100 g, e do ponto de vista de aprimoramento na resistência à abrasão da borracha vulcanizada obtida a partir do ponto de vista de aprimoramento na resistência à abrasão da borracha vulcanizada obtida, mais preferencial é HAF, ISAF e SAF.

[00137] No caso em que o negro de fumo (b1) está contido na carga (B), o teor do negro de fumo (b1) é 2 a 100 partes em massa, preferencialmente 2 a 90 partes em massa, mais preferencialmente 2 a 75

partes em massa em relação a 100 partes em massa do componente de borracha (A). Quando o teor do negro de fumo (b1) é inferior a 2 partes em massa em relação a 100 partes em massa do componente de borracha (A), o efeito de aprimoramento na resistência à tração da borracha vulcanizada pode não ser suficiente. Ademais, quando o teor é mais do que 100 partes em massa, a processabilidade da composição de borracha obtida pode ser baixa.

SÍLICA (B2)

[00138] Não há particular restrição à sílica (b2), mas exemplos específicos da sílica (b2) incluem sílica úmida, sílica seca, silicato de cálcio, silicato de alumínio, e similar. Desses, a sílica úmida é preferencial a partir do ponto de vista de aprimoramento em resistência à ruptura tal como resistência à tração, resistência à derrapagem a úmido e resistência a rolamento da borracha vulcanizada obtida.

[00139] No caso em que o negro de fumo (b1) está contido na carga (B), o teor da sílica (b2) é 30 a 100 partes em massa, preferencialmente 30 a 90 partes em massa, mais preferencialmente 30 a 80 partes em massa em relação a 100 partes em massa do componente de borracha (A). Quando o teor da sílica (b2) é inferior a 30 partes em massa em relação a 100 partes em massa do componente de borracha (A), o aprimoramento na resistência a rolamento da borracha vulcanizada obtida pode não ser suficiente. Ademais, quando o teor é mais do que 100 partes em massa, a processabilidade da composição de borracha obtida pode ser baixa.

[00140] Casualmente, quando a carga (B) contém sílica (b2), a carga (B) é preferencial para ainda conter um agente de acoplamento silano. Quando um agente de acoplamento silano está contido na carga (B), o efeito de reforço por sílica (b2) pode ser ainda aprimorado.

[00141] Como exemplos específicos do agente de acoplamento silano, podem ser mencionados tetrassulfeto de bis(3-trietoxisililpropila),

trissulfeto de bis(3-trietoxissililpropila), dissulfeto de bis(3-trietoxissililpropila), tetrassulfeto de bis(2-trietoxissililetila), tetrassulfeto de bis(3-trimetoxissililpropila), tetrassulfeto de bis(2-trimetoxissililetila) 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, 3-mercaptopropiltriethoxissilano, 2-mercaptoetiltrimetoxissilano, 2-mercaptoetiltriethoxissilano, tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de 3-trietoxissililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de 2-trietoxissililetil-N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropilbenzotiazolila, tetrassulfeto de 3-trietoxissililpropilbenzolila, monossulfeto de 3-trietoxissililpropil metacrilato, monossulfeto de 3-trimetoxissililpropil metacrilato, tetrassulfeto de bis(3-dietoximetilsililpropila), 3-mercaptopropildimetóximetilsilano, tetrassulfeto de dimetoximetilsililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoíla, tetrassulfeto de dimetoximetilsililpropilbenzotiazolila, e similares. Desses, polissulfeto de bis(3-trietoxissililpropila) e tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropilbenzotiazolila são preferenciais para seu alto efeito de reforço. Esses agentes de acoplamento silano podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos.

[00142] O teor do agente de acoplamento silano na carga (B) é preferencialmente 2 a 20 partes em massa, mais preferencialmente 3 a 15 partes em massa em relação a 100 partes em massa da sílica (b2). Quando o teor do agente de acoplamento silano é inferior a 2 partes em massa em relação a 100 partes em massa da sílica (b2), o efeito de reforço pelo agente de acoplamento silano pode ser insuficiente. Ademais, quando o teor é superior a 20 partes em massa, a composição de borracha pode se transformar em um gel.

CARGA INORGÂNICA (B3)

[00143] A carga (B) pode conter uma carga inorgânica (b3) além de negro de fumo (b1) e sílica (b2). Como exemplos específicos da carga inorgânica (b3), podem ser mencionados hidróxido de alumínio, hidró-

xido de magnésio, óxido de magnésio, talco, altapulgita, titânio branco, titânio negro, óxido de cálcio, hidróxido de cálcio, óxido de alumínio e magnésio, argila, caulim, pirofilita, bentonita, silicato de alumínio, silicato de magnésio, silicato de alumínio e cálcio, silicato de magnésio de cálcio, mica e similares. Casualmente, essas cargas inorgânicas (b3) podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos.

OUTRA BORRACHA

[00144] A composição de borracha da presente invenção pode conter "outra borracha" além do componente de borracha (A) contanto que as propriedades da composição de borracha não são prejudicadas. Como exemplos específicos da "outra borracha", podem ser mencionados borracha de etileno-propileno, borracha de silicone, borracha de fluoreto de vinilideno, e similares. Casualmente, o teor da "outra borracha" quando contida na composição de borracha da presente invenção é preferencialmente 0 a 30% em massa, mais preferencialmente 0 a 25% em massa, particularmente preferencialmente 0 a 20% em massa em relação ao total do componente de borracha (A).

OUTRO COMPONENTE

[00145] A composição de borracha da presente invenção pode conter outro componente além do componente de borracha (A) e da carga (B), contanto que as propriedades da composição de borracha não são prejudicadas. Como exemplos específicos do outro componente, podem ser mencionados agente de vulcanização, acelerador de vulcanização, óleo de processo, agente antienvelhecimento, agente anti-queima, óxido de zinco, ácido esteárico, auxiliar de processamento tal como cera, agente de pegajosidade, e similares.

[00146] Como exemplos específicos do agente de vulcanização, podem ser mencionados enxofre; peróxidos tal como peróxido de di-terc-butila e similares; e substâncias de doação de enxofre tal como

dissulfeto de tetrametiltiuram e similares. Desses, o enxofre é preferencial porque ele fornece durabilidade à borracha vulcanizada obtida. A quantidade de uso do agente de vulcanização é preferencialmente 0,5 a 5 partes em massa em relação a 100 partes em massa do componente de borracha (A).

[00147] Como exemplos específicos do acelerador de vulcanização, podem ser mencionados difenilguanidina, N-tetra-butil-2-benzotiazolsulfenamida, N-ciclo-hexil-2-benzotiazolsulfenamida, e similares. A quantidade de uso do acelerador de vulcanização é preferencialmente 1 a 5 partes em massa em relação a 100 partes em massa do componente de borracha (A).

[00148] Como exemplos específicos do antioxidante, podem ser mencionados N-fenil-N'-isopropil-p-fenilenodiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, e similares. A quantidade de uso do antioxidante é preferencialmente 1 a 100 partes em massa em relação a 100 partes em massa do componente de borracha (A).

COMPOSIÇÃO DE BORRACHA

[00149] A composição de borracha da presente invenção pode preparar uma borracha vulcanizada que é adequada para produzir, por exemplo, um pneu pneumático excelente em resistência à abrasão, resistência à ruptura, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, e similares. Então, a composição de borracha da presente invenção é adequada como um material para produzir uma borracha vulcanizada para a banda de rodagem do pneu. Casualmente, a presente composição de borracha é também adequada como um material para produzir uma borracha vulcanizada para subcapa, carcaça, parede lateral ou parte de talão além de para a banda de rodagem do pneu.

MÉTODOS PARA PRODUÇÃO DE COMPOSIÇÃO DE BORRACHA E BORRACHA VULCANIZADA

[00150] A composição de borracha da presente invenção pode ser produzida por amassamento do componente de borracha (A), da carga (B) e outro componente adicionado se necessário. No amassamento, podem ser usados um amassador tal como amassador tipo aberto (por exemplo, rolo), amassador tipo fechado (por exemplo, misturador Banbury) ou similar. Casualmente, no amassamento, a adição de um óleo extensor à composição de borracha é preferencial. A adição do óleo extensor fornece a composição de borracha com boa processabilidade. A quantidade de adição do óleo extensor é preferencialmente 6 a 55 partes em massa, mais preferencialmente 10 a 50 partes em massa em relação a 100 partes em massa da composição de borracha (A). Quando a quantidade de adição do óleo extensor é inferior a 6 partes em massa, pode ser difícil obter tanto boa processabilidade quanto baixo consumo de combustível. Ademais, quando a quantidade de adição é superior a 5 partes em massa, pode ser inferior em baixo consumo de combustível.

2. PNEU PNEUMÁTICO

[00151] O pneu pneumático da presente invenção é produzido usando a composição de borracha mencionada acima. Mais especificamente, o pneu pneumático da presente invenção é produzido usando a borracha vulcanizada obtida vulcanizando-se a composição de borracha mencionada acima. Então, o pneu pneumático da presente invenção é excelente em resistência à abrasão, resistência à ruptura, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, e similares.

[00152] A borracha vulcanizada usada para produzir o pneu pneumático pode ser produzida moldando-se a composição de borracha mencionada acima e então se vulcanizando em uma temperatura, por exemplo, de 130 a 200°C. Casualmente, o método para vulcanização não é particularmente restrito, e um método de vulcanização conven-

cional para a composição de borracha pode ser usado.

EXEMPLOS

[00153] A presente invenção é descrita especificamente abaixo por meio de Exemplos. Entretanto, a presente invenção não está restrita a esses Exemplos. Casualmente, nos seguintes Exemplos e Exemplos Comparativos, "partes" e "%" são à base de massa a menos que de outra forma especificado. As medições de propriedades e as avaliações das propriedades foram feitas pelos seguintes métodos.

Teor de Ligação de Vinila (%) e Teor de Estireno Ligado (%)
Medido e calculado usando $^1\text{H-NMR}$ (270 MHz).

Teor de ligação cis-1,4 (%) e teor de ligação 1,2-vinila (%)
Calculado usando o método infravermelho (Método Morero).

Temperatura de transição do vidro ($^{\circ}\text{C}$)

Medida com base em ASTM D3418.

Distribuição de Peso Molecular (M_w/M_n)

[00154] Usando um GPC "HLC-8120" (marca, um produto de Tosoh) e, como um detector, um refratômetro diferencial, peso molecular médio ponderal (M_w) e peso molecular médio numérico (M_n) foram medidos sob as condições mostradas abaixo, e a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) foi calculada a partir dos M_w e M_n medidos.

[00155] Coluna: "Coluna GMHHXL" (marca, um produto de Tosoh)

[00156] Taxa de fluxo: 1,0 m/s

[00157] Temperatura: 50°C

[00158] Viscosidade Mooney (ML_{1+4} , 100°C)

[00159] Medida com base em JIS K6300 por um rotor L em pré-aquecimento de 1 minuto, tempo de operação do rotor de 4 minutos e temperatura de 100°C .

[00160] Resistência à tração (300% de módulo)

[00161] Medida com base em JIS K6301 e calculada como um índice quando o valor da resistência à tração da composição de borracha

do Exemplo Comparativo 9 foi tomado como um padrão (100). Casualmente, um índice maior obtido pode ser avaliado como fornecendo uma maior resistência à tração e uma melhor resistência à ruptura.

[00162] $\tan \delta$ (50°C) e $\tan \delta$ (0°C)

[00163] A $\tan \delta$ (50°C) foi medida usando um espectrômetro dinâmico produzido por U.S. Rheometrics, sob as condições de esforço dinâmico à tração de 1%, frequência de 10 Hz e temperatura de 50°C. Casualmente, a $\tan \delta$ (50°C) foi calculada como um índice quando o valor da $\tan \delta$ (50°C) da composição de borracha do Exemplo Comparativo 9 foi tomado como um padrão (100). Um índice maior obtido pode ser avaliado como fornecendo uma menor resistência a rolamento. Também, a $\tan \delta$ (0°C) foi medida usando o mesmo testador, sob as condições de esforço dinâmico de tração de 0,1%, frequência de 10 Hz e temperatura de 0°C. Casualmente, a $\tan \delta$ (0°C) foi calculada como um índice quando o valor da $\tan \delta$ (0°C) da composição de borracha do Exemplo Comparativo 9 foi tomado como um padrão (100). Um índice maior obtido pode ser avaliado como fornecendo uma melhor resistência à derrapagem a úmido.

RESISTÊNCIA À ABRASÃO

[00164] A quantidade de abrasão em uma razão de derrapagem de 25% foi medida em temperatura ambiente usando um testador de abrasão tipo Lambourn e calculada como um índice quando a quantidade de abrasão da composição de borracha do Exemplo Comparativo 9 foi tomada como um padrão (100). Um índice maior obtido pode ser avaliado como fornecendo uma melhor resistência à abrasão.

EXEMPLO DE SÍNTESE 1

[00165] Em um reator de autoclave de 5 litros (volume interno) purgado com nitrogênio foram alimentados 2.500 g de ciclo-hexano, 25 g de tetra-hidrofurano, 100 g de estireno, e 390 g de 1,3-butadieno. A temperatura dos conteúdos no reator foi ajustada para 20°C, então

375 mg de n-butil lítio foram adicionados e a polimerização foi iniciada. A polimerização foi conduzida sob uma condição adiabática e a temperatura máxima alcançou 85°C. No momento em que a polimerização alcançou 99%, 10 g de butadieno foram adicionados e a polimerização foi conduzida por mais 5 minutos. Então, 1,043 g de metiltrietoxissilano foram adicionados como um modificador e a reação foi conduzida por 15 minutos. Após o término da reação de polimerização, 2,6-di-terc-butil-p-cresol foi adicionado. Então, a remoção de solvente foi conduzida por destilação a vapor. O polímero resultante foi seco usando um rolo a quente de temperatura regulada em 110°C para obter um copolímero de estireno-butadieno modificado (SBR-A). O SBR-A obtido tem um teor de ligação de vinila de 55%, um teor de estireno ligado de 20%, uma temperatura de transição de vidro de -36°C, uma viscosidade de Mooney (ML₁₊₄, 100°C) de 28 e um peso molecular médio ponderal (Mw) de 2.300.000.

EXEMPLOS DE SÍNTESE 2-5 E 7-10

[00166] As operações foram conduzidas da mesma maneira do Exemplo de Síntese 1 descrito acima, exceto que as orientações de composição mostradas na Tabela 1 foram usadas, para obter os copolímeros de estireno-butadieno modificados (SBR-B, SBR-C, SBR-D, SBR-E, SBR-G, SBR-H, SBR-I e SBR-J). O teor de ligação de vinila, conteúdo de estireno ligado, temperatura de transição do vidro, viscosidade de Mooney (ML₁₊₄, 100°C) e peso molecular médio ponderal (Mw) do SBR-B ~SBR-E e SBR-G ~SBR-J obtidos são mostrados na Tabela 1 e na Tabela 2.

TABELA 1

		Exemplo de Síntese						
		1	2	3	4	5	6	
Solvente de hidrocarboneto (g)		Ciclo-hexano	2500	2500	2500	2500	2500	2500
Agente de controle de teor de ligação de vinila (g)		Tetra-hidrofurano	25	25	25	25	30	25
Monômeros	Composto dieno conjugado (g)	1,3-Butadieno	400	400	400	400	400	400
	Composto de vinil aromático (g)	Estireno	100	100	100	100	100	100
Iniciador (mg)		n-Butil lítio	375	375	375	375	350	375
		Piperidina	-	-	-	-	-	423
Modificador (mg)		Metiltrietoxissilano	1043	-	-	-	-	-
		Glicidil éter de trimetilolpropano	-	1768	-	-	-	-
		Dietilaminobenzofenona	-	-	1482	-	-	-
		N,N'-diglicidil-4-glicidilóxianilina	-	-	-	1622	-	-
		N-metilpirrolidona	-	-	-	-	579	579
		3-(4-Trimetilsilil-1-piperazino)propiltrietoxissilano	-	-	-	-	-	-
		1-[3-(trietoxissilil)-propil]-4-metilpiperazina	-	-	-	-	-	-
		3-Dimetilaminopropil(dietóxi)metilsilano	-	-	-	-	-	-
		N,N-bis(trimetilsilil)aminopropiltrietóxi-silano	-	-	-	-	-	-
Tipo de copolímero de estireno-butadieno modificado			SBR-A	SBR-B	SBR-C	SBR-D	SBR-E	SBR-F
Propriedades	Teor de ligação de vinila (%)		55	56	55	55	54	55
	Teor de estireno ligado (%)		20	19	21	21	21	21
	Temperatura de transição do vidro (°C)		-36	-35	-34	-35	-35	-35
	Viscosidade Mooney (ML ₁₊₄ , 100°C)		28	26	20	24	27	31
	Mw (x10000)		23	24	24	23	24	24

TABELA 2

		Exemplo de Síntese				
		7	8	9	10	
Solvente de hidrocarboneto (g)	Ciclo-hexano	2500	2500	2500	2500	
Agente de controle de teor de ligação de vinila (g)	Tetra-hidrofurano	25	25	25	25	
Monômeros	Composto dieno conjugado (g)	1,3-Butadieno	400	400	400	400
	Composto de vinil aromático (g)	Estireno	100	100	100	100
Iniciador (mg)	n-Butil lítio	375	375	375	375	
	Piperidina	-	-	-	-	
Modificador (mg)	Metiltrietoxissilano	-	-	-	-	
	Glicidil éter de trimetilolpropano	-	-	-	-	
	Dietilaminobenzofenona	-	-	-	-	
	N,N'-diglicidil-4-glicidilóxianilina	-	-	-	-	
	N-metilpirrolidona	-	-	-	-	
	3-(4-Trimetilsilil-1-piperazino)propiltrietoxissilano	2120	-	-	-	
	1-[3-(trietoxissilil)-propil]-4-metilpiperazina	-	1780	-	-	
	3-Dimetilaminopropil(dietóxi)metilsilano	-	-	1285	-	
	N,N-bis(trimetilsilil)aminopropiltrietóxi-silano	-	-	-	2130	
Tipo de copolímero de estireno-butadieno modificado		SBR-G	SBR-H	SBR-I	SBR-J	
Propriedades	Teor de ligação de vinila (%)	55	55	55	55	
	Teor de estireno ligado (%)	21	20	21	21	
	Temperatura de transição do vidro (°C)	-35	-35	-36	-36	
	Viscosidade Mooney (ML ₁₊₄ , 100°C)	28	29	18	24	
	Mw (x10000)	23	24	24	23	

EXEMPLO DE SÍNTESE 6

[00167] Em um reator de autoclave de 5 litros (volume interno) purgado com nitrogênio foram alimentados 2.500 g de ciclo-hexano, 25 g de tetra-hidrofurano, 100 g de estireno, e 390 g de 1,3-butadieno. A temperatura dos conteúdos no reator foi ajustada para 20°C, então um iniciador preparado reagindo-se 375 mg de n-butil lítio e 473 mg de piperidina em um solvente ciclo-hexano foi adicionado e a polimerização foi iniciada. A polimerização foi conduzida sob uma condição adiabática e a temperatura máxima alcançou 85°C. No momento em que a conversão de polimerização alcançou 99%, 10 g de butadieno foram adicionados e a polimerização foi conduzida por mais 5 minutos. Então, 579 mg de N-metilpirrolidona foram adicionados como um modificador e a reação foi conduzida por 10 minutos. Então, 85 mg de tetracloreto de estanho foram adicionados e a reação foi conduzida por 10 minutos. Após o término da reação de polimerização, 2,6-di-terc-butil-p-cresol foi adicionado. Então, a remoção de solvente foi conduzida por destilação a vapor. O polímero resultante foi seco usando um rolo a quente de temperatura regulada em 110°C para obter um copolímero de estireno-butadieno modificado (SBR-F). O teor de ligação de vinila, o teor de estireno ligado, a temperatura de transição de vidro, a viscosidade Mooney (ML₁₊₄, 100°C) e o peso molecular médio ponderal (Mw) do SBR-F obtido são mostrados na Tabela 1 e na Tabela 2.

EXEMPLO DE SÍNTESE 11

[00168] Em uma autoclave de 5 litros purgada com nitrogênio foram alimentados 2.400 g de ciclo-hexano e 300 g de 1,3-butadieno em uma atmosfera de nitrogênio. A esse foi adicionado um catalisador de antemão preparado reagindo-se e envelhecendo-se, a 50°C por 30 minutos, uma solução em ciclo-hexano de versatato de neodímio (0,09 mmol), uma solução em tolueno de metilalumoxano (1,8 mmol), diisobutil alumínio hidrogenado (5,0 mmol), uma solução em tolueno em

tetracloroeto de silício (0,045 mmol) e 1,3-butadieno (4,5 mmol), e uma reação de polimerização foi conduzida a 80°C por 60 minutos. A conversão de polimerização de 1,3-butadieno foi quase 100%. 200 g da solução polimérica foram extraídos; a essa foi adicionada uma solução de metanol contendo 1,5 g de 2,4-di-terc-butil-p-cresol; e a reação de polimerização foi terminada. Então, a remoção de solvente foi conduzida por destilação a vapor. O polímero resultante foi seco por um rolo de temperatura regulada a 110°C para obter um polímero de dieno conjugado. O polímero de dieno conjugado obtido (antes da modificação) tinha um teor de ligação cis-1,4 de 97%, um teor de ligação 1,2-vinila de 1,1%, uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,2 e uma viscosidade Mooney (ML₁₊₄, 100°C) de 18.

[00169] À solução polimérica restante mantida a 60°C foi adicionada uma solução em tolueno de 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano (4,5 mmols), e uma reação de modificação foi conduzida por 30 minutos. Então, uma solução em tolueno de tetra(2-etil-hexilóxi) titânio (13,5 mmols) foi adicionada, e misturada por 30 minutos. Então, uma solução de metanol contendo 1,5 g de 2,4-di-terc-butil-p-cresol foi adicionada para conter 250 g de solução de polímero de dieno conjugado modificado. A solução de polímero de dieno conjugado modificado obtida foi adicionada a 20 litros de solução de hidróxido de sódio aquoso ajustada para pH 10. A remoção de solvente e uma reação de condensação foram conduzidas a 110°C por 2 horas. O polímero resultante foi seco por um rolo de temperatura regulada em 110°C para obter um polímero de dieno conjugado modificado (BR-Y). O BR-Y obtido tinha uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) de 2,7 e uma viscosidade Mooney (ML₁₊₄, 100°C) de 43.

EXEMPLO DE SÍNTESE 12

[00170] Uma operação foi conduzida da mesma maneira que no Exemplo de Síntese 11, exceto que uma orientação de composição

mostrada na Tabela 3 foi usada, para obter um polímero de dieno conjugado modificado (BR-Z). A distribuição de peso molecular (Mw/Mn) e a viscosidade Mooney (ML₁₊₄, 100°C) do BR-Z obtido são mostradas na Tabela 3.

TABELA 3

		Exemplo de Síntese		
		11	12	
Solvente de hidrocarboneto (g)	Ciclo-hexano	2400	2400	
Monômero (g)	1,3-Butadieno	300	300	
Catalisadores (mmol)	Versatato de neodímio	0,09	0,09	
	Metilalumoxano	1,8	1,8	
	Di-isobutil alumínio hidrogenado	5	5	
	Tetracloroeto de silício	0,045	0,045	
Composto de alcoxissilano (mmol)	3-Glicidoxipropiltrimetoxissilano	4,5	4,5	
Agente de acoplamento (mmol)	Tetra(2-etil-hexilóxi) titânio	13,5	-	
	bis(2-etil-hexanoato) de estanho	-	13,5	
Tipo de polímero de dieno conjugado modificado		BR-Y	BR-Z	
Propriedades	Antes da reação de modificação	Teor de ligação Cis-1,4 (%)	97	96,8
		Teor de ligação 1,2-vinila (%)	1,1	1,1
		Mw/Mn	2,2	2,3
		Viscosidade Mooney (ML ₁₊₄ , 100°C)	18	20
	Após a reação de modificação e a reação de condensação	Mw/Mn	2,7	3,1
		Viscosidade Mooney (ML ₁₊₄ , 100°C)	43	69

EXEMPLO 1

[00171] Foram compostas 70 partes de copolímero de estireno-butadieno modificado (SBR-A), 30 partes de polímero de dieno conjugado modificado (BR-Y), 37,5 partes de óleo extensor ["Aromax #3" (marca, um produto de Fuji Kosan Company, Ltd.)], 70 partes de sílica ["Nipsil AQ" (marca, um produto de Nippon Silica Industrial Co., Ltd.)], 5,6 partes de negro de fumo ["Dia Black N 339" (marca, um produto de Mitsubishi Chemical Corporation)], 5,6 partes de um agente de acoplamento silano ["Si 69" (marca, um produto de Degusa Japan Co., Ltd.)], 2 partes de ácido esteárico, 1 parte de um agente de antienviehecimento ["NORAC 810 NA" (marca, um produto de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)], 3 partes de óxido de zinco, 1,5 parte de

um acelerador de vulcanização NS ["NOCCELER NS. F" (marca, um produto de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)], 1,8 partes de um acelerador de vulcanização CZ ["NOCCELER CZ" (marca, um produto de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)], e 1,5 parte de enxofre, para obter um composto. Casualmente, a orientação de composição é mostrada na Tabela 4. O composto foi amassado usando um plastomill de laboratório para obter uma composição de borracha (Exemplo 1). A composição de borracha foi vulcanizada a 145°C para preparar uma borracha vulcanizada. A borracha vulcanizada tinha uma resistência à tração (índice) de 118, uma $\tan \delta$ (0°C) (índice) de 116, uma $\tan \delta$ (50°C) (índice) de 129, e uma resistência à abrasão (índice) de 122.

EXEMPLOS 2 ~ 20 E EXEMPLOS COMPARATIVOS 1 ~ 9

[00172] As operações foram conduzidas da mesma maneira que no Exemplo 1, exceto que foram usados copolímeros de estireno-butadieno (modificados) e polímeros de dieno conjugado (modificados), mostrados na Tabela 5 e na Tabela 6, para obter as composições de borracha (Exemplos 2 ~ 20 e Exemplos Comparativos 1 ~ 9). Adicionalmente, usando as composições de borracha (Exemplos 2 ~ 20 e Exemplos Comparativos 1 ~ 9), as borrachas vulcanizadas foram preparadas da mesma maneira que no Exemplo 1. A resistência à tração (índice), a $\tan \delta$ (0°C) (índice), a $\tan \delta$ (50°C) (índice) e a resistência à abrasão (índice) de cada borracha vulcanizada são mostradas na Tabela 5 e na Tabela 6.

TABELA 4

Orientação de Composição	Partes em massa
Copolímero de estireno-butadieno (modificado)	70
Polímero de dieno conjugado (modificado)	30
Óleo extensor	37,5
Sílica	70

Orientação de Composição	Partes em massa
Negro de fumo	5,6
Agente de acoplamento silano	5,6
Ácido esteárico	2
Agente antienvelhecimento	1
Óxido de zinco	3
Acelerador de vulcanização NS	1,5
Acelerador de vulcanização CZ	1,8
Enxofre	1,5

TABELA 5

	Tipo de Copolímero de estireno-butadieno (modificado)	Tipo de polímero de dieno conjugado (modificado)	Resistência à tração (índice)	tan δ (0°C) (índice)	tan δ (50°C) (índice)	Resistência à Abrasão (índice)
Exemplo 1	SBR-A	BR-Y	118	116	129	122
Exemplo 2	SBR-A	BR-Z	119	115	128	121
Exemplo 3	SBR-B	BR-Y	113	114	125	119
Exemplo 4	SBR-B	BR-Z	112	114	124	118
Exemplo 5	SBR-C	BR-Y	114	115	121	116
Exemplo 6	SBR-C	BR-Z	113	115	121	116
Exemplo 7	SBR-D	BR-Y	120	116	127	123
Exemplo 8	SBR-D	BR-Z	119	116	128	122
Exemplo 9	SBR-E	BR-Y	116	114	126	120
Exemplo 10	SBR-E	BR-Z	116	114	126	119
Exemplo 11	SBR-F	BR-Y	123	116	132	128
Exemplo 12	SBR-F	BR-Z	122	116	133	129
Exemplo 13	SBR-G	BR-Y	125	123	138	125
Exemplo 14	SBR-G	BR-Z	124	124	137	124
Exemplo 15	SBR-H	BR-Y	123	119	132	124
Exemplo 16	SBR-H	BR-Z	122	120	131	123
Exemplo 17	SBR-I	BR-Y	120	116	130	121
Exemplo 18	SBR-I	BR-Z	121	117	129	122
Exemplo 19	SBR-J	BR-Y	127	122	143	135
Exemplo 20	SBR-J	BR-Z	125	123	145	139

TABELA 6

	Tipo de Copolímero de estireno-butadieno (modificado)	Tipo de polímero de dieno conjugado (modificado)	Resistência à tração (índice)	tan δ (0°C) (índice)	tan δ (50°C) (índice)	Resistência à Abrasão (índice)
Exemplo Comparativo 1	SL 563	BR-Y	105	101	110	108
Exemplo Comparativo 2	SL 563	BR-Z	105	100	110	107
Exemplo Comparativo 3	SBR-A	BR 01	108	108	115	110
Exemplo Comparativo 4	SBR-B	BR 01	105	107	113	109
Comparative Example 5	SBR-C	BR 01	105	108	113	107
Comparative Example 6	SBR-D	BR 01	109	106	114	111
Exemplo Comparativo 7	SBR-E	BR 01	107	106	116	108
Exemplo Comparativo 8	SBR-F	BR 01	112	107	119	113
Exemplo Comparativo 9	SL 563	BR 01	100	100	100	100

[00173] Casualmente, o copolímero de estireno-butadieno (modificado) e o polímero de dieno conjugado (modificado), mostrados nas formas abreviadas na Tabela 6 são como segue.

[00174] SL 563: "borracha de estireno-butadieno SL 563" (marca, um produto de JSR) [teor de ligação de vinila = 55%, teor de estireno ligado = 20%, viscosidade Mooney (ML_{1+4} , 100°C) = 75].

[00175] BR 01: "borracha de polibutadieno BR 01" (marca, um produto de JSR) [teor de ligação cis-1,4 = 95%, teor de ligação 1,2-vinila = 2,5%, viscosidade Mooney (ML_{1+4} , 100°C) = 45].

[00176] Como está claro a partir dos resultados mostrados na Tabela 5 e na Tabela 6, as borrachas vulcanizadas que se aprimoraram significativamente em resistência à tração, resistência a rolamento [$\tan \delta$ (50°C)], resistência à derrapagem a úmido [$\tan \delta$ (0°C)] e resistência à abrasão podem ser preparadas usando as composições de borracha dos Exemplos 1 ~ 20 obtidas pela composição de um copolímero de estireno-butadieno modificado tendo, em seus terminais, grupo alcoxissilila, grupo hidroxila, grupo epóxi, amino primário, amino secundário, amino terciário ou anel hetero, e um polímero de dieno conjugado modificado com um composto de alcoxissilano, se comparado com quando usando as composições de borracha dos Exemplos Comparativos 1 ~ 9.

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

[00177] Com a composição de borracha da presente invenção, pode-se produzir e colocar no mercado um pneu pneumático de alto desempenho de propriedades excelentes tais como resistência à tração, resistência a rolamento, resistência à derrapagem a úmido, resistência à abrasão, e similares.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha, caracterizada pelo fato de que compreende:

um componente de borracha (A), que compreende uma borracha de dieno compreendendo 20% em massa ou mais de um copolímero de estireno-butadieno modificado (a1), que é um copolímero de estireno-butadieno terminal modificado, e 5% em massa ou mais de um polímero de dieno conjugado modificado (a2), e

uma carga (B),

sendo que o polímero de dieno conjugado modificado (a2) é um polímero obtido submetendo-se os terminais ativos de um polímero de dieno conjugado, que apresentam um teor de ligação cis-1,4 de 80% ou mais, ao menos à modificação primária com um composto de alcoxissilano, e

sendo que a carga (B) compreende ao menos 2 a 100 partes em massa, em relação às 100 partes em massa do componente de borracha (A), de negro de fumo (b1), e 30 a 100 partes em massa, em relação às 100 partes em massa do componente de borracha (A), de sílica (b2).

2. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1, caracterizada pelo fato de que compreende ainda 5 a 20 partes em massa, em relação às 100 partes em massa de sílica (b2), de um agente de acoplamento silano, quando a carga (B) compreende a sílica (b2).

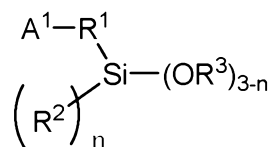
3. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizada pelo fato de que o copolímero de estireno-butadieno modificado (a1) é um copolímero obtido submetendo-se o butadieno e o estireno à polimerização aniônica em um solvente de hidrocarboneto usando, como um iniciador, ao menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em um metal alcalino orgâ-

nico, um metal alcalinoterroso orgânico, um composto de amida de metal alcalino e um composto de amido de metal alcalinoterroso, e, sem seguida, a uma reação dos terminais ativos do polímero com um modificador.

4. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizada pelo fato de que o copolímero de estireno-butadieno modificado (a1) é um copolímero de estireno-butadieno obtido através da introdução aos terminais do copolímero de estireno-butadieno, de ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo epóxi, grupo hidroxila, grupo amino primário, grupo amino secundário, grupo amino terciário, anel hetero, e grupo alcoxissilila.

5. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizada pelo fato de que o polímero de dieno conjugado modificado (a2) é um polímero de dieno conjugado obtido submetendo-se os terminais ativos do polímero de dieno conjugado à modificação primária com o composto alcoxissilano, e, sem seguida, submetendo-se o polímero de dieno conjugado resultante à modificação secundária na presença de um acelerador de condensação.

6. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, caracterizada pelo fato de que o composto alcoxissilano é ao menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em um composto representado pela seguinte Fórmula Geral (1), um composto representado pela seguinte Fórmula Geral (2), um composto representado pela seguinte Fórmula Geral (3), e condensados parciais destes compostos;

Fórmula 1

(1)

sendo que, na Fórmula Geral (1):

A¹ é um grupo monovalente que tem ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo selecionado a partir do grupo (tio)epóxi, grupo (tio)isocianato, grupo (tio)cetona, grupo (tio)aldeído, grupo imino, grupo ciano, grupo amida, grupo tri-hidrocarbíl éster de ácido isocianúrico, grupo éster de ácido (tio)carboxílico, sal metálico de ácido (tio)carboxílico, anidrido de ácido carboxílico, haleto de ácido carboxílico, e grupo di-hdi-hidrocarbíl éster de ácido carbônico;

R¹ é uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto inativo bivalente;

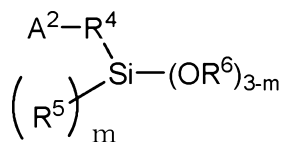
cada um dentre R² e R³ é independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo de hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono; e

n é um inteiro de 0 a 2;

quando há uma pluralidade de R²s, os R²s podem ser iguais ou diferentes entre si;

adicionalmente, quando há uma pluralidade de OR³s, os OR³s podem ser iguais ou diferentes entre si;

casualmente, o composto representado pela Fórmula Geral (1) não contém, na molécula, próton ativo e sal de ônio;

Fórmula 2

(2)

sendo que, na Fórmula Geral (2):

A^2 é um grupo monovalente tendo ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo amino terciário cíclico ou acíclico, grupo piridila, grupo sulfeto, e grupo multissulfeto;

R^4 é uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto inativo bivalente;

cada um dentre R^5 e R^6 é independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono; e

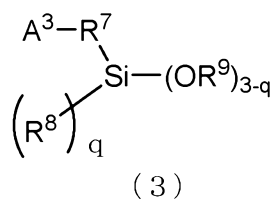
m é um inteiro de 0 a 2;

quando há uma pluralidade de R^5 s, os R^5 s podem ser iguais ou diferentes entre si;

adicionalmente, quando há uma pluralidade de OR^6 s, os OR^6 s podem ser iguais ou diferentes entre si;

casualmente, o composto representado pela Fórmula Geral (2) não contém, na molécula, próton ativo e sal de ônio;

Fórmula 3



sendo que, na Fórmula Geral (3):

A^3 é um grupo monovalente tendo ao menos um grupo funcional selecionado a partir do grupo que consiste em grupo hidroxila, grupo tiol, grupo amino primário, sal de ônio de amina primária, grupo amino secundário cíclico ou acíclico, sal de ônio de amina secundária cíclica ou acíclica, sal de ônio de amina terciária cíclica ou acíclica, grupo tendo ligação aril Sn ou arilalquil Sn, grupo sulfonila, e grupo sulfinila;

R^7 é uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto inati-

vo bivalente;

cada um dentre R^8 e R^9 é independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente de 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente de 6 a 18 átomos de carbono; e

q é um inteiro de 0 a 2;

quando há uma pluralidade de R^8 s, os R^8 s podem ser iguais ou diferentes entre si;

adicionalmente, quando há uma pluralidade de OR^9 s, os OR^9 s podem ser iguais ou diferentes entre si.

7. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 6, caracterizada pelo fato de que o composto alcoxissilano é ao menos qualquer um dos compostos representados pela Fórmula Geral (1), e o condensado parcial dos compostos representados pela Fórmula Geral (1).

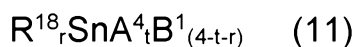
8. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 7, caracterizada pelo fato de que o composto alcoxissilano é ao menos um membro selecionado a partir do grupo que consiste em 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-glicidoxipropiltriethoxissilano, e o condensado parcial desses compostos.

9. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 5, caracterizada pelo fato de que o acelerador de condensação compreende ao menos um composto selecionado a partir do grupo que consiste em um carboxilato de 3 a 20 átomos de carbono, com estado de número de oxidação 2, representado pela seguinte Fórmula Geral (10), um composto de estanho de número de oxidação 4, representado pela seguinte Fórmula Geral (11), e um composto de titânio de número de oxidação 4, representado pela seguinte Fórmula Geral (12) e água:



sendo que, na Fórmula Geral (10):

cada um dos R¹⁷s é independentemente um grupo orgânico de 2 a 19 átomos de carbono;



sendo que, na Fórmula Geral (11):

A⁴ é um grupo silóxi substituído com um total de três substituintes (que podem ser iguais ou diferentes entre si) selecionados a partir do grupo que consiste em um resíduo de ácido carboxílico alifático de 2 a 30 átomos de carbono, um grupo contendo 1,3-dicarbonila de 5 a 30 átomos de carbono, um grupo hidrocarbiloxi de 1 a 30 átomos de carbono, e um grupo hidrocarbila de 1 a 20 átomos de carbono;

B¹ é um grupo hidroxila ou um átomo de halogênio;

R¹⁸ é um grupo hidrocarboneto alifático de 1 a 30 átomos de carbono;

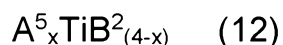
r é um inteiro de 1 a 3;

t é um inteiro de 1 ou 2; e

t + r = 3 ou 4;

quando há uma pluralidade de A⁴s, os A⁴s podem ser iguais ou diferentes entre si; e

quando há uma pluralidade de R¹⁸s, os R¹⁸s podem ser iguais ou diferentes entre si;



sendo que, na Fórmula Geral (12):

A⁵ é um grupo silóxi substituído com um total de três substituintes selecionados a partir do grupo que consiste em um grupo hidrocarbiloxi de 1 a 30 átomos de carbono e um grupo alquila de 1 a 30 átomos de carbono;

B² é um grupo contendo 1,3-dicarbonila de 5 a 30 átomos de carbono; e

x é um inteiro de 2 ou 4;

quando há uma pluralidade de A⁵s, os A⁵s podem ser iguais ou diferentes entre si; e

quando há uma pluralidade de B²s, os B²s podem ser iguais ou diferentes entre si.

10. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 9, caracterizada pelo fato de que o polímero de dieno conjugado modificado (a2) é um polibutadieno modificado.

11. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 10, caracterizada pelo fato de que é usada em uma borracha vulcanizada para banda de rodagem de pneu.

12. Pneu pneumático, caracterizado pelo fato de que é produzido usando uma composição de borracha, como definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 11.