

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

(21) **PI0619415-0 A2**

(22) Data de Depósito: 05/12/2006
(43) Data da Publicação: 04/10/2011
(RPI 2126)



(51) *Int.Cl.:*
C08F 36/04
C08F 4/54
C08K 3/04
C08K 3/36
C08L 9/00

(54) Título: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO E UMA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA

(30) Prioridade Unionista: 05/12/2005 JP 2005-351105

(73) Titular(es): Bridgestone Corporation, JSR Corporation

(72) Inventor(es): Junko Kurazumi, Koji Masaki, Kouichirou Tani, Ryouji Tanaka, Takahiro Nakamura, Takuo Sone, Toshihiro Tadaki, Yoichi Ozawa

(74) Procurador(es): Dannemann, Siemsen, Bigler & Ipanema Moreira

(86) Pedido Internacional: PCT JP2006324246 de 05/12/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2007/066651 de 14/06/2007

(57) Resumo: PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO E UMA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA. É fornecido um processo simples e de forma econômica para a produção de um polímero dieno conjugado com uma distribuição de peso molecular limitada e um teor de ligação cis elevado em um custo baixo. O processo compreende uma etapa de polimerização, em que um polímero dieno conjugado tendo teor de ligação cis-1,4 de 98,5 % em massa ou mais e uma relação (Mw/Mn) do peso molecular médio ponderado (Mw) para o peso molecular médio numérico (Mn) medida pela cromatografia de penetração de gel de 2,5 ou menos é obtida mediante a realização de uma reação de polimerização nos compostos de dieno conjugados usando uma composição catalisadora compreendendo um composto contendo elemento de terras-raras ou um produto de reação do composto contendo elemento de terras-raras com uma base de Lewis, um aluminoxano e/ou composto de organoalumínio e um composto contendo iodo.

Relatório Descritivo da Patente de Invenção para "**PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO E UMA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA**".

CAMPO TÉCNICO

5 A presente invenção refere-se a um polímero de dieno conjugado com uma distribuição de peso molecular limitada e um teor de ligação cis elevado, um processo para a sua produção, e uma composição de borracha usando o polímero de dieno conjugado.

TÉCNICA ANTECEDENTES

10 Um polímero de dieno conjugado desempenha um papel industrial muito importante e é produzido pela polimerização de um composto de dieno conjugado (monômero). Vários catalisadores de polimerização usados para a polimerização de um composto de dieno conjugado têm sido propostos. Particularmente, muitos catalisadores de polimerização têm sido estudados e desenvolvidos de modo a produzir um polímero de dieno conjugado com um teor de ligação cis-1,4 elevado tendo alto desempenho nas propriedades térmicas e mecânicas. Por exemplo, os catalisadores compósitos tendo, como um componente principal, uma composição de metal de transição contendo um metal de transição tal como níquel, cobalto e titânio foram conhecidos, e alguns destes são amplamente usados industrialmente como um catalisador de polimerização para butieno, isopreno, e outros mais (por exemplo, referem-se ao Documento não Patente 1 e Documento de Patente 1).

25 Além disso, como um catalisador de polimerização que apresenta atividade de polimerização elevada que é capaz de produzir um polímero de dieno conjugado com um teor de ligação cis-1,4 mais elevado, um catalisador compósito compreendendo um composto contendo metal de terras-raras e um composto organometálico de um metal no Grupo de I a III foi pesquisado e desenvolvido. Por exemplo, os Documentos de Patente de 2 a 30 4 apresentam um método de produção de um polímero de dieno conjugado mediante o uso de um catalisador que compreende um composto contendo elemento de terras-raras, almoxano de metila (MAO), um composto de orga-

noalumínio, e um composto contendo halogêneo. No entanto, tem sido ainda difícil produzir um polímero com uma distribuição de peso molecular suficientemente limitada e um teor de ligação cis-1,4 suficientemente elevado mediante o uso dos catalisadores descritas nestes Documentos de Patente. Além
5 do mais, uma composição de borracha produzida de um polímero de dieno conjugado com uma distribuição de peso molecular comparativamente ampla e um teor de ligação cis-1,4 baixo não pode satisfazer muitas características tais como propriedades mecânicas, resistência ao desenvolvimento de fissura, e resistência a abrasão, requeridas para uma borracha usada para
10 pneus.

[Documento de Patente 1] JP-B-37-8193

[Documento de Patente 2] JP-A-10-306113

[Documento de Patente 3] JP-A-11-35633

[Documento de Patente 4] JP-A-2000-34320

15 [Documento não Patente 1] Ind. Eng. Chem., 48,784 (1956)

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

A presente invenção foi concluída em vista destes problemas na tecnologia convencional e tem um objetivo de fornecer um processo para a produção de um polímero de dieno conjugado que pode simples e economicamente produzir um polímero de dieno conjugado com uma distribuição de
20 peso molecular limitada e um teor de ligação cis elevado. Um outro objetivo da presente invenção é fornecer um polímero de dieno conjugado com uma distribuição de peso molecular limitado e um teor de ligação cis elevado. Ainda outro objetivo da presente invenção é fornecer uma composição de borracha tendo força de tração elevada, alongamento de tensão elevada, excelente resistência ao desenvolvimento de fissura e excelente resistência a
25 abrasão.

Como um resultado de estudos extensivos para alcançar os objetivos acima, os inventores da presente invenção observaram que os objetivos
30 acima podem ser alcançados pela polimerização de um composto de dieno conjugado usando uma composição catalisadora compreendendo um composto contendo elemento de terras-raras ou um produto de reação deste

com base de Lewis, um composto de aluminoxano e/ou organoalumínio, e um composto contendo iodo. Esta descoberta levou à conclusão da presente invenção.

5 Especificamente, o seguinte processo para a produção de um polímero de dieno conjugado, o polímero de dieno conjugado, e uma composição de borracha são fornecidos de acordo com a presente invenção.

[1] Um processo para a produção de um polímero de dieno conjugado que compreende uma etapa de polimerização em que um polímero de dieno conjugado tendo um teor de ligação cis-1,4 de 98,5 % em massa ou
10 mais e uma relação (M_w/M_n) do peso molecular médio ponderado (M_w) para o peso molecular médio numérico (M_n) medida pela cromatografia de permeação de gel de 2,5 ou menos é obtido mediante a realização de uma reação de polimerização nos compostos de dieno conjugados usando uma composição catalisadora contendo os seguintes componentes de (a) a (c):
15 componente (a): um composto contendo elemento de terras-raras que compreende pelo menos um elemento de terras-raras de um número atômico de 57 a 71 na tabela periódica, ou um produto de reação do composto contendo elemento de terras-raras com uma base de Lewis,
componente (b): um composto de aluminoxano e/ou organoalumínio apresentado por uma fórmula geral $AlR^1R^2R^3$, em que R^1 e R^2 individualmente
20 representam um mesmo ou diferente grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono, ou um átomo de hidrogênio, e R^3 representa um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono que é o mesmo ou diferente de R^1 e R^2 , e
25 componente (c): um composto contendo iodo que compreende pelo menos um átomo de iodo na estrutura molecular.

[2] O processo para a produção de um polímero de dieno conjugado de acordo com [1], em que o teor de 1,2-vinila do polímero de dieno conjugado obtido é 0,3 % em massa ou menos.

30 [3] O processo para a produção de um polímero de dieno conjugado de acordo com [1] ou [2], em que a reação de polimerização é realizada em uma temperatura de 10°C ou mais elevada.

[4] O processo para a produção de um polímero de dieno conjugado de acordo com qualquer um de [1] a [3], em que a relação molar do átomo de iodo contido no componente (c) para o componente (a), (átomo de iodo)/(componente (a)), é de 0,5 a 3.

5 [5] O processo para a produção de um polímero de dieno conjugado de acordo com qualquer um de [1] a [4], em que o componente (c) é (c1) um iodeto de metal mostrado por uma fórmula geral $R^4_nXl_m$ (em que R^4 é um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio, X é um átomo de metal, n é um número inteiro de 0 a 3, e m é
10 um número inteiro de 0 a 4), ou (c2) um composto de iodo-hidrocarboneto apresentado por uma fórmula geral R^5I (em que R^5 é um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono).

[6] Um polímero de dieno conjugado produzido pelo processo para a produção de um polímero de dieno conjugado de acordo com qualquer um
15 de [1] a [5].

[7] Uma composição de borracha que compreende um componente de borracha (A) que contém o polímero de dieno conjugado de acordo com [6].

[8] A composição de borracha de acordo com [7], compreendendo o
20 componente de borracha (A) e sílica e/ou negro-de-fumo (B).

[9] A composição de borracha de acordo com [8], em que o componente de borracha (A) contém o polímero de dieno conjugado em uma quantidade de 20 % em massa ou mais, e a composição de borracha contém sílica e/ou negro-de-fumo (B) em uma quantidade de 20 a 120 partes em massa
25 por 100 partes em massa do componente de borracha (A).

De acordo com o processo para a produção de um polímero de dieno conjugado da presente invenção, um polímero de dieno conjugado com uma distribuição de peso molecular limitado e um teor de ligação cis elevado pode ser produzido simples e economicamente. O polímero de dieno conjugado da presente invenção possui uma distribuição de peso molecular limitado e um teor de ligação cis elevado.
30

Além disso, a composição de borracha da presente invenção

possui força de tração elevada, alongamento de tensão elevada, excelente resistência ao desenvolvimento de fissura e excelente resistência a abrasão.

MELHOR MODO PARA A REALIZAÇÃO DA INVENÇÃO

- As modalidades da presente invenção são descritas abaixo. Ob-
servar que a presente invenção não é limitada às modalidades que seguem. Várias modificações e melhoras podem ser feitas nas modalidades sem divergir do escopo da presente invenção com base no conhecimento de uma pessoa versada na técnica.

1. Processo para a produção de polímero de dieno conjugado

- Uma modalidade do processo para a produção de um polímero de dieno conjugado da presente invenção compreende uma etapa de polimerização em que uma reação de polimerização é realizada nos compostos de dieno conjugados usando uma composição catalisadora contendo os componentes predeterminados de (a) a (c). Os detalhes são descritos abaixo.

(Composição catalisadora)

A composição catalisadora usada no processo para a produção de um polímero de dieno conjugado de acordo com a presente modalidade contém os seguintes componentes de (a) a (c):

- componente (a): um composto contendo elemento de terras-raras que compreende pelo menos um elemento de terras-raras de um número atômico de 57 a 71 na tabela periódica, ou um produto de reação do composto contendo elemento de terras-raras com uma base de Lewis,
componente (b): um composto de aluminóxano e/ou organoalumínio apresentado pela fórmula geral $AlR^1R^2R^3$, em que R^1 e R^2 individualmente representam um mesmo ou diferente grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono, ou um átomo de hidrogênio, e R^3 representa um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono que é o mesmo ou diferente de R^1 e R^2 , e
componente (c): um composto contendo iodo que compreende pelo menos um átomo de iodo na estrutura molecular.

Um polímero de dieno conjugado com uma distribuição de peso

molecular limitado e um teor de ligação cis-1,4 elevado pode ser produzido mediante a polimerização de compostos de dieno conjugados (monômeros) usando esta composição catalisadora. Mais especificamente, um polímero de dieno conjugado tendo uma relação do peso molecular médio ponderado (Mw) para o peso molecular médio numérico (Mn) medida pela cromatografia de permeação de gel (GPC) (Mw/Mn) de 2,5 ou menos, preferivelmente 2,2 ou menos, e ainda preferivelmente de 2,0 ou menos, e um teor de ligação cis-1,4 de 98,5 % em massa ou mais, preferivelmente 98,7 % em massa ou mais, e ainda preferivelmente 99,0 % em massa ou mais pode ser produzido. Além do mais, esta composição catalisadora não é apenas menos cara do que o catalisador de metalloceno convencionalmente usado, mas também não requer uma reação de polimerização em uma temperatura extremamente baixa. Por esta razão, a operação é simples e a composição catalisadora é útil em um processo de produção industrial. Além do mais, a quantidade da composição catalisadora usada pode ser menor do que a quantidade requerida quando o catalisador de metalloceno for usado. Quanto menor a quantidade da composição catalisadora, tanto mais fácil a operação de retirada de cinza após a reação de polimerização. As propriedades e características do polímero de dieno conjugado resultante serão descritas mais tarde com detalhes.

(Componente (a))

O componente (a) contido na composição catalisadora usado no processo para a produção de um polímero de dieno conjugado da presente modalidade é um composto contendo elemento de terras-raras que compreende pelo menos um elemento de terras-raras de um número atômico de 57 a 71 na tabela periódica (isto é, pelo menos um elemento da série lantanídeos), ou um produto de reação obtido pela reação do composto contendo elemento de terras-raras com uma base de Lewis. Neodímio, praseodímio, cério, lantânio, gadolínio, e outros mais podem ser fornecidos com exemplos específicos do elemento de terras-raras. O neodímio é preferível entre estes. Estes elementos de terras-raras podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais. Como exemplos específicos do composto con-

tendo elemento de terras-raras, um carboxilato, um alcóxido, um complexo de β -dicetona, um fosfato, um fosfito, e outros mais dos elementos de terras-raras mencionados acima, podem ser fornecidos. Entre estes, um carboxilato ou um fosfato é preferível, com o carboxilato sendo o mais preferível.

5 Como exemplos específicos do carboxilato de um elemento de terras-raras um sal de ácido carboxílico representado por uma fórmula geral $(R^6-CO_2)_3M$ (em que M é um elemento de terras-raras de um número atômico de 57 a 71 da tabela periódica, e R^6 é um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono) pode ser fornecido. R^6 na fórmula geral é pre-
10 ferivelmente um grupo de alquila saturado ou insaturado, e o grupo de alquila é preferivelmente um linear, ramificado ou cíclico. O grupo de carboxila é ligado a um átomo de carbono primário, secundário ou terciário. Mais especificamente, os sais de ácido octanóico, ácido 2-etilexanóico, ácido oléico, ácido esteárico, ácido benzóico, ácido naftênico, "ácido Versático" (um ácido
15 carboxílico tendo um grupo de carboxila ligado a um átomo de carbono terciário, fabricado pela Shell Chemical., Ltd.), e outros mais podem ser fornecidos. Entre estes, um sal de ácido 2-etilexanóico, um sal de ácido naftênico e um sal de ácido Versático são preferíveis.

 Como exemplos específicos do alcóxido de um elemento de terras-raras, um composto apresentado por uma fórmula geral $(R^7O)_3M$ (em
20 que M é um elemento de terras-raras de um número atômico de 57 a 71 da tabela periódica) pode ser fornecido. Como exemplos específicos do grupo de alcóxido representado por R^7O na fórmula geral, um grupo de 2-etilexilalcóxi, um grupo de oleilalcóxi, um grupo de estearilalcóxi, um grupo de fenóxi, um
25 grupo de benzilalcóxi, e outros mais podem ser mencionados. Entre estes, um grupo de 2-etilexilalcóxi e um grupo de benzilalcóxi são preferíveis.

 Como exemplos específicos do complexo de β -dicetona de um elemento de terras-raras, um complexo de acetilacetona, um complexo de benzoilacetona, um complexo de propionitrila acetona, um complexo de valeril acetona, um complexo de etil acetilacetona, e outros mais podem ser
30 mencionados. Entre estes, um complexo de acetilacetona e um complexo de etil acetilacetona são preferíveis.

Exemplos específicos do fosfato ou fosfito de um elemento de terras-raras incluem sais de elemento de terras-raras de bis(2-etilexil)fosfato, bis(1-metileptil)fosfato, bis(p-nonilfenil)fosfato, bis(poliétileno glicol-p-nonilfenil)fosfato, (1-metileptil)(2-etilexil)fosfato, (2-etilexil)(p-nonilfenil) fosfato, mono-2-etilexil-2-etilexilfosfonato, mono-p-nonilfenil-2-etilexilfosfonato, bis(2-etilexil)fosfinato, bis(1-metileptil)fosfinato, bis(p-nonilfenil)fosfinato, (1-metileptil)(2-etilexil)fosfinato e (2-etilexil)(p-nonilfenil)fosfinato. Entre estes, os sais de bis(2-etilexil)fosfato, bis(1-metileptil)fosfato, fosfonato de mono-2-etilexil-2-etilexila e bis(2-etilexil) fosfinato são preferíveis.

Entre os compostos contendo elemento de terras-raras descritos acima, um sal de neodímio de ácido fosfórico ou um sal de neodímio de ácido carboxílico são preferíveis, com o sal de neodímio de ácido carboxílico tal como 2-etilexanoato de neodímio, sal de neodímio de ácido Versático sendo particularmente preferível.

De modo a solubilizar o composto contendo elemento de terras-raras mencionados acima em um solvente ou estavelmente armazenar durante um longo período de tempo, é também preferível utilizar uma mistura ou um produto de reação do composto contendo elemento de terras-raras e uma base de Lewis. A quantidade da base de Lewis é preferivelmente de 0 a 30 mol, e mais preferivelmente de 1 a 10 mol, por 1 mol do elemento de terras-raras. Como exemplos específicos da base de Lewis, acetilacetona, tetraidrofurano, piridina, N,N-dimetilformamida, tiofeno, éter difenílico, trietilamina, um composto de fósforo orgânico, um álcool monoídrico ou diídrico, e outros mais podem ser fornecidos. O componente (a) mencionado acima pode ser usado individualmente ou em combinação de dois ou mais.

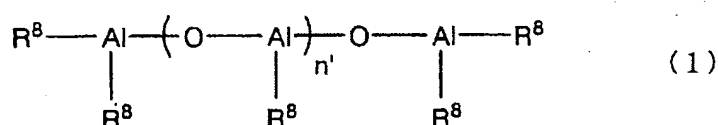
(Componente (b))

O componente (b) contido na composição catalisadora usado no processo para a produção do polímero de dieno conjugado da presente modalidade é um composto de aluminóxeno e/ou organoalumínio apresentado pela fórmula geral $AlR^1R^2R^3$, em que R^1 e R^2 individualmente representam um mesmo ou diferente grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono, ou um átomo de hidrogênio, e R^3 representa um grupo de hidrocar-

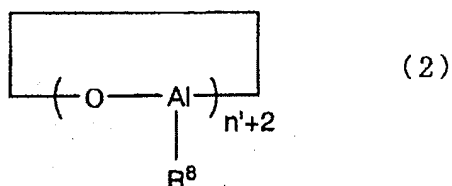
boneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono que é o mesmo ou diferente de R^1 e R^2 .

O aluminoxano (almoxano) é um composto tendo uma estrutura apresentada pela seguinte fórmula (1) ou (2). O aluminoxano pode ser um produto da associação de aluminoxano divulgado em Fine Chemicals, 23 (9), 5 (1994), J. Am. Chem. Soc., 115, 4971 (1993), and J. Am. Chem. Soc., 117, 6465 (1995).

[fórmula 1]



[fórmula 2]



Nas fórmulas (1) e (2), R^8 é um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono e n' é um número inteiro de 2 ou mais. Como exemplos específicos de R^8 nas fórmulas (1) e (2), grupos de metila, etila, propila, butila, isobutila, t-butila, hexila, iso-hexila, octila e iso-octila podem ser fornecidos. Entre estes, os grupos de metila, etila, isobutila e t-butila são preferíveis, com o grupo de metila sendo mais preferível. Nas fórmulas (1) e (2), n' é preferivelmente um número inteiro de 4 a 100.

Como exemplos específicos de aluminoxano, metilalmoxano (MAO), etilalmoxano, n-propilalmoxano, n-butilalmoxano, isobutilalmoxano, t-butilalmoxano, hexilalmoxano e iso-hexilalmoxano podem ser fornecidos. Os aluminoxanos podem ser produzidos por um método conhecido na técnica, por exemplo, um método de adição de um alumínio de trialquila ou um monocloreto de dialquil alumínio em um solvente orgânico tal como benzeno, tolueno e xileno, mais adiante a adição de água, vapor, gás de nitrogênio contendo vapor, ou um sal tendo água cristalina tal como sulfato pentaidrato de cobre ou sulfato hexadecaidrato de alumínio, e reação da mistura. Os

aluminosanos acima podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais.

Como exemplos específicos do composto de organoalumínio, trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, triisopropilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, tri-t-butilalumínio, tripentilalumínio, triexilalumínio, tricicloexilalumínio, trioctilalumínio, dietilalumínio hidrogenado, di-n-propilalumínio hidrogenado, di-n-butilalumínio hidrogenado, diisobutilalumínio hidrogenado, diexilalumínio hidrogenado, diisoexilalumínio hidrogenado, dioctilalumínio hidrogenado, diisooctilalumínio hidrogenado, diidreto etilalumínio, diidreto n-propilalumínio e diidreto isobutilalumínio podem ser fornecidos. Destes, os compostos de organoalumínio preferíveis são trietilalumínio, triisobutilalumínio, dietilalumínio hidrogenado e diisobutilalumínio hidrogenado. Os compostos de organoalumínio podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais.

15 (Componente (C))

O componente (c) contido na composição catalisadora no processo para a produção do polímero de dieno conjugado da presente modalidade é um composto contendo iodo que contém pelo menos um átomo de iodo em sua estrutura molecular. Quaisquer compostos contendo pelo menos um átomo de iodo em sua estrutura molecular tal como iodeto de trimetilsilila, iodeto de dietilalumínio, iodeto de zinco, iodeto de metila, iodeto de butila, iodeto de hexila, iodeto de oxtila, e iodo podem ser usados como o composto contendo iodo sem limitações específicas. Os compostos contendo iodo preferíveis são (c1) um composto de iodeto de metal apresentado por uma fórmula geral $R^4_nXI_m$ (em que R^4 é um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio, X é um átomo de metal, n é um número inteiro de 0 a 3, e m é um número inteiro de 0 a 4) ou (c2) um composto de iodoidrocarboneto apresentado por uma fórmula geral R^5I (em que R^5 é um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono). Como o átomo de metal do composto de iodeto de metal (c1), Si, Al e Zn, por exemplo, são preferíveis, com Si e Al sendo particularmente preferíveis.

Como exemplos específicos do iodeto de metal (c1), iodeto de trimetilsilila, iodeto de dietilalumínio, iodeto de zinco, iodeto de berílio, iodeto de magnésio, iodeto de cálcio, iodeto de bário, iodeto de cádmio, iodeto de mercúrio, iodeto de manganês, iodeto de rênio, iodeto de cobre, iodeto de prata e iodeto de ouro, podem ser fornecidos. O iodeto de trimetilsilila e iodeto de dietilalumínio são preferíveis entre estes. Como exemplos específicos do composto de iodoidrocarboneto (c2), iodeto de metila, iodeto de butila, iodeto de hexila, iodeto de octila, iodoforma, diiodometano e iodeto de benzilideno podem ser fornecidos. O iodeto de butila e iodeto de hexila são preferíveis entre estes. Estes compostos contendo iodo podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais.

(Composição catalisadora)

A quantidade dos componentes contidos na composição catalisadora usada no processo para a produção do polímero de dieno conjugado de acordo com a presente modalidade pode ser apropriadamente determinada como requerido. O componente (a) é usado em uma quantidade preferivelmente de 0,00001 a 1,0 mmol, e mais preferivelmente de 0,0001 a 0,5 mmol per 100 g do composto de dieno conjugado. Se a quantidade estiver abaixo de 0,00001 mmol, a atividade de polimerização tende a diminuir. Por outro lado, a quantidade de mais do que 1,0 mmol resulta em uma concentração elevada de catalisador que pode requerer uma etapa de retirada de cinzas.

Quando um aluminoxano for usado como o componente (b), a quantidade preferível do aluminoxano contido na composição catalisadora pode ser mostrada pela relação molar do componente (a) para o alumínio (A1) contido no aluminoxano. Isto é, a relação molar do componente (a) para o alumínio (A1) contendo no aluminoxano é preferivelmente de 1:1 a 1:500, mais preferivelmente de 1:3 a 1:250, e particularmente preferível de 1:5 a 1:200. Se a relação molar estiver fora da faixa acima, a atividade catalítica tende a diminuir ou uma etapa de remoção do resíduo de catalisador pode ser necessária.

Quando um composto de organoalumínio for usado como o

componente (b), a quantidade preferível do composto de organoalumínio contido na composição catalisadora pode ser mostrada pela relação molar do componente (a) para o composto de organoalumínio. Isto é, a relação molar do componente (a) para o composto de organoalumínio é preferivelmente de 1:1 a 1:700, e mais preferivelmente de 1:3 a 1:500. Se a relação molar estiver fora da faixa acima, a atividade catalítica tende a diminuir ou uma etapa de remoção do resíduo de catalisador pode ser necessária.

Além do mais, uma quantidade preferível do componente (c) contida na composição catalisadora pode ser mostrada pela relação molar do átomo de iodo no componente (c) para o componente (a). Isto é, a relação de (átomo de iodo)/(componente (a)) (relação molar) é preferivelmente de 0,5 a 3, mais preferivelmente de 1 a 2,5, e particularmente preferível de 1,2 a 1,8. Se a relação molar de (átomo de iodo)/(componente (a)) estiver abaixo de 0,5, a atividade de catalisador de polimerização tende a diminuir. Por outro lado, se a relação molar (átomo de iodo)/(componente (a)) for mais do que 3, o iodo tende a atuar como um veneno catalítico.

Além dos componentes de (a) a (c), a composição catalisadora pode opcionalmente conter um composto de dieno conjugado e/ou um composto de dieno não conjugado em uma quantidade de preferivelmente não mais do que 1000 mol, mais preferivelmente de 150 a 1000 mol, e particularmente preferível de 3 a 300 mol. Visto que a atividade de catalisador é ainda aumentada, a composição catalisadora preferivelmente contém o composto de dieno conjugado e/ou o composto de dieno não conjugado. Exemplos de composto de dieno conjugado usados aqui são os mesmos como os monômeros para a polimerização tais como 1,3-butadieno e isopreno que são descritos mais tarde. Como exemplos do composto de dieno não conjugado, divinilbenzeno, diisopropenil benzeno, triisopropenilbenzeno, 1,4-vinilhexadieno e etilidenonornborneno podem ser forencidos.

(Preparação da composição catalisadora)

A composição catalisadora usada no processo para a produção do polímero de dieno conjugado de acordo com a presente modalidade pode ser preparada, por exemplo, mediante a reação dos componentes de (a) a

(c) dissolvidos em um solvente com compostos de dieno conjugados e/ou compostos de dieno não conjugados opcionalmente adicionados. A ordem de adição de cada componente é arbitrária, contanto que seja preferível anteriormente misturar e reagir os componentes e amadurecer o produto de reação de modo a aumentar a atividade catalisadora e reduzir o período de indução do início da polimerização. A temperatura de amadurecimento é preferivelmente de 0 a 100 °C, e mais preferivelmente de 20 a 80 °C. Se a temperatura estiver abaixo de 0 °C, o amadurecimento tende a ser insuficiente. Se a temperatura for mais do que 100 °C, por outro lado, a atividade catalítica tende a diminuir e a distribuição de peso molecular tende a se ampliar. Não existe nenhuma limitação particular com relação ao tempo de amadurecimento. Antes da adição em um recipiente de reação de polimerização, os componentes podem ser motivados a entrar em contato um com o outro nas linhas. Um tempo de amadurecimento de 0,5 minuto ou maior é suficiente. A composição catalisadora preparada é estável durante vários dias.

(Composto de dieno conjugado (monômero))

Os monômeros usados para a polimerização no processo para a produção do polímero de dieno conjugado da presente modalidade são compostos de dieno conjugados. Como exemplos específicos deste composto de dieno conjugado, 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno (isopreno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, mirceno e ciclo-1,3-pentadieno podem ser fornecidos. Entre estes, 1,3-butadieno, isopreno e 1,3-pentadieno são preferíveis. Estes compostos de dieno conjugados podem ser usados individualmente ou em combinação de dois ou mais. Um copolímero é obtido quando dois ou mais compostos dieno conjugados são usados.

(Etapa de polimerização)

A etapa de polimerização no processo para a produção do polímero de dieno conjugado na presente modalidade compreende a realização de uma reação de polimerização nos compostos de dieno conjugados usando uma composição catalisadora contendo os componentes de (a) a (c). A reação de polimerização pode ser realizada ou na presença ou ausência de

um solvente de polimerização. Um solvente orgânico inerte é preferivelmente usado com o solvente de polimerização. Como exemplos específicos do solvente orgânico adequadamente usado, hidrocarbonetos alifáticos saturados tendo de 4 a 10 átomos de carbono tais como butano, pentano, hexano e heptano; hidrocarbonetos alicíclicos saturados tendo de 4 a 20 átomos de carbono tais como ciclobutano, ciclopentano e cicloexano; monoolefinas tais como 1-buteno e 2-buteno; hidrocarbonetos aromáticos tais como benzeno, tolueno e xileno; e hidrocarbonetos halogenados tais como cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno e clorotolueno podem ser fornecidos. Estes solventes de polimerização podem ser usados individualmente ou em combinação com dois ou mais.

A reação de polimerização é realizada preferivelmente em uma temperatura de 10°C ou mais, mais preferivelmente de 10 a 50 °C, e particularmente preferível de 10 a 30 °C. Se a temperatura estiver abaixo de 10°C, a atividade catalítica tende a diminuir e a distribuição de peso molecular do polímero resultante tende a se ampliar. A reação de polimerização pode ser realizada ou por uma operação de batelada ou uma operação contínua. É preferível prevenir o sistema de polimerização de ser contaminado pelas substâncias ou compostos de desativação tais como oxigênio, água, dióxido de carbono, ou coisa parecida, de modo a prevenir a desativação da composição catalisadora e do polímero. A reação de polimerização pode ser realizada na presença de gás de hidrogênio para ajustar o peso molecular do polímero de dieno conjugado resultante.

2. Polímero de dieno conjugado

O polímero de dieno conjugado da presente invenção é produzido pelo processo de produção acima mencionado e possui um teor de ligação cis-1,4 de 98,5 % em massa ou mais e uma relação (Mw/Mn) do peso molecular médio ponderado (Mw) e do peso molecular médio numérico (Mn) medida pela cromatografia de permeação de gel (GPC) de 2,5 ou menos. Os detalhes são descritos abaixo.

(Teor de ligação cis-1,4)

O polímero de dieno conjugado da presente modalidade possui um teor de ligação cis-1,4 de 98,5 % em massa ou mais, preferivelmente 98,7 % em massa ou mais, e mais preferivelmente 99,0 % em massa ou mais. Se o teor de ligação cis-1,4 estiver abaixo de 98,5 % em massa, as propriedades mecânicas tais como força de tração e alongamento de tensão, resistência ao desenvolvimento de fissura, e resistência a abrasão de uma borracha vulcanizada obtida do polímero de dieno conjugado podem não ser suficientes. Embora o limite superior do teor de ligação cis-1,4 não seja particularmente limitado, um tal limite superior é 99,5 % em massa a partir do ponto de vista de produtividade prática. O teor de ligação cis-1,4 do polímero de dieno conjugado na modalidade pode ser facilmente ajustado mediante o controle da temperatura de polimerização.

(Mw/Mn)

A relação (Mw/Mn) do peso molecular médio ponderado (Mw) para o peso molecular médio numérico (Mn) do polímero de dieno conjugado da presente modalidade medida por GPC é 2,5 ou menos, preferivelmente 2,2 ou menos, e mais preferivelmente 2,0 ou menos. Se a relação de Mw/Mn for mais do que 2,5, as propriedades mecânicas tais como força de tração e alongamento de tensão, resistência ao desenvolvimento de fissura, e resistência a abrasão de uma borracha vulcanizada obtida do polímero de dieno conjugado podem não ser suficientes. Embora o limite inferior da relação de Mw/Mn não seja particularmente limitado, a relação Mw/Mn é 0,5 ou mais a partir do ponto de vista da produtividade prática. A relação de Mw/Mn do polímero de dieno conjugado na presente modalidade pode ser facilmente ajustada pelo controle da relação molar dos componentes de (a) a (c) contidos na composição catalisadora.

O teor de ligação 1,2-vinila do polímero de dieno conjugado da presente modalidade é preferivelmente 0,3 % em massa ou menos, mais preferivelmente de 0,1 a 0,3 % em massa, e particularmente preferível de 0,1 a 0,15 % em massa. Se o teor de ligação 1,2-vinila for mais do que 0,3 % em massa, as propriedades mecânicas tais como força de tração, alongamento de tensão, resistência ao desenvolvimento de fissura, e resistência a

abrasão de uma borracha vulcanizada obtida do polímero de dieno conjugado podem não ser suficientes.

A viscosidade Mooney (ML_{1+4} (100 °C)) do polímero de dieno conjugado da presente modalidade é preferivelmente de 10 a 100, e mais preferivelmente de 20 a 50. Se a viscosidade Mooney (ML_{1+4} (100 °C)) estiver abaixo de 10, as propriedades mecânicas tais como força de tração, alongamento de tensão, resistência ao desenvolvimento de fissura, e resistência a abrasão de uma borracha vulcanizada obtida do polímero de dieno conjugado podem não ser suficientes. Se a viscosidade Mooney (ML_{1+4} (100 °C)) for mais do que 100, a capacidade de processamento durante uma operação de mistura diminui e as propriedades mecânicas do pneu vulcanizado resultante tendem a ser fracas.

3. Composição de borracha

Uma modalidade da composição de borracha da presente invenção compreende o componente de borracha (A) que contém o polímero de dieno conjugado mencionado acima. Os detalhes são descritos abaixo.
(Componente de Borracha (A))

O componente de borracha (A) contido na composição de borracha da presente modalidade contém o polímero de dieno conjugado mencionado acima. O teor do polímero de dieno conjugado no componente de borracha (A) é preferivelmente 20 % em massa ou mais, mais preferivelmente 30 % em massa ou mais, e particularmente preferível 40 % em massa ou mais. Se o teor do polímero de dieno conjugado no componente de borracha (A) estiver abaixo de 20 % em massa, as propriedades mecânicas tais como força de tração, alongamento de tensão, resistência ao desenvolvimento de fissura, e resistência a abrasão de uma borracha vulcanizada obtida do polímero de dieno conjugado tendem a se tornar insuficientes.

O componente de borracha (A) pode conter apenas um tipo do polímero de dieno conjugado ou pode conter dois ou mais tipos do polímero de dieno conjugado. O componente de borracha (A) pode conter componentes de borracha diferentes do polímero de dieno conjugado. Como exemplos de tais outros componentes de borracha, borracha natural, borracha de iso-

preno sintética, borracha de butadieno, borracha de estireno-butadieno, borracha de copolímero etileno- α -olefina, borracha de copolímero de etileno- α -olefina-dieno, borracha de copolímero de acrilonitrila-butadieno, borracha de cloropreno, e borracha de butileno halogenado, e misturas destas borrachas podem ser fornecidas. Uma parte de tais outros componentes de borracha pode ser polifuncionalizada para ter, por exemplo, uma estrutura ramificada mediante o tratamento com um modificador tal como tetracloreto de estanho ou tetracloreto de silício.

(Sílica, negro-de-fumo (B))

10 A composição de borracha da presente modalidade contém (B) sílica e/ou negro-de-fumo. Como exemplos específicos de sílica, sílica úmida (ácido silício hidratado), sílica seca (anidrido de ácido silícico), silicato de cálcio, e silicato de alumínio, podem ser fornecidos. Entre estes, a sílica úmida será preferível devido ao efeito de melhorar a resistência de fratura e o efeito mais extraordinário de manter tanto a excelente característica de aderência em umidade quanto a excelente resistência baixa rodante. Estas sílicas podem ser usadas individualmente ou em combinação de duas ou mais.

SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF e SAF podem ser fornecidos como exemplos específicos do negro-de-fumo. O negro-de-fumo tendo adsorção de iodo (IA) de 60 mg/g ou mais e absorção de óleo de dibutil ftalato (DBP) de 80 ml/100 g ou mais é preferível. O efeito de melhora do desempenho de aderência e resistência de fratura é aumentado mediante o uso do negro-de-fumo. Os HAF, ISAF e SAF que excedem em resistência ao desgaste são particularmente preferíveis. Estes negros de fumo podem ser usados ou individualmente ou em combinação de dois ou mais.

Na composição de borracha da presente modalidade, sílica e/ou negro-de-fumo (B) são usados em uma quantidade de preferivelmente 20 a 120 partes em massa per 100 partes em massa do componente de borracha (A), e mais preferivelmente de 25 a 100 partes em massa a partir do ponto de vista de reforço e melhora do efeito de muitas outras propriedades associadas com o reforço. Se a quantidade de sílica e/ou negro-de-fumo (B) for pequena, o efeito de melhora de resistência a fratura e outros mais tende a

ser insuficiente. Se a quantidade da sílica e/ou negro-de-fumo (B)m for grande, por outro lado, a capacidade de processamento da composição de borracha tende a diminuir.

Quando a sílica for adicionada na composição de borracha da presente modalidade como uma carga para reforço, é preferível misturar um agente de acoplamento de silano de modo a ainda aumentar o efeito de reforço. Como exemplos do agente de acoplamento de silano, bis(3-trietoxissililpropil)tetrassulfeto, bis(3-trietoxissililpropil)trissulfeto, bis(3-trietoxissililpropil)dissulfeto, bis(2-trietoxissililetil)tetrassulfeto, bis(3-trimetoxissililpropil)tetrassulfeto, bis(2-trimetoxissililetil)tetrassulfeto, 3-mercaptopropiltrimetoxissilano, 3-mercaptopropiltriethoxissilano, 2-mercptoetiltrimetoxissilano, 2-mercptoetiltriethoxissilano, tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoíla, tetrassulfeto de 3-trietoxissililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoíla, tetrassulfeto de 2-trietoxissililetil-N,N-dimetiltiocarbamoíla, tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropilbenzotiazolila, tetrassulfeto de 3-trietoxissililpropilbenzolila, monossulfeto de 3-trietoxissililpropilmetacrilato, monossulfeto de 3-trimetoxissililpropilmetacrilato, bis(3-dietoximetilsililpropil)tetrassulfeto, 3-mercaptopropildimetoximetilsilano, tetrassulfeto de dimetoximetilsililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoíla e tetrassulfeto de dimetoximetilsililpropilbenzotiazolila podem ser fornecidos. Entre estes, bis(3-trietoxissililpropil)polissulfeto e tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropilbenzotiazila são adequados a partir do ponto de vista do efeito de melhora do reforço de propriedades e outros mais. Estes agentes de acoplamento de silano podem ser usados individualmente ou em combinação com dois ou mais.

Embora a quantidade do agente de acoplamento de silano adicionada difere de acordo com o tipo do agente de acoplamento de silano usado, uma quantidade de 1 a 20 % em massa per 100 % em massa da sílica é preferível, com uma quantidade mais preferível sendo de 3 a 15 % em massa. Se a quantidade estiver abaixo de 1 % em massa, fica às vezes difícil para o agente de acoplamento apresentar seu efeito. Se a quantidade for mais do que 20 % em massa, por outro lado, o componente de borracha

tende a se tornar gel.

Vários produtos químicos, aditivos, e outros mais que são comumente usados na indústria de borracha pode ser opcionalmente adicionados na composição de borracha da presente modalidade na medida em que o objetivo da presente invenção não for prejudicado. Um agente de vulcanização, um acelerador da vulcanização, óleo de processo, um preventivo do envelhecimento, um agente antiabrasador, óxido de zinco, ácido esteárico, e outros mais podem ser fornecidos como produtos químicos, aditivos, e outros mais que podem ser adicionados na composição de borracha da presente modalidade.

A composição de borracha da presente invenção pode ser produzida mediante mistura usando um misturador tipo aberto tal como um rolo ou um misturador tipo fechado tal como um misturador Banbury. A composição de borracha é aplicável em várias mercadorias de borracha mediante a vulcanização após a moldagem. A composição de borracha da presente modalidade é adequada para uso nas aplicações de pneu tais como a banda de rodagem do pneu, banda de rodagem inferior, carcaça, paredes laterais e talões, e outros artigos industriais tais como um isolador de vibração da borracha, um material pára-lama, uma faixa, uma mangueira, e outros mais. A composição de borracha da presente modalidade é particularmente adequada usada como uma borracha da banda de rodagem do pneu.

EXEMPLOS

A presente invenção é descrita abaixo com detalhes por meio de exemplos. Observar que a presente invenção não é limitada aos exemplos que seguem. Nos exemplos, "parte(s)" significa(m) "parte(s) em peso" e "%" significa "% em peso" a não ser que de outra maneira indicada. O que segue são métodos para medir os valores de várias propriedades e características de avaliação.

Viscosidade Mooney (ML_{1+4} , 100 °C): medida sob as condições de um tempo de pré-aquecimento de 1 minuto e um tempo de medição de 4 minutos em uma temperatura de 100°C.

Distribuição do peso molecular (M_w/M_n): medida usando o cro-

matógrafo de permeação de gel ("HLC-8120GPC" fabricado pela Tosoh Corp.) e um refractômetro como um detector sob as condições que seguem.

Coluna: "GMHHXL" fabricada pela Tosoh Corp.

Fase móvel: tetraidrofurano.

5 Teor de ligação cis-1,4 (%), teor de ligação 1,2-vinila (%): análise ^1H -RMN foi conduzida para medir as intensidades de sinal em 5,30 a 5,50 ppm (ligação 1,4) e em 4,80 a 5,01 ppm (ligação 1,2). A relação de ligação 1,4 par ligação 1,2 no polímero foi calculada a partir dos resultados. Além disso, a análise de ^{13}C -RMN foi conduzida para medir as intensidades de
10 sinal em 27,5 ppm (ligação cis-1,4) e em 32,8 ppm (ligação trans-1,4). A relação de ligação cis-1,4 para ligação trans-1,4 no polímero foi calculada a partir dos resultados. O teor de ligação cis-1,4 (%) e o teor de ligação 1,2-vinila (%) foram calculados destas relações.

Força de tração (T_B (MPa)), 300 % módulo (M_{300} (MPa)): a força
15 de tração (T_B (MPa)) e 300 % módulo (M_{300} (MPa)) foram medidos de acordo com JIS K6301.

Resistência ao desenvolvimento de fissura: Uma fissura de 0,5 mm foi formada no centro de um espécime de teste no. 3 especificado em JIS K6251-1993. Uma tensão de 100 % foi repetidamente aplicada em tem-
20 peratura ambiente para determinar o número de vezes da aplicação de tensão em que o espécime de teste foi partido. Os resultados foram convertidos em índices tomando-se o número determinado de vezes obtido para a borracha vulcanizada do Exemplo Comparativo 3 como 100. Quanto maior o índice, tanto melhor a resistência ao desenvolvimento de fissuras.

25 Resistência ao desgaste: Uma quantidade de desgaste (g) foi medida usando um abrasivo tipo Lambourn (fabricado pela Shimada Giken Co., Ltd.) em uma relação de deslizamento de 60 % em temperatura ambiente de acordo com JIS K6246. Os resultados foram convertidos em índices tomando-se a quantidade determinada de desgaste obtida para a borra-
30 cha vulcanizada do Exemplo Comparativo 3 como 100. Quanto maior o índice, tanto melhor a resistência ao desgaste.

Exemplo 1

Uma autoclave de 5 L da qual a atmosfera interna foi substituída por nitrogênio foi carregada com 2,4 kg de cicloexano e 300 g de 1,3-butadieno. A autoclave foi ainda carregada com uma composição catalisadora (átomo de iodo/composto contendo elemento de terras-raras (relação molar) = 2,0) obtida pela reação de uma solução de cicloexano de versatato de neodímio ($\text{Nd}(\text{ver})_3$) (0,18 mmol), uma solução de tolueno de metil alumoxano (MAO) (1,8 mmol), diisobutilalumínio hidrogenado (AlBu_2H) (5,3 mmols), e uma solução de tolueno de iodeto de trimetilsilila (Me_3SiI) (0,36 mmol) com 1,3-butadieno em uma quantidade de 5 vezes os moles de neodímio e amadurecimento em 50°C durante 30 minutos, para realizar uma reação de polimerização de 1,3-butadieno em 30°C durante 2 horas. Depois, uma solução de metanol contendo 2,4-di-terc-butil-p-cresol (1,5 g) foi adicionada para finalizar a reação de polimerização. O solvente foi removido pela extração de vapor e o resíduo foi secado em um rolo a 110°C para obter 295 g de polímero. A viscosidade Mooney (ML_{1+4} , 100 °C) do polímero resultante foi 32, a distribuição de peso molecular (M_w/M_n) foi 1,7, o teor de ligação cis-1,4 foi 99,5 % em massa, e o teor de ligação 1,2-vinila foi 0,17 % em massa.

100 partes do polímero obtido, 50 partes de negro-de-fumo HAF, 3 partes de óxido de zinco, 2 partes de ácido esteárico, 1 parte de um preventivo de envelhecimento (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 0,8 parte de acelerador da vulcanização (N-cicloexil-2-benzotiazilsulfenoamida), e 1,5 parte de enxofre foram misturados em um *Plastmill*. A mistura amassada foi vulcanizada por pressão em 145°C para obter uma borracha vulcanizada. A borracha vulcanizada resultante tinha força de tração (T_B) de 21,2 MPa, 300 % módulo (M_{300}) de 9,6 MPa, resistência ao desenvolvimento de fissuras (índice) de 181, e resistência ao desgaste (índice) de 138.

(Exemplos de 2 a 8 e Exemplos Comparativos 1 e 2)

Os polímeros foram obtidos da mesma maneira como no Exemplo 1 exceto com relação ao uso de componentes para as composições catalisadoras e às condições de polimerização (temperatura e tempo) mostradas na Tabela 1. Os rendimentos dos polímeros obtidos são mostrados na

Tabela 1. Os valores para várias propriedades dos polímeros obtidos são mostrados na Tabela 3. As borrachas vulcanizadas foram obtidas usando os polímeros de acordo com as composições mostradas na Tabela 2 mediante a mistura e vulcanização por pressão. Os valores para várias propriedades das borrachas vulcanizadas são mostrados na Tabela 3.

Exemplo Comparativo 3

A borracha de polibutadieno ("BR01" fabricada pela JSR Corp.) foi usada como um polímero do Exemplo Comparativo 3. Os valores para as várias propriedades do polímero são mostrados na Tabela 3. A borracha vulcanizada foi obtida usando o polímero de acordo com a composição mostrada na Tabela 2 mediante a mistura e vulcanização por pressão. Os valores para as várias propriedades das borrachas vulcanizadas são mostrados na Tabela 3.

TABELA 2

Composição	Parte
Polímero	100
Negro-de-fumo HAF	50
Óxido de zinco	3
Ácido esteárico	2
Preventivo do envelhecimento ^{*1}	1
Acelerador da vulcanização ^{*2}	0,07
Enxofre	1,5

*1: N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina

*2: N-cicloexil-2-benzotiazil sulfenoamida

TABELA 3

	Propriedades do polímero				Propriedades da borracha vulcanizada			
	Viscosidade Mooney (ML ₁₊₄ (100°C))	Distribuição do peso molecular (Mw/Mn)	Teor de ligação 1,2-vinila (%)	Teor de ligação 1,2-vinila (%)	T _B (MPa)	M ₃₀₀ (MPa)	Resistência ao desenvolvimento de fissuras (índice)	Resistência ao desgaste (índice)
Example	1	1,7	99,5	0,17	21,2	9,6	181	138
	2	1,5	99,1	0,25	20,4	9,1	174	131
	3	1,9	99,7	0,11	21,5	9,9	195	146
	4	1,9	99,2	0,22	20,3	9,0	172	129
	5	1,8	98,8	0,24	20,4	9,1	173	130
	6	1,8	99,4	0,18	21,1	9,6	180	136
	7	2,0	98,8	0,33	19,7	8,7	164	124
	8	2,0	98,7	0,34	19,8	8,8	164	123
Exemplo comparativo	1	3,7	98,2	0,35	19,3	8,3	153	109
	2	2,8	96,8	0,87	18,9	8,1	143	112
	3	4,8	94,5	2,52	16,3	7,5	100	100

Como mostrado na Tabela 3, fica claro que os polímeros de dieno conjugados dos Exemplos de 1 a 8 possuem uma distribuição de peso molecular limitada, um teor de ligação cis-1,4 elevado, e um teor de ligação 1,2-vinila baixo quando comparado com os copolímeros de dieno conjugados dos Exemplos Comparativos de 1 a 3. Fica também claro que a borracha vulcanizada produzida a partir dos copolímeros de dieno conjugados dos Exemplos de 1 a 8 possui excelentes propriedades mecânicas tais como força de tração e módulo, resistência ao desenvolvimento de fissuras e resistência ao desgaste.

Em particular, foi confirmado que devido à inclusão do composto de iodeto de metal apresentado pela fórmula geral $R^4_nXI_m$ (c1) ou pelo composto de iodidrocarboneto (c2) apresentado pela fórmula geral R^5I como o componente (c), os copolímeros de dieno conjugados dos Exemplos de 1 a 6 apresentaram um teor de ligação 1,2-vinila de 0,3 % em massa ou menos e excelentes propriedades mecânicas tais como força de tração e módulo, excelente resistência ao desenvolvimento de fissuras, e excelente resistência ao desgaste.

(Exemplos de 9 a 11 e Exemplos Comparativos 4 e 5)

As borrachas vulcanizadas foram obtidas cada uma usando o polímero do Exemplo 1, 2 ou 6, ou Exemplo Comparativo 1 ou 3 de acordo com as composições mostradas na Tabela 4 mediante mistura e vulcanização por pressão. Os valores de várias propriedades das borrachas vulcanizadas são mostrados na Tabela 5.

TABELA 4

Composição	Parte
Polímero	40
borracha natural	60
Negro-de-fumo HAF	50
Óxido de zinco	3
Ácido esteárico	2
Preventivo do envelhecimento ^{*1}	1
Acelerador da vulcanização ^{*2}	0,8
Enxofre	1,5

*1: N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina

*2: N-cicloexil-2-benzotiazil sulfenoamida

TABELA 5

	Polímero	Propriedades da borracha vulcanizada			
		T _B (MPa)	M ₃₀₀ (Mpa)	Resistência ao desenvolvimento de fissuras (índice) (index)	Resistência ao desgaste (índice)
Exemplo 9	Exemplo 1	24,9	13,7	151	128
Exemplo 10	Exemplo 2	25,4	13,3	141	122
Exemplo 11	Exemplo 6	24,9	13,6	152	126
Exemplo comparativo 4	Exemplo comparativo 1	23,9	12,8	121	114
Exemplo comparativo 5	Exemplo comparativo 3	23,4	12,2	100	100

- 5 Como mostrado na Tabela 5, fica claro que as borrachas vulcanizadas das composições contendo copolímeros de dieno conjugados dos Exemplos de 9 a 11, cada um misturado com uma borracha natural, possuem excelentes propriedades mecânicas tais como força de tração e módulo, resistência ao desenvolvimento de fissuras e resistência ao desgaste quando comparadas com as borrachas vulcanizadas produzidas a partir das
- 10 composições contendo os copolímeros de dieno conjugados do Exemplo Comparativo 4 ou 5.

APLICABILIDADE INDUSTRIAL

- 15 A composição de borracha contendo o polímero de dieno conjugado da presente invenção pode ser adequadamente usada para aplicações de pneu tais como banda de rodagem de pneu, banda de rodagem inferior, carcaças, paredes laterais e talões, assim como outros produtos industriais tais como uma borracha à prova de vibração, suportes de pára-lama, faixas, e mangueiras. A composição de borracha é particularmente preferível como uma borracha da banda de rodagem do pneu.

REIVINDICAÇÕES

1. Processo para a produção de um polímero dieno conjugado que compreende uma etapa de polimerização em que um polímero dieno conjugado tendo um teor de ligação de cis-1,4 de 98,5 % em massa ou mais
5 e uma relação (M_w/M_n) do peso molecular médio ponderado (M_w) para o peso molecular médio numérico (M_n) medida por cromatografia de penetração de gel de 2,5 ou menos é obtida mediante a realização de uma reação de polimerização nos compostos de dieno conjugados usando uma composição catalisadora contendo os seguintes componentes de (a) a (c):
10 componente (a) um composto contendo elemento de terras-raras que compreende pelo menos um elemento de terras-raras de um número atômico de 57 a 71 na tabela periódica, ou um produto de reação do composto contendo elemento de terras-raras com uma base de Lewis
componente (b) um aluminoxano e/ou um composto de organoalumínio apresentado por uma fórmula geral $AlR^1R^2R^3$, em que R^1 e R^2 individualmente
15 representam um mesmo ou diferente grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio, e R^3 representa um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 10 átomos de carbono que é o mesmo como ou diferente de R^1 e R^2 , e
20 componente (c) um composto contendo iodo que compreende pelo menos um átomo de iodo na estrutura molecular.
2. Processo para a produção de um polímero dieno conjugado de acordo com a reivindicação 1, em que o teor de 1,2-vinila do polímero dieno conjugado obtido é 0,3 % em massa ou menor.
- 25 3. Processo para a produção de um polímero dieno conjugado de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que a reação de polimerização é realizada em uma temperatura de 10°C ou mais elevada.
4. Processo para a produção de um polímero dieno conjugado de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 3 em que a relação
30 molar do átomo de iodo contido no componente (c) para o componente (a), (átomo de iodo)/(componente (a)), é de 0,5 a 3.
5. Processo para a produção de um polímero dieno conjugado

de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 4, em que o componente (c) é (c1) um iodeto de metal apresentado por uma fórmula geral $R^4_nXI_m$ (em que R^4 é um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio, X é um átomo de metal, n é um número
5 inteiro de 0 a 3, e m é um número inteiro de 0 a 4) ou (c2) um composto de iodohidrocarboneto apresentado por uma fórmula geral R^5I (em que R^5 é um grupo de hidrocarboneto tendo de 1 a 20 átomos de carbono).

6. Polímero dieno conjugado produzido pelo processo para a produção de um polímero dieno conjugado como definido em qualquer uma
10 das reivindicações de 1 a 5.

7. Composição de borracha que compreende um componente de borracha (A) que contém o polímero dieno conjugado como definido na reivindicação 6.

8. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 7, compreendendo o componente de borracha (A) e sílica e/ou negro-de-fumo (B).
15

9. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 8, em que o componente de borracha (A) contém o polímero dieno conjugado em uma quantidade de 20 % em massa ou mais, e a composição de borracha contém sílica e/ou negro-de-fumo do componente (B) em uma quantidade de
20 20 a 120 partes em massa per 100 partes em massa do componente de borracha (A).

RESUMO

Patente de Invenção: "PROCESSO PARA A PRODUÇÃO DE POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO POLÍMERO DE DIENO CONJUGADO E UMA COMPOSIÇÃO DE BORRACHA".

- 5 É fornecido um processo simples e de forma econômica para a produção de um polímero dieno conjugado com uma distribuição de peso molecular limitada e um teor de ligação cis elevado em um custo baixo. O processo compreende uma etapa de polimerização, em que um polímero dieno conjugado tendo teor de ligação cis-1,4 de 98,5 % em massa ou mais
- 10 e uma relação (M_w/M_n) do peso molecular médio ponderado (M_w) para o peso molecular médio numérico (M_n) medida pela cromatografia de penetração de gel de 2,5 ou menos é obtida mediante a realização de uma reação de polimerização nos compostos de dieno conjugados usando uma composição catalisadora compreendendo um composto contendo elemento de ter-
- 15 ras-raras ou um produto de reação do composto contendo elemento de terras-raras com uma base de Lewis, um aluminóxano e/ou composto de organoalumínio e um composto contendo iodo.