

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

(21) **PI0609075-3 A2**



(22) Data de Depósito: 17/04/2006
(43) Data da Publicação: 17/02/2010
(RPI 2041)

(51) *Int.Cl.:*
C08C 19/00 (2010.01)
C08F 4/54 (2010.01)

(54) Título: **COPOLÍMERO DE DIENO CONJUGADO MODIFICADO, COMPOSIÇÕES DE BORRACHA E PNEUS**

(30) Prioridade Unionista: 15/04/2005 JP 2005-118790,
19/04/2005 JP 2005-121184

(73) Titular(es): BRIDGESTONE CORPORATION

(72) Inventor(es): Eiju Suzuki, Junko Kurazumi, Yoichi Ozawa

(74) Procurador(es): Montauray Pimenta, Machado &
Lioce S/C Ltda

(86) Pedido Internacional: PCT JP2006308086 de 17/04/2006

(87) Publicação Internacional: WO 2006/112450 de 26/10/2006

(57) Resumo: COPOLÍMERO DE DIENO CONJUGADO MODIFICADO, COMPOSIÇÕES DE BORRACHA E PNEUS. A presente invenção provê um polímero de dieno conjugado modificado que é preparado por polimerização de um composto de dieno conjugado utilizando um catalisador contendo um composto de elemento de terra rara de lantanóide em um solvente orgânico e, então, modificando o polímero resultante tendo um sítio de metal orgânico ativo com um modificador, onde a eficiência de modificação não é menor do que 15% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (1) teor de ligação de cis-1,4 98,00 (%)... (1), ou a eficiência de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (TI) 94,00(%) teor de ligação de cis-1,4 $\geq$ 98,00 (%)... (II). A invenção provê ainda uma composição de borracha contendo o polímero de dieno conjugado modificado e fornece um pneu que apresenta baixo acúmulo de calor, características satisfatórias de falha e elevada resistência à abrasão, e um pneu composto da composição de borracha e apresentando essas características.

**COPOLÍMERO DE DIENO CONJUGADO MODIFICADO, COMPOSIÇÕES DE
BORRACHA E PNEUS**

Campo técnico

5 A presente invenção refere-se a um polímero de
dieno conjugado modificado, uma composição de borracha e um
pneu. Em particular, a presente invenção refere-se a um
polímero de dieno conjugado modificado que é eficazmente
modificado com um composto específico contendo um composto
de terra rara de lantanóide e interagindo com negro de
10 fumo, sílica e outras cargas inorgânicas e tem um elevado
teor de ligação de cis-1,4 e uma elevada taxa de
modificação terminal, uma composição de borracha que contém
o polímero de dieno conjugado modificado, pode fornecer
pneus que apresentam baixo acúmulo de calor e excelentes
15 características de falha e resistência à abrasão, e
apresenta elevada capacidade de trabalho de fábrica, e um
pneu compreendendo a composição de borracha e tendo as
características descritas acima.

Técnica antecedente

20 Nos últimos anos, solicitações para veículos
eficientes em termos de combustível têm sido mais fortes em
associação à regulação global de emissão de dióxido de
carbono em resposta a necessidades sociais de economia de
energia e interesse crescente em questões ambientais. A fim
25 de atender a essas solicitações, pneus que apresentam baixa
resistência a rolamento são necessários. Embora a
otimização da estrutura de pneu tenha sido estudada como um
meio que diminui a resistência a rolamento de pneus, o meio
mais típico é utilizar materiais que apresentam acúmulo
30 mais baixo de calor em composições de borracha.

Cis-1,4-polibutadieno elevado que é preparado por
polimerização utilizando um catalisador contendo um

elemento de terra rara de lantanóide é utilizado como um dos componentes de borracha na composição de borracha porque é um polímero linear genericamente tendo um pequeno número de estruturas ramificadas, tem um teor mais elevado cis do que polibutadienos cis elevados, convencionais, preparados por polimerização utilizando um catalisador contendo principalmente cobalto, níquel ou titânio, e apresenta resistência elevada à abrasão, resistência a acúmulo de calor e resistência à fadiga.

Além disso, estudos para aumentar o teor cis do polibutadieno têm sido continuamente realizados. Por exemplo, é sabido que a polimerização de butadieno utilizando um sistema catalisador composto de um complexo de metalloceno de um composto de gadolínio fornece um polímero dieno conjugado tendo um teor de ligação cis-1,4 significativamente elevado. Infelizmente, uma vez que esse polímero tendo um teor de ligação cis-1,4 tem uma distribuição de peso molecular significativamente limitada de 1,5 ou menos, composições de borracha contendo esse polímero apresentam características de amassamento e capacidade de trabalho deficientes, resultando em propriedades mecânicas insatisfatórias (por exemplo, referência ao documento 1 que não é patente).

Por outro lado, para formular composições de borracha tendo baixo acúmulo de calor, muitas técnicas foram desenvolvidas para aumentar a dispersão de cargas utilizadas em composições de borracha. Entre elas, o método mais típico em uma recente tendência é a modificação da extremidade ativa de polimerização de um polímero de dieno preparado por polimerização aniônica utilizando um composto de lítio orgânico com um grupo funcional que pode interagir com cargas.

Por exemplo, é revelada uma combinação de uso de negro de fumo como carga e modificação de extremidades ativas de polimerização utilizando um composto de estanho (por exemplo, referência ao Documento de patente 1) e uma
5 combinação de uso de negro de fumo e introdução de grupos amino nas extremidades ativas de polimerização (por exemplo, referência ao Documento de Patente 2).

Além disso, é sabido que polímeros vivos podem ser preparados por polimerização de coordenação utilizando
10 um catalisador que contém um composto de terra rara de lantanóide, e modificação dos polímeros resultantes com agentes de acoplamento específicos ou modificadores são investigados (por exemplo, referência aos Documentos de Patente 3 a 5).

Entretanto, extremidades vivas geradas utilizando catalisador contendo compostos de terra rara de lantanóide conhecidos têm baixa atividade, isto é, a eficiência de modificação terminal é várias dezenas de percentagem no máximo, embora as técnicas que obtêm uma eficiência de
15 modificação terminal menor do que 75% tenham sido reveladas recentemente (por exemplo, referência ao Documento de patente 6). Embora vários exemplos de polimerização com características vivas elevadas tenham sido relatados, nenhum exemplo obtém compatibilidade de um alto grau de
20 controle de micro-estrutura e uma elevada taxa de conversão. Essas técnicas podem obter os objetivos descritos acima até um certo ponto; entretanto, um aperfeiçoamento adicional é esperado para obter baixo consumo de combustível necessário no mercado.

30 [Documento de patente 1] Publicação de Pedido de patente examinada, japonesa, no. 5-87530

[Documento de patente 2] Publicação de Pedido de patente não examinada, japonesa, no. 62-207342

[Documento de patente 3] Publicação de Pedido de patente não examinada, japonesa, no.63-178102

[Documento de patente 4] Publicação de Pedido de patente não examinada, japonesa, no. 5-59103

5 [Documento de patente 5] Publicação de Pedido de patente não examinada, japonesa, no. 63-297403

[Documento de patente 6] WO 95/04090

[Documento 1 que não é patente] Macromol. Rapid Commun. 2003, vol. 24, pág. 179-184

10 **Revelação da invenção**

Um objetivo da presente invenção é fornecer um polímero de dieno conjugado, modificado, que é preparado pela modificação de um polímero terminalmente ativo preparado utilizando um catalisador que contém um composto de elemento de terra rara de lantanóide, tem um teor de ligação de cis-1,4 significativamente elevado e uma eficiência de modificação terminal de um valor específico ou maior, ou um polímero de dieno conjugado modificado tendo uma eficiência de modificação terminal significativamente elevada e uma faixa específica de teor de ligação de cis-1,4. Outro objetivo da invenção é fornecer uma composição de borracha que compreenda o polímero de dieno conjugado modificado, e possa fornecer um pneu apresentando baixo acúmulo de calor, excelentes características de falha e elevada resistência à abrasão, e um pneu compreendendo a composição de borracha e apresentando essas características.

15
20
25

Como resultado de estudo intenso para alcançar os objetivos, os inventores descobriram que uma composição de borracha compreendendo um polímero de dieno conjugado modificado preparado por modificação de um polímero de um modificador específico, o polímero sendo preparado por polimerização de um composto de dieno conjugado utilizando

30

um catalisador contendo um composto de metal de terra rara de lantanóide em um solvente orgânico e tendo um sítio de metal orgânico ativo, o polímero de dieno conjugado modificado tendo uma eficiência de modificação de um valor específico ou maior e um teor de cis-1,4 significativamente elevado na fração de dieno conjugado de um valor específico ou maior de acordo com um método de medição específico, ou tendo uma eficiência de modificação significativamente elevada de um valor específico ou maior, uma faixa específica de teor de cis-1,4 na fração de dieno conjugado de acordo com um método de medição específico, o polímero de dieno conjugado modificado interagindo altamente com negro de fumo e cargas inorgânicas e tendo uma distribuição de peso molecular específica, apresenta excelente capacidade de trabalho de fábrica e fornece um pneu apresentando baixo acúmulo de calor e excelentes características de falha e resistência à abrasão. A presente invenção foi concluída sob esse resultado.

A presente invenção provê os seguintes aspectos:

(1) Um polímero de dieno conjugado modificado que é preparado por polimerização de um composto de dieno conjugado utilizando um catalisador contendo um composto de elemento de terra rara de lantanóide em um solvente orgânico e então modificando o polímero resultante tendo um sítio de metal orgânico ativo com um modificador, onde a eficiência de modificação não é menor do que 15% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (I):

teor de ligação de cis-1,4 $\geq 98,00$ (%)...(I),
ou a eficiência de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno

conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação de cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (\text{II}).$$

(2) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (1), em que no polímero modificado preparado por modificação do polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo, a eficiência de modificação não é menor do que 40% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (I):

$$\text{teor de ligação de cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (\text{I}),$$

ou a taxa de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelha de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação de cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (\text{II}).$$

(3) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (1) ou Aspecto (2), em que no polímero modificado preparado por modificação do polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo, a eficiência de modificação não é menor do que 40% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz as relações (I) e (III):

$$\text{teor de ligação de cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (\text{I}),$$

$$\text{teor de ligação de vinila} \leq 0,75 \times (\text{teor de ligação de cis-1,4}) - 73,25 (\%) \dots (\text{III}),$$

ou a eficiência de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

94,00(%) ≤ teor de ligação de cis-1,4 < 98,00 (%)...(II).

(4) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (3), em que a microestrutura medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz as relações (I) e (IV):

teor de ligação de cis-1,4 ≥ 98,00 (%)...(I),

teor de ligação de vinila ≤ 0,35 ... (V).

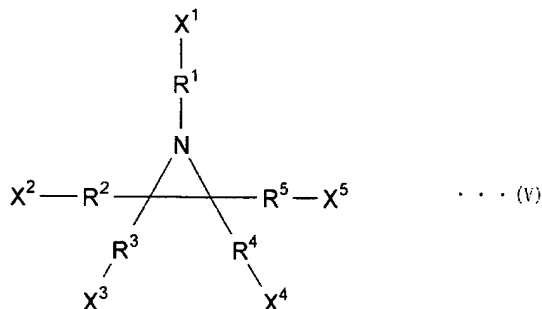
(5) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (4), em que o polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo é um polímero terminalmente ativo.

(6) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (5), em que o polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo é deixado reagir com um composto (modificador) tendo um grupo funcional capaz de substituição ou reação de adição com o sítio de metal orgânico ativo e não contendo um próton ativo que desativa o sítio de metal orgânico ativo, desse modo o grupo funcional é incorporado ou o peso molecular é aumentado por acoplamento.

(7) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (6), em que o modificador tem pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em um grupo azaciclopropano, grupos cetona, grupos carboxila, grupos tiocarboxila, carbonatos, anidridos carboxílicos, sais de metal de ácido carboxílico, haletos de ácido, grupos uréia, grupos tiouréia, grupos amido, grupos tioamido, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos haloisociano, grupos epóxi, grupos tioepóxi, grupos imino, e uma ligação M-Z (onde M é Sn, Si, Ge ou P, e Z é um átomo de halogênio) e não contém próton ativo nem sal de onium que desativa o sítio de metal orgânico ativo.

(8) O polímero de dieno conjugado, modificado, de acordo com o Aspecto (6) ou (7), onde o modificador é pelo menos um composto (a) representado pela fórmula geral (V):

[Fórmula química 1]



onde X^1 a X^5 representam individualmente um grupo funcional monovalente contendo pelo menos um selecionado do grupo que consiste em um átomo de hidrogênio ou halogênio, grupos carbonila, grupos tiocarbonila, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos epóxi, grupos tioepóxi, grupos halosilila, grupos hidrocarbiloxisilila e grupos sulfonylóxi, e não contendo próton ativo nem sal de onium; X^1 a X^5 podem ser iguais ou diferentes com a condição de que pelo menos um entre X^1 a X^5 não seja um átomo de hidrogênio; R^1 a R^5 representam independentemente uma única ligação ou um grupo de hidrocarboneto divalente tendo 1 a 18 átomos de carbono; e uma pluralidade de anéis de aziridina pode ser ligada através de qualquer um de X^1 a X^5 e R^1 a R^5 .

(9) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (8), em que o composto (a) não satisfaz simultaneamente X^1 = átomo de hidrogênio e R^1 = ligação única na fórmula geral (V).

(10) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (7), em que o modificador é pelo menos um selecionado dos compostos (b) a (h) a seguir:

composto (b): um composto de metal orgânico halogenado, composto de haleto de metal ou composto de metal orgânico representado por $R^6nM'Z_{4-n}$, $M'Z_4$, $M'Z_3$, $R^7nM'(-R^8-COOR^9)_{4-n}$ ou $R^7nM'(-R^8-COR^9)_{4-n}$ onde R^6 a R^8 podem ser iguais ou diferentes e são cada um grupo hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono; R^9 é um grupo hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono e opcionalmente contendo um grupo carbonila ou éster em uma cadeia lateral; M' é um átomo de estanho, silício, germânio ou fósforo; Z é um átomo de halogênio; e n é um número inteiro de 0 a 3;

composto (c): um composto de heterocumuleno contendo uma ligação $Y=C=Y'$ (onde Y é um átomo de carbono, oxigênio, nitrogênio ou enxofre; e Y' é um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre) na molécula;

composto (d): um composto heterotricíclico tendo uma ligação representada pela fórmula geral (VI):

[Fórmula química 2]

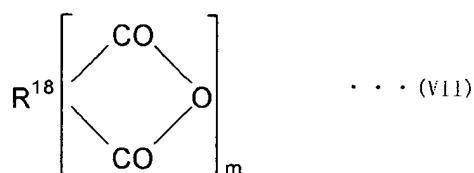


(onde Y' é um átomo de oxigênio ou enxofre) na molécula;

composto (e): um composto de haloisociano;

composto (f): um ácido carboxílico, haleto de ácido, éster, éster carbônico ou anidrido de ácido representado por $R^{10}-(COOH)_m$, $R^{11}(COZ)_m$, $R^{12}-(COO-R^{13})$, $R^{14}-OCOO-R^{15}$, $R^{16}-(COOCO-R^{17})_m$ ou fórmula geral (VII):

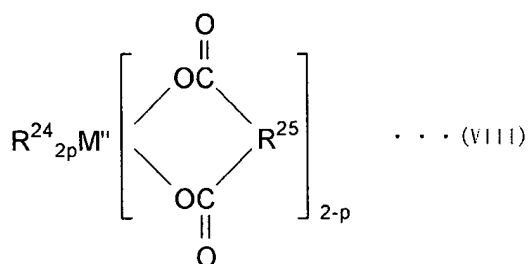
[Fórmula química 3]



onde R^{10} a R^{16} podem ser iguais ou diferentes e são individualmente um grupo de hidrocarboneto contendo 1 a 50 átomos de carbono; Z é um átomo de halogênio e m é um número inteiro de 1 a 5;

composto (g): um sal de metal de ácido carboxílico representado por $R^{19}_k M'' (OCOR^{20})_{4-k}$, $R^{21}_k M'' (OCO-R^{22}-COOR^{23})_{4-k}$ ou fórmula geral (VIII):

[Fórmula química 4]

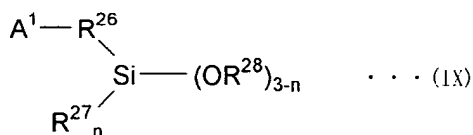


(onde R^{19} a R^{25} podem ser iguais ou diferentes e são cada um grupo hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono; M'' é um átomo de estanho, silício ou germânio; e k é um número inteiro de 0 a 3); e

composto (h): uma aminocetona N-substituída, uma aminotiocetona N-substituída, um aminoaldeído N-substituído, um aminotioaldeído N-substituído ou um composto tendo um $-C(=M)-N<$ ligação (M representa um átomo de oxigênio ou enxofre) na molécula.

(11) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (7), onde o modificador (i) é pelo menos um selecionado dos compostos de hidrocarbilo xissilano representados pela fórmula geral (IX):

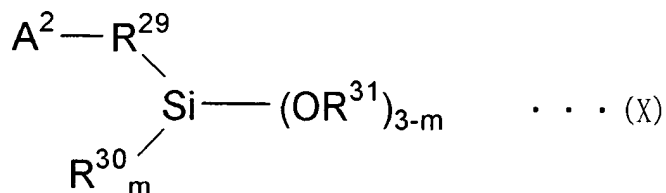
[Fórmula química 5]



onde A^1 é um grupo monovalente tendo pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em (tio)epóxis, (tio)isocianatos, (tio)cetonas, (tio)aldeídos, iminas, amidas, ésteres de isocianurato de triidrocarbila, ésteres (tio)carboxílicos, sais de metal alcalino ou sais de metal alcalino terroso de ésteres (tio)carboxílicos, anidridos carboxílicos, haletos carboxílicos e ésteres de carbonato de diidrocarbila; R^{26} é uma ligação única ou um grupo hidrocarboneto inativo divalente; R^{27} e R^{28} representam independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente tendo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente tendo 6 a 18 átomos de carbono; n é um número inteiro de 0 a 2; se uma pluralidade de OR^{28} 's estiverem presentes, OR^{28} 's podem ser iguais ou diferentes; e um próton ativo ou sal de onium não está contido na molécula e condensados parciais do mesmo.

(12) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (11), onde o modificador (i) compreende um composto de hidrocarbilo-xissilano representado pela fórmula geral (IX) e um composto de hidrocarbilo-xissilano representado pela fórmula geral (X):

[Fórmula química 6]



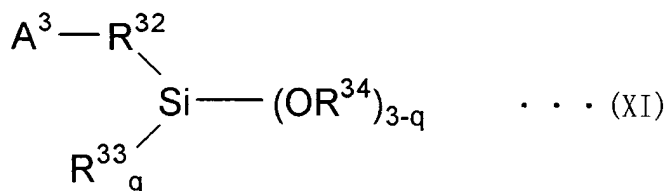
[onde A^2 é um grupo monovalente tendo pelo menos um grupo funcional selecionado de amins terciárias cíclicas, amins terciárias acíclicas, piridina, sulfetos, multisulfetos e nitrilas; R^{25} é uma ligação única ou um grupo hidrocarboneto inativo divalente; R^{30} e R^{31} representam independentemente um grupo de hidrocarboneto alifático

monovalente tendo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente tendo 6 a 18 átomos de carbono; m é um número inteiro de 0 a 2; se uma pluralidade de OR^{31} 's estiverem presentes, OR^{31} 's podem ser iguais ou
 5 diferentes; e um próton ativo ou sal de onium não está contido na molécula] e/ou condensado parcial do mesmo.

(13) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (11) ou (12), preparado pela adição de um promotor de condensação durante e/ou após a primeira
 10 reação de modificação com o composto de hidrocarbilo-xissilano do modificador (i).

(14) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (11) a (13), em que após a primeira modificação da extremidade ativa com o
 15 composto de hidrocarbilo-xissilano I representada pela fórmula geral (IX), o polímero de dieno é adicionalmente deixado reagir com outro composto de hidrocarbilo-xissilano II compreendendo pelo menos um selecionado de um composto de hidrocarbilo-xissilano representado pela fórmula geral
 20 (X) e/ou um condensado parcial do mesmo e um composto de hidrocarbilo-xissilano representado pela fórmula geral (XI):

[Fórmula química 7]



[onde A^3 é um grupo monovalente tendo pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em álcoois, tióis, aminas primárias e sais de onium das mesmas, aminas secundárias cíclicas e sais de onium das mesmas, aminas secundárias acíclicas e sais de onium das mesmas, sais de onium das aminas terciárias cíclicas, sais de onium das
 30

aminas terciárias acíclicas, um grupo tendo uma ligação Sn de alila ou benzila, sulfonila, sulfinila e nitrila; R^{32} é uma ligação única ou um grupo hidrocarboneto inativo divalente; R^{33} e R^{34} representam independentemente um grupo de hidrocarboneto alifático monovalente tendo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo de hidrocarboneto aromático monovalente tendo 6 a 18 átomos de carbono; q é um número inteiro de 0 a 2; e se uma pluralidade de OR^{34} 's estiverem presentes, OR^{34} 's podem ser iguais ou diferentes] e/ou um condensado parcial do mesmo na presença de um promotor de condensação.

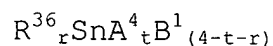
(15) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (14), onde o promotor de condensação compreende água e pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste em compostos de metal representados pelos seguintes itens (1) a (3):

(1) um carboxilato de estanho (II) tendo 3 a 30 átomos de carbono



[onde R^{35} 's são cada um grupo orgânico tendo 2 a 19 átomos de carbono e podem ser iguais ou diferentes],

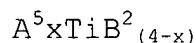
(2) um composto de estanho (IV) representado pela seguinte fórmula:



[onde r é um número inteiro de 1 a 3; t é um número inteiro de 1 ou 2; t+r é um número inteiro de 3 ou 4; R^{36} é um grupo hidrocarboneto alifático tendo 1 a 30 átomos de carbono, B^1 é um grupo hidroxila ou átomo de halogênio; A^4 é um grupo de silóxi que é tri-substituído no total por [1] um grupo carboxila tendo 2 a 30 átomos de carbono, [2] um grupo α,γ -dionila tendo 5 a 30 átomos de carbono, [3] um grupo hidrocarbiloxi tendo 3 a 30 átomos de carbono e [4] um grupo hidrocarbila tendo 1 a 20 carbonos

e/ou um grupo hidrocarbiloxi tendo 1 a 20 carbonos (pode ser igual ou diferente); se uma pluralidade de A^4 's estiverem presentes, A^4 's podem ser iguais ou diferentes],

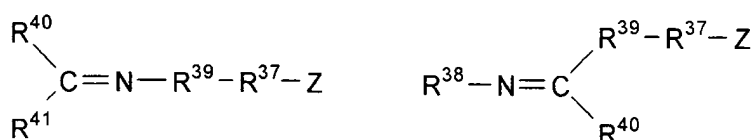
(3) um composto de titânio (IV) representado pela seguinte fórmula:



[onde x é um número inteiro de 2 ou 4; A^5 é [1] um grupo hidrocarbiloxi tendo 3 a 30 átomos de carbono, [2] um grupo silóxi que é tri-substituído no total por um grupo alquila tendo 1 a 30 átomos de carbono e/ou um grupo hidrocarbiloxi tendo 1 a 20 carbonos; se uma pluralidade de A^5 's estiver presente, A^5 's podem ser iguais ou diferentes; e B^2 é um grupo de α,γ -dionila tendo 5 a 30 átomos de carbono].

(16) O polímero de dieno, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (7), em que o modificador (j) é pelo menos um selecionado dos compostos representados pela fórmula geral (XII) ou (XIII):

[Fórmula química 8]



(XII)

(XIII)

onde Z é um substituinte para reagir ou interagir com uma carga orgânica ou inorgânica; R^{37} é uma ligação única ou um grupo orgânico divalente; R^{38} é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um grupo orgânico cíclico juntamente com R^{39} ou R^{40} ; R^{39} é uma ligação única, um grupo orgânico divalente ou um grupo orgânico trivalente que forma um grupo orgânico cíclico com R^{38} , R^{40} ou R^{41} ; R^{40} é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um grupo orgânico

cíclico juntamente com R^{38} , R^{39} ou R^{41} ; e R^{41} é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um grupo orgânico cíclico juntamente com R^{38} , R^{39} ou R^{40} , com a condição de que cada grupo ligado ao carbono imino é ligado através de um átomo de carbono e R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} e Z são substituintes que não realizam protonação de um polímero vivo.

(17) O polímero de dieno conjugado, modificado, de acordo com o Aspecto (16), em que Z é um grupo aminofenila N,N-dissubstituído, grupo imino ou grupo amino cíclico.

(18) O polímero de dieno conjugado, modificado, de acordo com o Aspecto (16) ou (17), em que o modificador (j) compreende dimetilaminobenzilideno etilamina ou dietilaminobenzilideno butilamina; dimetilaminobenzilideno anilina, dimetilaminobenzilideno n-butilanilina, dimetilaminobenzilideno dodecilanilina, dimetilaminobenzilideno metoxianilina, dimetilaminobenzilideno dimetilaminoanilina, bis(dimetilaminofenila)metilideno butilamina, bis(dimetilaminofenila)metilideno n-octilamina, bis(dietilaminofenila)metilideno butilamina, bis(dietilaminofenila)metilideno n-octilamina, benzilideno dimetilaminoanilina, metoxibenzilideno dimetilaminoanilina, 1-metil-4-penteno-2-ilametilideno dimetilanilina, 1,3-dimetilbutilideno dimetil-anilina ou uma mistura dos mesmos; ou fenileno bis(dimetilaminobenzilidenoamina); benzilideno (1-hexametilenoimino)anilina, benzilideno (1-pirrolidino)anilina, dimetilaminobenzilideno (1-hexametilenoimino)anilina, dimetilaminobenzilideno (1-pirrolidino)anilina, (1-hexametilenoimino)benzilideno anilina, (1-pirrolidino)benzilideno anilina, benzilideno ((4-n-butil-1-piperazino)metila)anilina, benzilideno ((3-(1-metila)pirrolidino)metila)anilina, ((4-n-butila-1-piperazino)metila)benzilideno

anilina, ((3-(1-metila)pirrolidino)metila)benzilideno anilina ou uma mistura dos mesmos.

(19) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer um dos aspectos (1) a (18), preparado pela polimerização de um monômero compreendendo um dieno conjugado a uma temperatura de 25 °C na presença de um sistema catalisador compreendendo:

componente (A): um composto de elemento de terra rara de lantanóide de número atômico 57 a 71 na tabela periódica ou um produto de reação do mesmo com uma base de Lewis,

componente (b): um composto de alumínio orgânico representado por $AlR^{42}R^{43}R^{44}$, onde R^{42} e R^{43} podem ser iguais ou diferentes, e são individualmente um grupo hidrocarboneto tendo 1 a 10 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio; R^{44} é um grupo de hidrocarboneto tendo 1 a 10 átomos de carbono; e R^{42} pode ser igual ou diferente de R^{43} ou R^{44} , e

componente (C): pelo menos um de um ácido de Lewis, um complexo de um haleto de metal com uma base de Lewis e um composto orgânico contendo halogênio ativo.

(20) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (19), onde o composto de elemento de terra rara de lantanóide no componente (A) é um sal de neodímio solúvel em um solvente de hidrocarboneto.

(21) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (20), em que o composto de elemento de terra rara de lantanóide no componente (A) é um sal de carboxilato ramificado de neodímio ou um produto de reação do sal com uma base de Lewis.

(22) O polímero de dieno conjugado, modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (19) a (21), em que

o sistema catalisador compreende adicionalmente aluminoxano como o componente (D).

(23) O polímero de dieno conjugado, modificado, de acordo com o Aspecto (22), em que o sistema catalisador é preliminarmente preparado na presença dos componentes (A), (B), (C) e (D), e o dieno conjugado.

(24) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (23), em que a razão (M_w/M_n) do peso molecular médio ponderal (M_w) para o peso molecular médio numérico (M_n) está na faixa de 1,6 para 3,5.

(25) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (24), compreendendo 80 a 100 por cento de massa de unidade de monômero 1,3-butadieno e 20 a 0 por cento de massa de outra unidade de monômero copolimerizável com 1,3-butadieno.

(26) O polímero de dieno conjugado, modificado, de acordo com o Aspecto (25), consistindo na unidade de monômero 1-3-butadieno.

(27) O polímero de dieno conjugado, modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (26), em que o peso molecular médio numérico (M_n) está na faixa de 100.000 a 500.000.

(28) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (27), em que o peso molecular médio numérico (M_n) está na faixa de 150.000 a 300.000.

(29) Uma composição de borracha compreendendo o polímero de dieno conjugado, modificado, de acordo com qualquer um dos Aspectos (1) a (28) em uma quantidade de pelo menos 10 por cento de massa do componente de borracha total.

(30) A composição de borracha, de acordo com o Aspecto (29), compreendendo adicionalmente uma carga em uma

quantidade de pelo menos 10 partes por massa com base em 100 partes por massa do componente de borracha.

(31) A composição de borracha de acordo com o Aspecto (29) ou (30), sendo reticulável com enxofre.

(32) Um pneu compreendendo a composição de borracha, de acordo com qualquer um dos Aspectos (29) a (31).

Breve descrição do desenho

A figura 1 é um gráfico de uma curva de calibragem para determinar a eficiência de modificação terminal em uma modalidade de acordo com a presente invenção.

Melhor modo para realizar a invenção

O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a presente invenção, é preparado por modificação de um polímero tendo um sítio de metal orgânico ativo com um modificador. O polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo é preparado por polimerização de um monômero de dieno conjugado em um solvente orgânico utilizando um catalisador contendo um composto de elemento de terra rara de lantanóide, mais especificamente, um catalisador contendo um composto de terra rara específica, um composto de alumínio orgânico e um composto halogenado, em um ambiente de baixa temperatura. Nesse polímero modificado, a taxa de modificação terminal não deve ser menor do que 15%, e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado determinada por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier deve atender a seguinte relação (I):

$$\text{Teor de ligação cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I)$$

A taxa de modificação terminal do polímero de dieno conjugado modificado, da presente invenção, que é na base do número molar dos grupos modificados interativos com

negro de fumo, sílica e outras cargas inorgânicas para o número molar das moléculas de polímero, não é menor do que 15%, preferivelmente não menor do que 40%, e mais preferivelmente não menor do que 80%. A medição da taxa de modificação terminal será descrita abaixo.

O teor de ligação cis-1,4 representado pela relação (I) do polímero não é menor do que 98,0%, e preferivelmente não menor do que 99%.

Preferivelmente, o polímero de dieno conjugado modificado satisfaz simultaneamente a relação (I) e a seguinte relação (III) sobre o teor de ligação de vinila:

$$\text{Teor de ligação de vinila} \leq 0,75 \times (\text{teor de ligação cis-1,4}) - 73,25 (\%) \quad (\text{III})$$

Mais preferivelmente, o polímero satisfaz simultaneamente a seguinte relação (IV) sobre o teor de ligação de vinila:

$$\text{Teor de ligação de vinila} \leq 0,35 \dots \quad (\text{IV})$$

O polímero de dieno conjugado tendo um teor de ligação de vinila que excede 1,7% apresenta cristalinidade de alongamento baixa, e contribui menos para o aperfeiçoamento em resistência à abrasão, resistência à rachadura e resistência a ozônio de composições de borracha. Acredita-se que segmentos de vinila, os quais são mais volumosos do que segmentos trans, perturbem mais significativamente a estrutura de cristal por segmento.

O polímero de dieno conjugado modificado da invenção tendo uma taxa de modificação não menor do que 15%, um teor elevado de ligação cis-1,4 e um baixo teor de ligação de vinila e apresentando cristalinidade de alongamento significativamente elevada fornece uma composição de borracha e um pneu que apresentam baixo acúmulo de calor, baixas características de falha, elevada resistência à rachadura e elevada resistência à abrasão.

Alternativamente, a taxa de modificação terminal do polímero de dieno conjugado modificado da invenção não deve ser menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado determinada por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier deve satisfazer a seguinte relação (II):

$$94,00 (\%) \leq \text{teor de ligação cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II)$$

O polímero de dieno conjugado modificado da invenção tendo uma taxa de modificação não inferior a 75% e preferivelmente não inferior a 90%, e um teor de ligação cis-1,4 compreendido na faixa da relação (II) também fornece uma composição de borracha e um pneu que apresentam baixas características de falha, elevada resistência à abrasão e particularmente baixo acúmulo de calor.

O teor de ligação cis-1,4 e o teor de ligação de vinila que especificam o polímero de dieno conjugado da presente invenção são determinados por espectroscopia FT-IR.

O espectro de transmitância FT-IR da solução de polímero de dieno conjugado em dissulfeto de carbono (5 mg/mL) é medido com uma célula em branco de dissulfeto de carbono. O teor de ligação cis-1,4, o teor trans-1,4 e o teor de ligação de vinila são determinados a partir das seguintes relações (XV), (XVI), e (XVII):

$$(\text{teor de ligação cis-1,4}) = e/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XV)$$

$$(\text{teor de ligação trans-1,4}) = f/(e+f+g) \times 100 (\%) (XVI)$$

$$(\text{teor de ligação de vinila}) = g/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots$$

$$(XVII)$$

onde a é um máximo próximo a 1130 cm^{-1} , b é um mínimo próximo a 967 cm^{-1} , c é um mínimo próximo a 911 cm^{-1} , e d é um mínimo próximo a 736 cm^{-1} , no espectro, e e, f, g e são derivados da seguinte matriz (XIV):

(Equação 1)

5

$$\begin{bmatrix} 1.7455 & 0 & -0.0151 \\ -0.0454 & 0.4292 & -0.0129 \\ -0.007 & 0 & 0.3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \quad \dots \text{(XIV)}$$

10

No espectro, o máximo a próximo a 1130 cm^{-1} representa a linha de base, o mínimo b próximo a 967 cm^{-1} representa ligação trans-1,4, o mínimo c próximo a 911 cm^{-1} representa ligação de vinila, e o mínimo d próximo a 736 cm^{-1} representa teor de ligação cis-1,4.

15

20

Na análise tradicional da microestrutura das unidades de monômero no polímero de dieno conjugado modificado, o teor de ligação cis-1,4, teor trans-1,4, e o teor de ligação de vinila foram determinados por $^1\text{H-NMR}$ e $^{13}\text{C-NMR}$. A espectroscopia $^{13}\text{C-NMR}$ subestima o teor de ligação de vinila em comparação com o teor efetivo. Uma vez que o polímero de dieno conjugado da invenção é caracterizado por um teor de ligação cis-1,4 significativamente elevado e um teor de ligação de vinila extremamente baixo, o teor de ligação de vinila é determinado por espectroscopia FT-RT, que permite determinação com alta precisão do teor de ligação de vinila.

25

A taxa de modificação terminal é descrita em detalhe com referência à figura 1.

30

O eixo geométrico vertical indica a razão UV/RI determinada por cromatografia de permeação de gel (GPC), onde UV representa uma área de pico devido à absorção de UV pelo modificador reagindo com o polímero e RI representa uma área de pico devido ao índice refrativo diferencial causado pelo próprio polímero.

O eixo geométrico horizontal indica $(1/M_n) \times 10^3$, onde M_n representa o peso molecular médio numérico. Na figura 1, BR de cis baixo é preparado por polimerização aniônica com um catalisador Li e é modificado com um modificador, 4,4'-bis (dietil amino) benzofenona (doravante mencionado como DEAB). Três razões UV/RI tendo pesos moleculares médios numéricos diferentes M_n são traçados e podem ser aproximados por uma linha reta. Uma vez que um polímero anionicamente polimerizado pode ser totalmente modificado (100%), a UV/RI do BR de cis baixo é representada por A (100%), como a seguir:

$$UV (Li-Br)/RI (Li-Br)=A$$

Além disso, cinco BR de cis elevado tendo pesos moleculares médios numéricos diferentes M_n , que são preparados por polimerização de coordenação utilizando um catalisador contendo composto de metal de terra rara de lantanóide (Nd) e são modificados com DEAB, são traçados e podem ser aproximados por uma linha reta. Uma vez que características vivas são parcialmente perdidas durante a polimerização de coordenação, o polímero não pode ser totalmente modificado. A modificação terminal na presente invenção é definida como a seguir:

$$\text{Taxa de modificação terminal} = B/A \times 100 (\%)$$

Onde B é a razão UV/RI desse BR de Cis elevado representado pela seguinte relação:

$$UV(Nd-Br)/RI (Nd-Br)=B$$

A taxa de modificação terminal da presente invenção pode ser calculada a partir dos valores A e B que são determinados utilizando BR de cis baixo tendo o mesmo peso molecular médio numérico que aquele do BR de cis-elevado.

A verdadeira razão UV/RI é calculada pela subtração de um valor na linha do polímero não modificado

tratado com álcool isopropílico mostrado na figura 1 no qual a taxa de modificação terminal do presente polímero é definida em 0%. Os valores A e B são mostrados na figura 1.

5 As três linhas retas mostradas na figura 1 podem ser utilizadas como curvas de calibragem. Por exemplo, se o peso molecular médio numérico M_n de BR de cis elevado for conhecido, a taxa de modificação terminal de acordo com a presente invenção pode ser calculada.

10 A figura 1 mostra que a taxa de modificação terminal diminui à medida que o peso molecular médio numérico M_n aumenta, indicando menos modificação pelo modificador.

Essas curvas de calibragem devem ser preparadas para cada modificador.

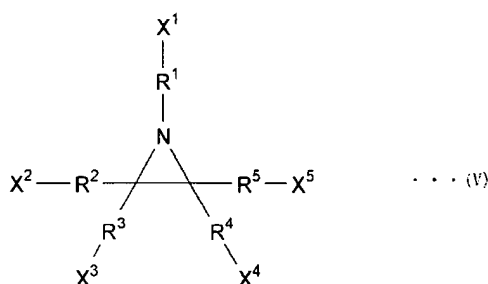
15 O modificador utilizado na invenção tem um grupo funcional capaz de reação de substituição ou reação de adição com o sítio de metal orgânico ativo do polímero e não contém um próton ativo que desativa o sítio de metal orgânico ativo. O grupo funcional é incorporado no polímero
20 pela reação com o modificador, ou o peso molecular do polímero é aumentado por acoplamento.

Preferivelmente, um modificador típico contém pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em um grupo azaciclopropano, grupos cetona, grupos
25 carboxila, grupos tiocarboxila, carbonatos, anidridos carboxílicos, sais de metal de ácido carboxílico, haletos de ácido, grupos de uréia, grupos de tiouréia, grupos amido, grupos tioamido, grupos de isocianato, grupos de tioisocianato, grupos de isociano halogenado, grupos de
30 epóxi, grupos de tioepóxi, grupos imino, e ligações M-Z (onde M é Sn, Si, Ge ou P e Z é um átomo de halogênio), porém não contém um próton ativo ou um sal de onium que desativa o sítio de metal orgânico ativo.

Os componentes modificadores (a) até (j) utilizados na presente invenção são descritos agora em detalhe.

O componente (a) deixado reagir com o sítio de metal orgânico ativo do polímero na invenção é um modificador representado pela fórmula geral (V):

Fórmula química 9



Na fórmula (V), X^1 a X^5 são individualmente um grupo funcional monovalente contendo pelo menos um selecionado do grupo que consiste em um hidrogênio ou átomo de halogênio, grupos carbonila, grupos tiocarbonila, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos epóxi, grupos tioepóxi, grupos halosilila, grupos hidrocarbiloxi silila, e grupos sulfoniloxi e não contendo um próton ativo ou sal de onium; X^1 a X^5 podem ser iguais ou diferentes com a condição de que pelo menos um dos mesmos não é um átomo de hidrogênio.

R^1 a R^5 representam, cada um independentemente uma ligação única ou um grupo de hidrocarboneto divalente tendo 1 a 18 átomos de carbono. Os exemplos do grupo de hidrocarboneto divalente incluem grupos alquilenos C1 a C18, grupos alquilenos C2 a C18, grupos arílenos C6 a C18, grupos aralquilenos C7 a 18. Entre eles são preferidos grupos alquilenos C1 a C18, e particularmente grupos alquilenos C1 a C10. Os grupos alquilenos podem ser lineares, ramificados ou cíclicos. Em particular, grupos lineares são preferidos. Os exemplos dos grupos alquilenos lineares incluem um grupo metileno, grupo etileno, grupo

trimetileno, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo hexametileno, grupo octametileno e grupo decametileno.

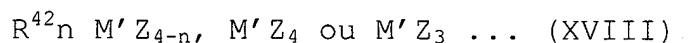
Alternativamente, uma pluralidade de anéis de aziridina pode ser ligada através de qualquer um de X^1 a X^5 e R^1 a R^5 .

Prefere-se que o modificador não satisfaça simultaneamente X^1 = átomo de hidrogênio e R^1 = ligação única na fórmula geral (V).

Os exemplos do modificador representado pela fórmula geral (V) incluem, porém não são limitados a, 1-acetil aziridina, 1-propionil aziridina, 1-butiril aziridina, 1-isobutiril aziridina, 1-valeril aziridina, 1-isovaleril aziridina, 1-pivaloíl aziridina, 1-acetil-2-metil aziridina, 2-metil-1-propionil aziridina, 1-butiril-2-metil aziridina, 2-metil-1-isobutiril aziridina, 2-metil-1-valeril aziridina, 1-isovaleril-2-metil aziridina, 2-metil-1-pivaloíl aziridina, 3-(1-aziridinil) propionato de etila, 3-(1-aziridinil) propionato de propila, 3-(1-aziridinil) propionato de butila, bis[3-(1-aziridinil) propionato] de etileno glicol, tris[3-(1-aziridinil) propionato] de trimetilol propano, 3-(2-metil-1-aziridinil) propionato de etila, 3-(2-metil-1-aziridinil) propionato de propila, 3-(2-metil-1-aziridinil) propionato de butila, bis[3-(2-metil-1-aziridinil) propionato] de etileno glicol, tris[3-(2-metil-1-aziridinil) propionato] de trimetilol propano, bis[3-(1-aziridinil) propionato] de neopentila glicol, bis[3-(2-metil-1-aziridinil) propionato] de neopentila glicol, di(1-aziridinil carbonila) metano, 1,2-di (1-aziridinil carbonila) etano, 1,3-di (1-aziridinil carbonila) propano, 1,4-di (1-aziridinil carbonila) butano, 1,5-di (1-aziridinil carbonila) pentano, di(2-metil-1-aziridinil carbonila) metano, 1,2-di (2-metila-1-aziridinil

carbonila) etano, 1,3-di (2-metila-1-aziridinil carbonila) propano e 1,4-di (2-metila-1-aziridinil carbonila) butano.

O componente modificador (b) reagindo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero na presente invenção é um composto de metal orgânico halogenado ou composto de haleto de metal representado pela fórmula (XVIII):



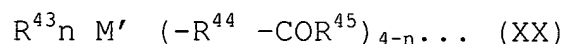
Onde R^{42} é um grupo de hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono; M' é um átomo de estanho, átomo de silício, átomo de germânio, ou átomo de fósforo; Z é um átomo de halogênio; n é um número inteiro de 0 a 3. Quando M' é um átomo de estanho na fórmula (XVIII), exemplos do componente (b) incluem cloreto de trifenil estanho, cloreto de tributil estanho, cloreto de triisopropil estanho, cloreto de triexil estanho, cloreto de trioctil estanho, dicloreto de difenil estanho, dicloreto de dibutil estanho, dicloreto de diexil estanho, dicloreto de dioctil estanho, tricloreto de fenil estanho, tricloreto de butil estanho, tricloreto de octil estanho e tetracloreto de estanho.

Quando M' é um átomo de silício na fórmula (XVIII), os exemplos do componente (b) incluem trifenil cloro silano, triexil cloro silano, trioctil cloro silano, tributil cloro silano, trimetil cloro silano, difenil dicloro silano, diexil dicloro silano, dioctil dicloro silano, dibutil dicloro silano, dimetil dicloro silano, metil dicloro silano, fenil cloro silano, hexil tridicloro silano, octil tricloro silano, butil tricloro silano, metil tricloro silano e tetracloreto de silício.

Quando M' é um átomo de germânio na fórmula (XVIII), os exemplos do componente (b) incluem cloreto de trifenil germânio, dicloreto de dibutil germânio, dicloro de difenil germânio, tricloreto de butil germânio, e

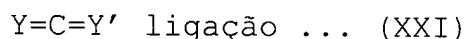
tetracloroeto de germânio. Quando M' é um átomo de fósforo na fórmula (V), os exemplos do componente (b) incluem tricloreto de fósforo.

Na presente invenção, o componente modificador (b) pode ser um composto de metal orgânico contendo um grupo éster representado pela seguinte fórmula (XIX) ou um grupo carbonila representado pela seguinte fórmula (XX) na molécula:



Onde R^{43} e R^{44} podem ser iguais ou diferentes e são individualmente um grupo de hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono; R^{45} é um grupo de hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono e pode conter um grupo de éster ou carbonila na cadeia lateral; M' é um átomo de estanho, silício, germânio ou fósforo; n é um número inteiro de 0 a 3. Esses compostos podem ser utilizados em combinação em qualquer proporção no componente (b).

Na presente invenção, o componente modificador (C) reativo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero é um composto heterocumuleno representado pela fórmula (XXI):



Onde Y é um átomo de carbono, átomo de oxigênio, átomo de nitrogênio, ou átomo de enxofre, Y' é um átomo de oxigênio, átomo de nitrogênio ou átomo de enxofre. Quando Y é um átomo de carbono e quando Y' é um átomo de oxigênio, o componente (c) é um composto ceteno. Quando Y é um átomo de carbono e quando Y' é um átomo de enxofre, o componente (c) é um composto de tioceteno. Quando Y é um átomo de nitrogênio e quando Y' é um átomo de oxigênio, o componente (c) é um composto isocianato. Quando Y é um átomo de nitrogênio e quando Y' é um átomo de enxofre, o componente

(c) é um composto de tioisocianato. Quando tanto Y como Y' são átomos de nitrogênio, o componente (c) é um composto de carbodiimida. Quando tanto Y e como Y' são átomos de oxigênio, o componente (c) é dióxido de carbono. Quando Y é um átomo de oxigênio e quando Y' é um átomo de enxofre, o componente (c) é sulfeto de carbonila. Quando tanto Y como Y' são átomos de enxofre, o componente (c) é dissulfeto de carbono. O componente (c), entretanto, não deve ser limitado a essas combinações.

Os exemplos dos compostos de ceteno incluem etil ceteno, butil ceteno, fenil ceteno e tolil ceteno. Os exemplos dos compostos de tioceteno incluem tioceteno de etileno, butil tioceteno, fenil tioceteno e tolil tioceteno. Os exemplos dos compostos de isocianato incluem isocianato de fenila, 2,4-tolileno diisocianato, 2,6-tolileno diisocianato, diisocianato de difenil metano, diisocianato de difenil metano do tipo polimérico, e diisocianato de hexametileno. Os exemplos dos compostos de tioisocianato incluem tioisocianato de fenila, ditioisocianato de 2,4-tolileno, e ditioisocianato de hexametileno. Os exemplos dos compostos de carbodiimida incluem N,N'-difenil carbodiimida e N,N'-etil carbodiimida.

Na presente invenção, o componente modificador (d) reativo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero é um composto heterotricíclico tendo a estrutura representada pela seguinte fórmula (VI):

Fórmula química 10



onde Y' é um átomo de oxigênio ou átomo de enxofre. Quando Y' é um átomo de oxigênio, o componente (d) é um composto epóxi. Quando Y' é um átomo de enxofre, o componente (d) é

um composto tiirano. Os exemplos do composto epóxi incluem óxido de etileno, óxido de propileno, óxido de cicloexeno, óxido de estireno, óleo de soja epoxidado, e borracha natural epoxidada. Os exemplos do composto tiirano incluem

5

tiirano, metil tiirano e fenil tiirano.

Na presente invenção, o componente modificador (e) reativo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero é um composto de isociano halogenado tendo a estrutura representada pela seguinte fórmula (XXII):

10

$>N=C-X$ ligação... (XXII)

15

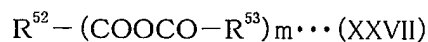
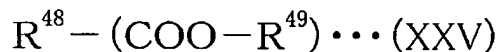
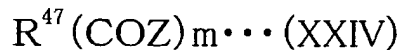
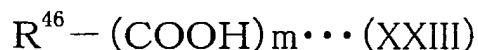
20

onde X é um átomo de halogênio. Os exemplos dos compostos de isociano halogenados, como o componente (e), incluem 2-amino-6-cloropiridina, 2,5-dibromopiridina, 4-cloro-2-fenil quinazolina, 2,4,5-tribromo imidazol, 3,6-dicloro-4-metil piridazina, 3,4,5-tricloropiridazina, 4-amino-6-cloro-2-mercapto piridimina, 2-amino-4-cloro-6-metil pirimidina, 2-amino-4,6-dicloro pirimidina, 6-cloro-2,4-dimetóxi pirimidina, 2-cloro pirimidina, 2,4-dicloro-6-metil pirimidina, 4,6-dicloro-2-(metil tio) pirimidina, 2,4,5,6-tetracloro pirimidina, 2,4,6-tricloro pirimidina, 2-amino-6-cloro pirazina, 2,6-dicloro pirazina, 2,4-bis(metiltio)-6-cloro-1,3,5-triazina, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, 2,-bromo-5-nitrotiazol, 2-clorobenzotiazol e 2-clorobenzooxazol.

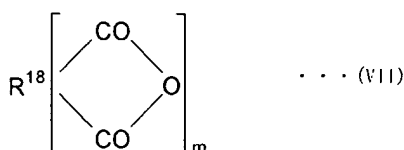
25

30

Na presente invenção, o componente modificador (f) reativo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero inclui um ácido carboxílico, haletos de ácido, compostos de éster, compostos de éster carbônico, e anidridos de ácido tendo a estrutura representada pelas seguintes fórmulas (XXIII) a (XXVII) e (VII), respectivamente:



Fórmula química 11



onde R^{46} a R^{53} podem ser iguais ou diferentes e são individualmente um grupo de hidrocarboneto contendo 1 a 50 átomos de carbono; Z é um átomo de halogênio; e n é um número inteiro de 1 a 5. Os exemplos dos ácidos carboxílicos representados pela fórmula (XXIII) do componente (f), incluem ácido acético, ácido esteárico, ácido adípico, ácido maléico, ácido benzóico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido melítico, e produtos de hidrólise completa ou parcial de compostos de éster polimetacrílico ou compostos de ácido poliacrílico.

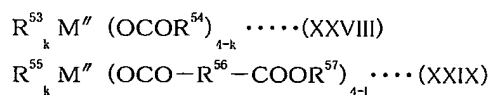
Os exemplos de haletos de ácido representados pela fórmula (XXIV) incluem cloreto de acetila, cloreto de propionila, cloreto de butanoíla, cloreto de isobutanoíla, cloreto de octanoíla, cloreto de acríla, cloreto de benzoíla, cloreto de estearoíla, cloreto de ftaloíla, cloreto de maloíla, cloreto de oxaloíla, iodeto de acetila, iodeto de benzoíla, fluoreto de acetila e fluoreto de benzoíla.

Os exemplos de compostos de éster representados pela fórmula (XXV) incluem acetato de etila, estearato de etila, adipato de etila, maleato de dietila, benzoato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, ftalato de dietila, tereftalato de dimetila, trimelitato de tributila, piromelitato de tetraoctila, melitato de hexaetila, acetato de fenila, poli(metacrilato de metila), poli(acrilato de etila, e poli(acrilato de isobutila). Os exemplos de compostos de éster carbônico representados pela fórmula (XXVI) incluem carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de dipropila, carbonato de diexila, e carbonato de difenila. Os exemplos dos anidridos de ácido incluem anidridos de ácido intermolecular representados pela fórmula (XXVIII), como anidrido acético, anidrido propiônico, anidrido valérico, anidrido heptanóico, anidrido benzóico, e anidrido cinâmico; e anidridos de ácido intramolecular representados pela fórmula (III), como anidrido succínico, anidrido metil succínico, anidrido maléico, anidrido glutárico, anidrido citracônico, anidrido ftálico e copolímeros de anidrido estireno-maléico.

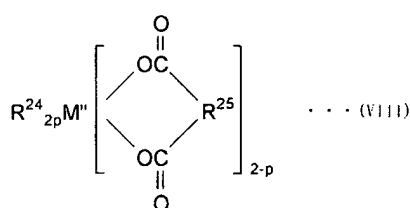
Os compostos do componente (f) podem conter grupos polares apróticos, como um grupo de éter e grupo amino terciário na molécula de agente de acoplamento compreendida no escopo da presente invenção. Os componentes (f) podem ser utilizados individualmente ou em combinação de dois ou mais. O componente (f) pode conter compostos tendo um grupo de hidroxila livre ou grupo fenol como impurezas. Os componentes (f) podem ser utilizados individualmente ou em combinação de dois ou mais. O componente (f) pode conter compostos tendo um grupo de hidroxila livre ou grupo fenol como impurezas.

Na presente invenção, o componente modificador (g) reativo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao

polímero inclui sais de metal de ácido carboxílico tendo as estruturas representadas pelas fórmulas (XXVIII) a (XXIV) e (VIII):



Fórmula química 12:



onde R^{53} a R^{57} podem ser iguais ou diferentes e são individualmente um grupo de hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono; M'' é um átomo de estanho, silício ou germânio; e k é um número inteiro de 0 a 3.

Os exemplos dos compostos representados pela fórmula (XXVIII) do componente (g) incluem laurato de trifenil estanho, 2-etil hexanoato de trifenil estanho, naftenato de trifenil estanho, acetato de trifenil estanho, acrilato de trifenil estanho, laurato de tri-n-butil estanho, 2-etil hexanoato de tri-n-butil estanho, naftenato de tri-n-butil estanho, acetato de tri-n-butil estanho, acrilato de tri-n-butil estanho, laurato de tri-t-butil estanho, 2-etil hexanoato de tri-t-butil estanho, naftenato de tri-t-butil estanho, acetato de tri-t-butil estanho, acrilato de tri-t-butil estanho, laurato de triisobutil estanho, 2-etil hexanoato de triisobutil estanho, naftenato de triisobutil estanho, acetato de triisobutil estanho, acrilato de triisobutil estanho, laurato de triisopropil estanho, 2-etil hexanoato de triisopropil estanho, naftenato de triisopropil estanho, acetato de triisopropil estanho, acrilato de triisopropil estanho, laurato de

triexil estanho, 2-etil hexanoato de triexil estanho,
 acetato de triexil estanho, acrilato de triexil estanho,
 laurato de trioctil estanho, 2-etil hexanoato de trioctil
 estanho, naftenato de trioctil estanho, acetato de trioctil
 5 estanho, acrilato de trioctil estanho, laurato de tri(2-
 etilexil) estanho, 2-etil hexanoato de tri(2-etilexil)
 estanho, naftenato de tri(2-etilexil)estanho, acetato de
 tri(2-etilexil) estanho, acrilato de tri(2-etilexil)
 estanho, laurato de triestearil estanho, 2-etil hexanoato
 10 de triestearil estanho, naftenato de triestearil estanho,
 acetato de triestearil estanho, acrilato de triestearil
 estanho, laurato de tribenzil estanho, 2-etil hexanoato de
 tribenzil estanho, naftenato de tribenzil estanho, acetato
 de tribenzil estanho, acrilato de tribenzil estanho,
 15 dilaurato de difenil estanho, di-2-etil hexanoato de
 difenil estanho, distearato de difenil estanho, dinaftenato
 de difenil estanho, diacetato de difenil estanho,
 diacrilato de difenil estanho, dilaurato de di-n-butil
 estanho, di-2-etil hexanoato de di-n-butil estanho,
 20 distearato de di-n-butil estanho, dinaftenato de di-n-butil
 estanho, diacetato de di-n-butil estanho, diacrilato de di-
 n-butil estanho, dilaurato de di-t-butil estanho, di-2-etil
 hexanoato de di-t-butil estanho, diestearato de di-t-butil
 estanho, dinaftenato de di-t-butil estanho, diacetato de
 25 di-t-butil estanho, diacrilato de di-t-butil estanho,
 dilaurato de diisobutil estanho, di-2-etil hexanoato de
 diisobutil estanho, diestearato de diisobutil estanho,
 dinaftenato de diisobutil estanho, diacetato de diisobutil
 estanho, diacrilato de diisobutil estanho, dilaurato de
 30 diisopropil estanho, di-2-etil hexanoato de diisopropil
 estanho, distearato de diisopropil estanho, dinaftenato de
 diisopropil estanho, diacetato de diisopropil estanho,
 diacrilato de diisopropil estanho, dilaurato de diexil

estanho, di-2-etil hexanoato de diexil estanho, distearato
 de diexil estanho, dinaftenato de diexil estanho, diacetato
 de diexil estanho, diacrilato de diexil estanho, dilaurato
 de di(2-etil hexil) estanho, di-2-etil hexanoato de di(2-
 5 etil hexil) estanho, diestearato de di(2-etil hexil)
 estanho, dinaftenato de di(2-etil hexil) estanho, diacetato
 de di(2-etil hexil) estanho, diacrilato de di(2-etil hexil)
 estanho, dilaurato de dioctil estanho, di-2-etil hexanoato
 de dioctil estanho, diestearato de dioctil estanho,
 10 dinaftenato de dioctil estanho, diacetato de dioctil
 estanho, diacrilato de dioctil estanho, dilaurato de
 diestearil estanho, di-2-etil hexanoato de diestearil
 estanho, diestearato de diestearil estanho, dinaftenato de
 diestearil estanho, diacetato de diestearil estanho,
 15 diacrilato de diestearil estanho, dilaurato de dibenzil
 estanho, di-2-etil hexanoato de dibenzil estanho,
 diestearato de dibenzenil estanho, dinaftenato de dibenzil
 estanho, diacetato de dibenzil estanho, diacrilato de
 dibenzil estanho, trilaurato de fenil estanho, tri-2-etil
 20 hexanoato de fenil estanho, trinaftenato de fenil estanho,
 triacetato de fenil estanho, triacrilato de fenil estanho,
 trilaurato de n-butil estanho, tri-2-etil hexanoato de n-
 butil estanho, trinaftenato de n-butil estanho, tri-2-etil
 hexanoato de n-butil estanho, trinaftenato de n-butil
 25 estanho, triacetato de n-butil estanho, triacrilato de n-
 butil estanho, trilaurato de t-butil estanho, tri-2-etil
 hexanoato de t-butil estanho, trinaftenato de t-butil
 estanho, triacetato de t-butil estanho, triacrilato de t-
 butil estanho, trilaurato de isobutil estanho, tri-2-etil
 30 hexanoato de isobutil estanho, trinaftenato de isobutil
 estanho, triacetato de isobutil estanho, triacrilato de
 isobutil estanho, trilaurato de isopropil estanho, tri-2-
 etil hexanoato de isopropil estanho, trinaftenato de

isopropil estanho, triacetato de isopropil estanho, triacrilato de isopropil estanho, trilaurato de hexil estanho, tri-2-etil hexanoato de hexil estanho, trinaftenato de hexil estanho, triacetato de hexil estanho, 5 triacrilato de hexil estanho, trilaurato de octil estanho, tri-2-etil hexanoato de octil estanho, trinaftenato de octil estanho, triacetato de octil estanho, triacrilato de benzil estanho, trilaurato de 2-etil hexil estanho, tri-2-etil hexanoato de 2-etil hexil estanho, trinaftenato de 2-etil hexil estanho, triacetato de 2-etil hexil estanho, 10 triacrilato de 2-etil hexil estanho, trilaurato de estearil estanho, tri-2-etil hexanoato de estearil estanho, trinaftenato de estearil estanho, triacetato de estearil estanho, triacrilato de estearil estanho, trilaurato de benzil estanho, tri-2-etil hexanoato de benzil estanho, trinaftenato de benzil estanho, triacetato de benzil estanho e triacrilato de benzil estanho.

Os exemplos dos compostos representados pela fórmula (XXIX) incluem bismetil malato de difenil estanho, 20 bis-2-etil hexanoato de difenil estanho, bisoctil malato de difenil estanho, bisoctil malato de difenil estanho, bisbenzil malato de difenil estanho, bismetil malato de di-n-butil estanho, bis-2-etil hexanoato de di-t-butil estanho, bisoctil malato de di-t-butil estanho, 25 bisbenzilmalato de di-t-butil estanho, bismetil malato de diisobutil estanho, bis-2-etil hexanoato de diisobutil estanho, bisoctil malato de diisobutil estanho, bisbenzil malato de diisobutil estanho, bismetil malato de diisopropil estanho, bis-2-etil hexanoato de diisopropil estanho, bisoctil malato de diisopropil estanho, bisbenzil malato de diisopropil estanho, bis metil malato de diexil estanho, bis-2-etil hexanoato de diexil estanho, bisoctil malato de diexil estanho, bisbenzil malato de diexil

estanho, bismetil malato de di-2-etil hexil estanho, bis-2-
 etil hexanoato de di-2-etil hexil estanho, bisoctil malato
 de di-2 etil hexil estanho, bisbenzil malato de di-2-etil
 hexil estanho, bismetil malato de dioctil estanho, bis-2-
 5 etil hexanoato de dioctil estanho, bisoctil malato de
 dioctil estanho, bisbenzil malato de dioctil estanho,
 bismetil malato de diestearil estanho, bis-2-etil hexanoato
 de diestearil estanho, bisoctil malato de diestearil
 estanho, bisbenzil malato de diestearil estanho, bismetil
 10 malato de dibenzil estanho, bis-2-etil hexanoato de
 dibenzil estanho, bisoctil malato de dibenzil estanho,
 bisbenzil malato de dibenzil estanho, bismetil adipato de
 difenil estanho, bis-2-etil hexanoato de difenil estanho,
 bisoctil adipato de difenil estanho, bisbenzil adipato de
 15 difenil estanho, bismetil adipato de di-n-butyl estanho,
 bis-2-etil hexanoato de di-n-butyl estanho, bisoctil
 adipato de di-n-butyl estanho, bisbenzil adipato de di-n-
 butyl estanho, bismetil adipato de di-t-butyl estanho, bis-
 2-etil hexanoato de di-t-butyl estanho, bisoctil adipato de
 20 di-t-butyl estanho, bisbenzil adipato de di-t-butyl
 estanho, bismetil adipato de diisobutil estanho, bis-2-etil
 hexanoato de diisobutil estanho, bisoctil adipato de
 diisobutil estanho, bisbenzil adipato de diisobutil
 estanho, bismetil adipato de diisobutil estanho, bis-2-etil
 25 hexanoato de diisopropil estanho, bisoctil adipato de
 diisobutil estanho, bisbenzil adipato de diisobutil
 estanho, bismetil adipato de diexil estanho, bis-2-etil
 hexanoato de diexil estanho, bismetil adipato de diexil
 estanho, bisbenzil adipato de diexil estanho, bismetil
 30 adipato de di-2-etilexil estanho, bis-2-etil hexanoato de
 di-2-etil hexil estanho, bisoctil adipato de di-2-etil
 hexil estanho, bisbenzil adipato de di-2- etilexil estanho
 bisben-etil hexil estanho, bismetil adipato de dioctil

estanho, bis-2-etil hexanoato de dioctil estanho, bisooctil adipato de dioctil estanho, bisbenzil adipato de dioctil estanho, bismetil adipato de diestearil estanho, bis-2-etil hexanoato de diestearil estanho, bisooctil adipato de diestearil estanho, bisbenzil adipato de diestearil estanho, bismetil adipato de dibenzil estanho, bis-2-etil hexanoato de dibenzil estanho, bisooctil adipato de dibenzil estanho, e bisbenzil adipato de dibenzil estanho.

Os exemplos dos compostos representados pela fórmula (VIII) incluem malato de difenil estanho, malato de di-n-butil estanho, malato de di-t-butil estanho, malato de diisobutil estanho, malato de diisopropil estanho, malato de diexil estanho, malato de di-2-etil hexil estanho, malato de dioctil estanho, malato de diestearil estanho, malato de dibenzil estanho, adipato de difenil estanho, adipato de di-n-butil estanho, adipato de di-t-butil estanho, adipato de diisobutil estanho, adipato de diisopropil estanho, diacetato de diexil estanho, adipato de di-2-etil hexil estanho, adipato de dioctil estanho, adipato de diestearil estanho, e adipato de dibenzil estanho.

Na presente invenção, o componente modificador (h) reativo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero inclui aminocetonas N-substituídos, aminotiocetonas N-substituídos, aminotiocetonas N-substituídos, aminoaldeídos N-substituídos, aminotioaldeídos N-substituídos, e um composto uma ligação $-C(=M)-N <$ (M representa um átomo de oxigênio ou enxofre) em sua molécula.

Os exemplos do componente (h) incluem aminocetonas N-substituídos e N-aminotiocetonas correspondentes, como 4-dimetil aminoacetofenona, 4-dietil aminoacetofenona, 1,3-bis(difenil amino)-2-propanona, 1,7-

bis(metil etil amino)-4-heptanona, 4-dimetil amino benzofenona, 4-di-t-butil aminobenzofenona, 4-difenil amino benzofenona, 4,4'-bis(dimetil amino) benzofenona, 4,4'-bis(dietil amino) benzofenona, e 4,4'-bis(difenil amino) benzofenona; aminoaldeídos N-substituídos e aminotioaldeídos N-substituídos correspondentes, como 4-(dimetil amino) benzaldeído, 4-difenil amino benzaldeído, e 4-divinil amino benzaldeído; compostos tendo uma ligação -C-(=M)-N< (M representa um átomo de oxigênio ou enxofre) em suas moléculas como lactamas N-substituídas e tiolactamas N-substituídas correspondentes, por exemplo, N-metil- β -propiolactama, N-fenil- β -propiolactama, N-metil-2-pirrolidona, N-fenil-2-pirrolidona, N-t-butil-2-pirrolidona, N-fenil-5-metil-2-pirrolidona, N-metil-2-piperidona, N-fenil-2-piperidona, N-metil- ϵ -caprolactama, N-fenil- ϵ -caprolactama, N-metil- ω -caprolactama, N-fenil- ω -caprolactama, N-metil- ω -laurilolactama, e w-laurilolactama; e uréias cíclicas N-substituídas e tiouréias cíclicas N-substituídas correspondentes, como 1,3-dimetil etileno uréia, 1,3-divinil etileno uréia, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, 1-metil-3-etil-2-imidazolidinona, e 1,3-dimetil-2-imidazolidinona.

Esses componentes modificadores (a) a (h) podem ser utilizados individualmente ou em combinação de dois ou mais.

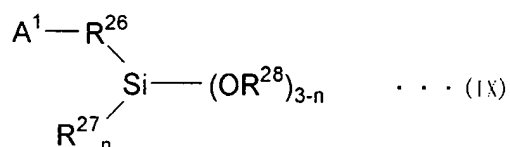
O componente modificador (i) reativo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero na presente invenção é descrito.

No polímero utilizado na modificação primária da presente invenção, preferivelmente pelo menos 15% das cadeias de polímero apresentam características vivas. Nessa modificação primária, os compostos de hidrocarbiloxi silano

como o componente (i) utilizado na reação com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero incluem compostos de hidrocarbiloxi silano representados pela fórmula geral (IX):

5

Fórmula química 13



10

(onde A^1 é um grupo monovalente tendo pelo menos um selecionado do grupo que consiste em (tio)epóxis, (tio)isocianatos, (tio)cetonas, (tio)aldeídos, iminas, amidas, triésteres de ácido isocianúrico, ésteres de hidrocarbilo de (tio)ácido carboxílico, sais de metal de ácido (tio)carboxílico, anidridos carboxílicos, haletos carboxílicos, e ésteres de hidrocarbilo de ácido carbônico; R^{26} é uma ligação única ou um grupo de hidrocarboneto inativo divalente; R^{27} e R^{28} representam independentemente um grupo de hidrocarboneto alifático monovalente tendo 1 a 20 carbonos ou um grupo de hidrocarboneto aromático monovalente tendo 6 a 18 carbonos; n é um número inteiro de 0 a 2; se uma pluralidade de OR^{29} 's estiver presente, OR^{28} 's podem ser iguais ou diferentes; e nenhum próton ativo nem sal de onium está contido na molécula) e/ou condensados parciais do mesmo.

15

20

25

30

Nos grupos funcionais de A^1 na fórmula (IX), iminas incluem cetiminas, aldiminas, e amidinas, e ésteres de ácido (tio) carboxílico incluem éster de ácido carboxílico insaturado como acrilatos e metacrilatos. Os exemplos de metais de sais de metal de ácido (tio)carboxílico incluem metais alcalinos, metais alcalino terrosos, Al, Sn e Zn.

Preferivelmente, o grupo de hidrocarboneto inativo divalente de R^{26} é um grupo alquilenos tendo 1 a 20 átomos de carbono. O grupo alquilenos pode ser linear, ramificado ou cíclico e preferivelmente linear. Os exemplos dos grupos de alquilenos lineares incluem um grupo de metileno, grupo de etileno, grupo de trimetileno, grupo de tetrametileno, grupo de pentametileno, grupo de hexametileno, grupo de octametileno, grupo de decametileno, e grupo de dodecametileno.

Os exemplos de R^{27} e R^{28} incluem grupos de alquila C1 a C20, grupos de alquênios C2 a C8, grupos de arila C6 a C18, e grupos de aralquila C7 a C18. Os grupos de alquila e grupos de alquênios podem ser lineares, ramificados ou cíclicos. Os exemplos de tais grupos incluem um grupo de metila, grupo de etila, grupo de n-propila, grupo de isopropila, grupo de n-butila, grupo de isobutila, grupo de sec-butila, grupo de terc-butila, grupo de pentila, grupo de hexila, grupo de octila, grupo de decila, grupo de dodecila, grupo de ciclopentila, grupo de cicloexila, grupo de vinila, grupo de propênios, grupo de alila, grupo de hexênios, grupo de octênios, grupo de ciclopentenila e grupo de cicloexênios.

Os grupos de arila podem conter um grupo substituído como grupos de alquila inferior nos anéis aromáticos. Os exemplos de tais grupos substituídos incluem um grupo de fenila, grupo de tolila, grupo de xilila e grupo de naftila. Os grupos de aralquila podem conter também grupos substituídos como grupos de alquila inferior nos anéis aromáticos. Os exemplos de tais grupos substituídos incluem um grupo de benzila, grupo de fenetila, e grupo de naftil metila.

Na fórmula, n é um número inteiro de 0 a 2, e preferivelmente 0. Essa molécula não contém um próton ativo ou íon de onium.

Os exemplos de compostos de hidrocarbiloxi silano preferidos representados pela fórmula (IX) incluem compostos de hidrocarbiloxi silano contendo grupo (tio) epóxi, por exemplo, 2-glicidóxi etil trimetóxi silano, 2-glicidóxi etil trietóxi silano, (2-glicidóxi etil) metil dimetóxi silano, 3-glicidóxi propil trimetóxi silano, 3-glicidóxi propil trietóxi silano, (3-glicidóxi propil) metil dimetóxi silano, 2-(3,4-epóxi cicloexil) etil trimetóxi silano, 2-(3,4-epóxi cicloexil) etil trietóxi silano, 2-(3,4-epóxi cicloexil) etil(metil) dimetóxi silano, e substituições derivadas dos mesmos nos quais o grupo de epóxi é substituído por um grupo de tioepóxi. Entre eles são particularmente preferidos 3-glicidóxi propil trimetóxi silano e 2-(3,4)-epóxi cicloexil trimetóxi silano.

Os exemplos de compostos de hidrocarbiloxi cianeto contendo grupo imino preferidos incluem N-(1,3-dimetil butilideno)-3-(trietóxi silila)-1-propanamina, N-(1-metiletilideno)-3-(trietóxi silila)-1-propanamina, N-(1-metiletilideno)-3-(trietóxi silila)-1-propanamina, N-etilideno-3-(trietóxi silila)-1-propanamina, N-(1-metil propilideno)-3-(trietóxi silila)-1-propanamina, N-(4-N,N-dimetil amino benzilideno)-3-(trietóxi silila)-1-propanamina, N-(cicloexilideno)-3-(trietóxi silila)-1-propanamina, e compostos de trimetóxi silila correspondentes desses compostos de trietóxi silila; compostos de dietóxi silila metila; compostos de dietóxi silila etila; compostos de dimetóxi silila metila; e composto de dimetóxi silila etila. Entre eles são particularmente preferidos N-(1-metil propilideno)-3-

(trietóxi silila)-1-propanamina e N-(1,3-dimetil butilideno)-3-(trietóxi silila)-1-propanamina.

Outros compostos de hidrocarbilo são como a seguir. Os exemplos dos compostos contendo grupo de imino (amidino) incluem 1-[3-(trietóxi silila)i-propila]-4,5-diidroimidazol, 1-[3-(trimetóxi silila) decila]-4-oxazolina. Entre eles compostos de hidrocarbilo particularmente preferidos são 3-(1-hexametilenoimino) propil (trietóxi) silano, (1-hexametileno imino) metila (trimetóxi) silano, 1-[3-(trietóxi silila)i-propila]-4,5-diidroimidazol, e 1-[3-(trimetóxi silila) propila]-4,5-diidroimidazol. Exemplos adicionais incluem N-(3-(trietóxi silil propila)-4,5-diidroimidazol, N-(3-isopropóxi silil propila)-4,5-diidroimidazol, e N-(3-metil dietóxi silil propi)-4,5-diidroimidazol. Entre esses, o preferido é N-(3-trietóxi silil propila)-4,5-diidroimidazol.

Os exemplos dos compostos contendo grupo de éster de ácido carboxílico incluem 3-metacriloilóxi propil trietóxi silano, 3-metacriloilóxi propil trimetóxi silano, 3-metacriloilóxi propil metil dietóxi silano, e 3-metacriloilóxi propil triisopropóxi silano. Entre eles o preferido é 3-metacriloilóxi propil trimetóxi silano. Os exemplos dos compostos contendo grupo de isocianato incluem 3-isocianatopropil trimetóxi silano, 3-isocianato propil trietóxi silano, 3-isocianato propil metil dietóxi silano, e 3-isocianato propil triisopropóxi silano. Entre eles o preferido é 3-isocianato propil trietóxi silano. Os exemplos dos compostos contendo anidrido carboxílico incluem anidrido 3-trietóxi silil propil succínico, anidrido 3-trimetóxi silil propil succínico, e anidrido 3-metil dietóxi silil propil succínico. Entre estes o preferido é anidrido 3-trietóxi silil propil succínico.

Esses compostos de hidrocarbiloxi silano podem ser utilizados individualmente ou em combinaçao de dois ou mais. Além disso, condensados parciais dos compostos de hidrocarbiloxi silano podem ser utilizados.

5 Na modificação primária, a extremidade ativa do polímero reage primeiramente com o composto de hidrocarbiloxi silano. O grupo ativo introduzido é deixado reagir com (1) éster parcial de ácido carboxílico de um álcool multivalente para estabilização ou (2) o composto de
10 hidrocarbiloxi silano adicionado extra ou residual na presença de um promotor de condensação. O processo mencionado por último (2) é categorizado nas seguintes três variações (2-1) a (2-3):

(2-1) após a modificação primária, o composto de
15 hidrocarbiloxi silano adicional e o promotor de condensação são adicionados para modificação secundária;

(2-2) após a modificação primária, o promotor de condensação é adicionado para acelerar a condensação do grupo final residual do composto de hidrocarbiloxi silano
20 com o composto de hidrocarbiloxi silano não reagido; e

(2-3) após as variações (2-1) e (2-2), o produto é adicionalmente deixado reagir com o éster parcial de ácido carboxílico de um álcool multivalente para estabilização.

25 O termo "éster parcial de ácido carboxílico de um álcool multivalente" significa um éster tendo pelo menos um grupo de hidroxila de um álcool multivalente e um ácido carboxílico. Preferivelmente, ésteres de sacarídeos ou sacarídeos modificados tendo quatro ou mais carbonos e
30 ácidos graxos são utilizados. Os exemplos de ésteres preferidos incluem [1] ésteres parciais de ácidos carboxílicos e álcoois multivalentes, em particular, ésteres parciais (incluindo monoésteres, diésteres,

triésteres) de ácidos carboxílicos mais elevados C10 a C20 saturados ou insaturados e álcoois multivalentes, e [2] compostos de éster nos quais uma a três moléculas de um éster parcial de um ácido carboxílico multivalente e um

5 álcool mais elevado são ligados a um álcool multivalente. Exemplos preferidos dos álcoois poliídricos utilizados como materiais baixos para os ésteres parciais incluem sacarídeos C5 ou C6 tendo pelo menos três grupos de hidroxila (podem ser hidrogenados ou não), glicóis e

10 compostos de poliidróxi. Exemplos preferidos de ácidos graxos como materiais baixos ácidos graxos saturados ou insaturados C10 a C20, como ácido esteárico, ácido láurico, e ácido palmítico.

Entre os ésteres parciais de ácido graxo de

15 álcoois multivalentes preferidos estão ésteres de ácido graxo sorbitano, por exemplo, éster de ácido monoláurico sorbitano, éster de ácido monopalmitico sorbitano, éster de ácido monoesteárico sorbitano, éster de ácido triesteárico sorbitano, éster de ácido monooléico sorbitano, e éster de

20 ácido trioléico sorbitano.

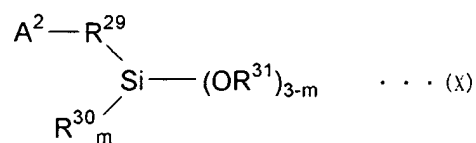
Produtos comercialmente disponíveis incluem SPAN60 (éster de ácido esteárico sorbitano), SPAN80 (éster de ácido monooléico sorbitano), e SPAN85 (éster de ácido trioléico sorbitano), que são marcas registradas da ICI.

25 Preferivelmente, o éster parcial é adicionado em uma quantidade de 0,2 a 10 mol, e em particular 1 a 10 mol com base em 1 mol de grupo de hidrocarbiloxi silila introduzido no polímero.

Além dos compostos representados pela fórmula

30 (IX), compostos de hidrocarbiloxi silano representados pela fórmula (X):

Fórmula química 14



5

(onde A^2 é um grupo monovalente tendo pelo menos um grupo funcional selecionado entre aminas terciárias cíclicas, aminas terciárias acíclicas, piridina, sulfetos, multissulfetos, e nitrilas; R^{29} é uma ligação única ou um grupo de hidrocarboneto inativo divalente; R^{30} e R^{31} representam, independentemente um grupo de hidrocarboneto alifático monovalente tendo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo de hidrocarboneto aromático monovalente tendo 6 a 18 átomos de carbono; m é um número inteiro de 0 a 2; se uma pluralidade de OR^{31} 's estiver presente, OR^{31} 's podem ser iguais ou diferentes; nenhum próton ativo ou sal de onium está contido na molécula) e/ou seus condensados parciais podem ser utilizados com os compostos de hidrocarbiloxi silano representados pela fórmula (IX) e/ou seus condensados parciais.

20

O termo "condensado parcial" significa SiOR do composto de hidrocarbiloxi silano é parcialmente (não completamente) convertido em ligações de SiOSi através de condensação.

25

O composto de hidrocarbiloxi silano representado pela fórmula (X) e/ou seu condensado parcial não reage substancialmente com a extremidade ativa diretamente, e desse modo permanece no sistema de reação. Tal composto não reagido é consumido em condensação com o grupo residual do composto de hidrocarbiloxi silano introduzido nas extremidades ativas.

30

Na fórmula (X), as aminas terciárias acíclicas de A^2 podem incluir aminas aromáticas N,N-(dissubstituídas)

como anilinas N,N-(dissubstituídas), e as amins terciárias cíclicas podem incluir (tio)éteres como parte do anel. Os grupos de hidrocarboneto inativo divalente de R^4 , R^{30} e R^{31} são iguais àqueles na descrição para R^{26} , R^{27} e R^{28} na fórmula (IX). Essa molécula não tem um próton ativo ou sal de onium.

Os exemplos dos compostos de hidrocarbílóxi silano representados pela fórmula (X) incluem compostos de hidrocarbílóxi silano contendo grupos de amina terciária acíclicos, como

3-dimetil amino propil(trietóxi) silano,
 3-dimetil aminopropil (trimetóxi) silano,
 3-dietil amino propil (trietóxi) silano,
 3-dietil amino propil (trimetóxi) silano,
 2-dimetil amino etil (trietóxi) silano,
 2-dimetil amino etil (trimetóxi) silano,
 3-dimetil amino propil (dietóxi) metil silano, e
 3-dibutil amino propil (trietóxi) silano. Entre eles são preferidos 3-dietil aminopropil (trietóxi) silano e 3-dimetil amino propil (trietóxi) silano.

Exemplos de compostos de hidrocarbílóxi silano preferidos contendo grupos de amina terciária acíclica incluem

3-(1-hexametileno imino) propil (trietóxi) silano,
 3-(1-hexametileno imino) propil (trimetóxi) silano,
 (1-hexametileno imino) metil (trimetóxi) silano,
 (1-hexametilenoimino) metil (trietóxi) silano,
 2-(1-hexametilenoimino) etila (trietóxi) silano,
 2-(1-hexametilenoimino) etila (trimetóxi) silano,
 3-(1-pirrolidinil) propila (trietóxi) silano,

3-(1-pirrolidinil) propila (trimetóxi) silano,
 3-(1-heptametileno imino) propila (trietóxi)
 silano,

5 3-(1-dodecametileno imino) propila (trietóxi)
 silano,

3-(1-hexametileno imino) propila (dietóxi) metil
 silano, e

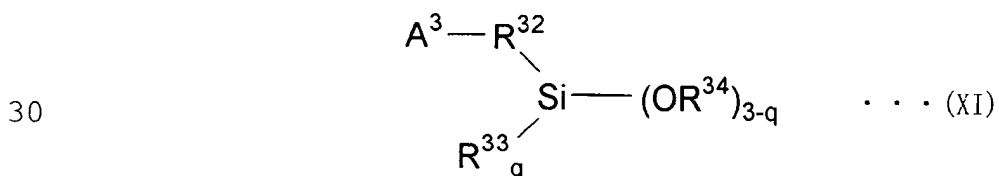
3-(1-hexametileno imino) propila (dietóxi) etil
 silano. Em particular, 3-(1-(hexametileno imino) propila
 10 (trietóxi) silano é mais preferido.

Outros exemplos dos compostos de hidrocarbiloxi
 silano incluem 2-(trimetóxi silil etil) piridina, 2-
 (trietóxi silil etil) piridina, e 4-etil piridina.

Esses compostos de hidrocarbiloxi silano podem
 15 ser utilizados individualmente ou em combinação de dois ou
 mais. Além disso, condensados parciais desses compostos de
 hidrocarbiloxi silano podem ser utilizados.

Na variação (2-1), os compostos de hidrocarbiloxi
 silano II a serem condensados com o resíduo dos compostos
 20 de hidrocarbiloxi silano I introduzido na extremidade ativa
 do polímero incluem pelo menos um dos compostos de
 hidrocarbiloxi silano representados pela fórmula (IX) e
 seus condensados parciais, compostos de hidrocarbiloxi
 silano representados pela fórmula (X) e seus condensados
 25 parciais, e compostos de hidrocarbiloxi silano
 representados pela fórmula (XI):

Fórmula química 16



[onde A^3 é um grupo monovalente tendo pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em álcoois, tióis, aminas primárias ou sais de onium dos mesmos, aminas secundárias cíclicas ou sais de onium das mesmas, aminas secundárias acíclicas ou sais de onium das mesmas, sais de onium de aminas terciárias cíclicas, sais de onium de aminas terciárias acíclicas, grupos tendo ligações Sn de arila ou benzila, sulfonilas, sulfinilas, e nitrilas; R^{32} é uma ligação única ou um grupo de hidrocarboneto inativo divalente; R^{33} e R^{34} são individualmente independentemente um grupo de hidrocarboneto alifático monovalente C1 a C20 ou um grupo de hidrocarboneto aromático monovalente C6 a C18; q é um número inteiro de 0 a 2; e se uma pluralidade de OR^{34} 's estiver presente, OR^{34} 's podem ser iguais ou diferentes] e seus condensados parciais.

As aminas primárias de A^3 na fórmula (XI) incluem aminas aromáticas como anilina, aminas secundárias acíclicas incluem aminas aromáticas N-(monossubstituídas) como anilinas N-(monossubstituídas). Os sais de onium das aminas terciárias acíclicas incluem sais de onium de aminas aromáticas N,N-(dissubstituídas) como anilinas N,N-(dissubstituídas). As aminas secundárias cíclicas e aminas terciárias cíclicas podem incluir (tio)éteres como partes do anel. Os grupos de hidrocarboneto inativo divalente de R^{32} , R^{33} e R^{34} são descritos acima na explanação para R^{26} , R^{27} e R^{28} na fórmula (IX).

Os exemplos dos compostos de hidrocarbiloxi silano representados pela fórmula (XI) incluem 3-amino propil trimetóxi silano, 3-aminopropil trietóxi silano, hidróxi metil trimetóxi silano, hidróxi metil trietóxi silano, mercapto metil trimetóxi silano, mercaptometil trietóxi silano, amino fenil trimetóxi silano, aminofenil trietóxi silano, 3-(N-metil amino) propil trimetóxi silano,

3-(N-metil amino) propil trietóxi silano, octadecil dimetil
(3-trimetil silil propil) cloreto de amônio, octadecil
dimetil (3-trietil silil propil) cloreto de amônio, ciano
metil trimetóxi silano, ciano metil trietóxi silano,
5 sulfonil metil trimetóxi silano, sulfonil metil trietóxi
silano, sulfinil metil trimetóxi silano, e sulfinil metil
trietóxi silano.

Esses compostos de hidrocarbiloxi silano II podem
ser utilizados individualmente ou em combinação de dois ou
10 mais.

No processo (2) no qual o composto de
hidrocarbiloxi silano adicionado extra ou residual é
deixado reagir na presença de um promotor de condensação, o
polímero tendo extremidades ativas primeiramente reage com
15 uma quantidade substancialmente estequiométrica de
hidrocarbiloxi silano I adicionada ao sistema de reação, de
modo que os grupos de hidrocarbiloxi silila são
introduzidos em todas as extremidades (modificação
primária). A seguir, os grupos de hidrocarbiloxi silila
20 introduzidos são deixados reagir com um composto contendo
um grupo de hidrocarbiloila, de tal modo que os resíduos
do composto de hidrocarbiloxi silano sejam introduzidos na
extremidade ativa em uma quantidade maior do que o
equivalente. Como resultado, baixo acúmulo de calor e
25 capacidade de processamento são adicionalmente
aperfeiçoados. Desse modo, o processo (2) é preferido em
relação ao processo (1).

Quando o composto de hidrocarbiloxi silano é um
composto de alcóxi silila na invenção, prefere-se que a
30 condensação do grupo de alcóxi silila no processo (2)
ocorra entre alcóxi silano livre (restante ou recentemente
adicionado) e o grupo de alcóxi silano da extremidade de
polímero ou o grupo de alcóxi silila na extremidade de

polímero dependendo das circunstâncias. A reação entre as moléculas de alcóxi silano livres é desnecessária.

No caso de adicionar recentemente o composto de alcóxi silano, preferivelmente a capacidade de hidrólise do grupo de alcóxi silila não é superior àquela do grupo de alcóxi silila nas extremidades de polímero em vista de eficiência. Por exemplo, uma combinação de um composto contendo um grupo de trimetóxi silila facilmente hidrolisável como o alcóxi silano I e um composto contendo um grupo alcóxi silila menos hidrolisável (por exemplo, grupo de trietóxi silila) como o alcóxi silano II recentemente adicionado é preferida. Ao contrário, uma combinação de um grupo de trietóxi silila contendo alcóxi silano I e um grupo de trimetóxi silila contendo alcóxi silano II não é preferida em vista de eficiência de reação, embora essa combinação esteja compreendida no escopo da invenção.

A reação de modificação na presente invenção pode ser reação de fase líquida ou reação de fase sólida. A reação de fase líquida é preferida (uma solução contendo monômero não reagido utilizado na polimerização pode ser utilizada). Qualquer tipo da reação de modificação pode ser empregado sem limitação. Por exemplo, reatores de batelada ou reatores contínuos como reatores contínuos de multi-estágios e misturadores em linha podem ser utilizados. A reação de modificação após a reação de polimerização deve ser realizada antes de processos necessários como remoção de solvente, tratamento aquoso, tratamento térmico e isolamento de polímero.

A temperatura da reação de modificação pode ser igual àquela da temperatura de polimerização do polímero de dieno conjugado. A faixa de temperatura preferida é de 20°C a 100°C. Uma temperatura abaixo dessa faixa faz com que a

viscosidade do polímero aumente, ao passo que uma temperatura acima dessa faixa acelera desativação indesejável das extremidades ativas do polímero.

A modificação secundária é preferivelmente realizada na presença de um promotor de condensação. Um exemplo preferido do promotor de condensação é uma combinação de compostos de metal genericamente conhecidos como catalisadores de endurecimento para silicone vulcanizável em temperatura ambiente de tipo de endurecimento de condensação de alcóxi e água. Por exemplo, uma combinação de carboxilato de estanho e/ou alcóxido de titânio e água é preferida.

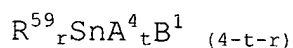
A alimentação de água com o promotor de condensação no sistema de reação não é limitada. Pode ser uma solução com álcool miscível em água. Alternativamente, água pode ser injetada diretamente, dispersa, ou dissolvida por uma variedade de abordagens de engenharia química.

Preferivelmente, tal promotor de condensação compreende água e pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste nos compostos de metal (1) e (3) a seguir:

(1) sais de carboxilato C₃-C₃₀ de estanho (II)
 $\text{Sn}(\text{OCOR}^{58})_2$

onde R⁵⁸'s são individualmente um grupo orgânico tendo 2 a 19 carbonos e podem ser iguais ou diferentes;

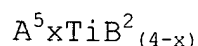
(2) compostos de estanho (IV) satisfazendo a seguinte fórmula geral:



Onde r é um número inteiro de 1 a 3; t é um número inteiro de 1 ou 2; t+r é um número inteiro de 3 ou 4; R⁵⁹ é um grupo de hidrocarboneto alifático tendo 1 a 30 átomos de carbono; B¹ é um grupo de hidroxila ou átomo de halogênio; A⁴ é um grupo selecionado entre [1] um grupo de

carboxila tendo 2 a 30 átomos de carbono, [2] um grupo α,γ -dionila tendo 5 a 30 átomos de carbono, [3] um grupo de hidrocarbiloxi tendo 3 a 30 átomos de carbono, e [4] um grupo de silóxi trissubstituído por um grupo de hidrocarbila tendo 1 a 20 carbonos e/ou um grupo de hidrocarbiloxi tendo 1 a 20 carbonos no total (pode ser igual ou diferente); e se uma pluralidade de A^4 's estiver presente, podem ser iguais ou diferentes.

(3) Compostos de titânio (IV) satisfazendo a seguinte fórmula geral:



Onde x é um número inteiro de 2 ou 4; A^5 's são individualmente [1] um grupo alcóxi tendo 3 a 30 átomos de carbono, [2] um grupo silóxi trissubstituído por um grupo alquila tendo 1 a 30 átomos de carbono e/ou um grupo alcóxi tendo 1 a 20 átomos de carbono no total; A^5 's podem ser iguais ou diferentes; B^2 é um grupo de α,γ -dionila tendo 5 a 30 átomos de carbono.

Os exemplos dos sais de carboxilato de estanho incluem (1) sais de dicarboxilato de estanho (II) (preferivelmente sais de carboxilato tendo 8 a 20 átomos de carbono), (2) sais de carboxilato de diidrocarbilo estanho - (IV) (incluindo sais de bisidrocarbilo dicarboxilato), bis(α,γ -dicetonatos), alcóxi haletos, hidróxidos de sal monocarboxilato, alcóxi (triidrocarbilo silóxidos), alcóxi (diidrocarbilo alcóxi silóxidos), bis(triidrocarbilo silóxidos), e bis(diidrocarbilo alcóxi silóxidos). O grupo de hidrocarbila ligado diretamente ao estanho tem preferivelmente pelo menos quatro átomos de carbono e mais preferivelmente quatro a oito átomos de carbono.

Os exemplos dos compostos de titânio incluem tetraalcóxidos, bis(α,γ -dicetonatos) de dialcoxila, e

tetraquis (triidrocarbióxi silóxidos) de titânio (IV). Tetraalcóxidos são preferivelmente utilizados. Os exemplos de água preferivelmente utilizada incluem somente água, uma solução em álcool ou outros solventes, micela dispersa em um solvente de hidrocarboneto. Além disso, água contida em compostos que podem liberar água durante a reação, como água adsorvida em uma superfície sólida e água de substâncias hidratadas podem ser efetivamente utilizadas, se necessário.

Esses dois materiais para formar um promotor de condensação podem ser alimentados separadamente ou como uma mistura imediatamente antes do uso em um sistema de reação. Preservação de longa duração da mistura, entretanto, não é recomendada devido à decomposição do composto de metal.

Com a quantidade do promotor de condensação a ser utilizada, as quantidades do componente de metal no composto de metal e água contribuindo para a reação para a quantidade total dos grupos de hidrocarbilóxi silila são individualmente preferivelmente 0,1 ou mais na base molar. Prefere-se que água eficaz esteja presente em uma razão molar de aproximadamente 0,5 a 3 para a quantidade total dos grupos de hidrocarbilóxi silila ligados às extremidades de polímero durante e antes do processo de condensação, embora o limite superior dependa do objetivo e condições de reação. A razão molar do componente de metal dos compostos de metal para água está preferivelmente na faixa de aproximadamente 1/0,5 - 1/20, embora pode aprofundar em condições de reação exigidas.

Na presente invenção, após o composto de hidrocarbilóxi silano ser deixado reagir com a extremidade ativa do polímero, pode ser deixado reagir com um promotor de condensação e então com um dos compostos de éster de ácido carboxílico dos álcoois poliídricos.

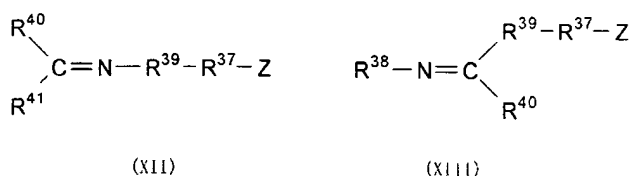
A quantidade do modificador utilizado para o componente (A) do catalisador de polimerização descrito abaixo está na faixa de 0,1 a 100 e preferivelmente 1,0 a 50 na base molar, embora a quantidade dependa da taxa de modificação terminal do polímero modificado resultante. Tal faixa na quantidade do modificador promove a reação de modificação que pode produzir um polímero não contendo um componente insolúvel em tolueno (gel) e apresentando baixo acúmulo de calor elevada resistência à abrasão.

Essa reação de modificação é tipicamente realizada com agitação em temperatura ambiente até 100°C por 0,5 minuto até 2 horas e preferivelmente 3 minutos até 1 hora. Um polímero de dieno conjugado tendo uma elevada taxa de modificação terminal pode ser preparado por polimerização utilizando um catalisador de acordo com condições de polimerização para obter elevada taxa viva terminal seguido por reação de modificação terminal.

O componente modificador (j) reativo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero é descrito.

O componente modificador (j) utilizado é pelo menos um selecionado dos compostos representados pela fórmula geral (XII) e (XIII):

Fórmula química 16



onde Z é um substituinte para reagir ou interagir com uma carga orgânica ou inorgânica; R^{37} é uma ligação única ou um grupo orgânico divalente; R^{30} é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um grupo orgânico cíclico juntamente com R^{39} ou R^{40} ; R^{39} é uma ligação única, um grupo orgânico divalente, ou um grupo

orgânico trivalente que forma um grupo orgânico cíclico juntamente com R^{38} , R^{40} , ou R^{41} ; R^{40} é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um grupo orgânico cíclico juntamente com R^{38} , R^{39} ou R^{41} ; R^{41} é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um grupo orgânico cíclico juntamente com R^{38} , R^{39} ou R^{40} , com a condição de que cada grupo ligado ao átomo de carbono imino é ligado através de um átomo de carbono, e R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} e Z são individualmente substituinte que não contém um próton ativo desativando o sítio de metal orgânico ativo. Na fórmula (XII), pelo menos um de R^{40} e R^{41} é ligado ao carbono imino através de um átomo de carbono, e o R^{39} na fórmula (XIII) é ligado ao carbono imino através de um átomo de carbono.

Na fórmula, Z é um grupo aminofenila N,N-dissubstituído, grupo imino ou grupo amino cíclico.

Os exemplos do componente modificador (j) incluem dimetil amino benzilideno etilamina,

dietil amino benzilideno etil amina; dietil amino benzilideno etil amina; dimetil amino benzilideno anilina, dimetil amino benzilideno n-butil anilina, dimetil amino benzilideno dodecil anilina, dimetil amino benzilideno metóxi anilina, dimetil amino benzilideno dimetil aminoanilina, bis(dimetil aminofenila) metilideno butilamina, bis(dimetil amino fenila) metilideno n-octil amina, bis(dietil aminofenila) metilideno butilamina, bis(dietil aminofenila) metilideno n-octil amina, benzilideno dimetil amino anilina, metóxi benzilideno dimetil amino anilina, 1-metil-4-penteno-2-ila- metilideno dimetil anilina, 1,3-dimetil butilideno dimetil anilina, e uma mistura dos mesmos; fenileno bis(dimetil amino benzilideno amina); e benzilideno (1-hexametilenoimino) anilina, benzilideno (1-pirrolidino) anilina, dimetil amino

benzilideno (1-hexametileno imino) anilina, dimetil amino
benzilideno (1-pirrolidino) anilina, (1-hexametileno imino)
benzilideno anilina, (1-pirrolidino) benzilideno anilina,
benzilideno ((4-n-butil-1-piperazino) metila) anilina,
5 benzilideno ((3-(1-metila) pirrolidino) metila) anilina,
((4-n-butila-1-piperazino) metila) benzilideno anilina,
((3-(1-metila) pirrolidino) metila) benzilideno anilina, e
misturas dos mesmos.

Sistema catalisador

10 O sistema catalisador utilizado para
polimerização do polímero ativo terminal é descrito.

Preferivelmente, o composto de dieno conjugado é
polimerizado utilizando um sistema catalisador
compreendendo: componente (A): um composto de elemento de
15 terra rara de lantanóide de número atômico 57 a 71 na
tabela periódica ou um produto de reação do mesmo com uma
base Lewis,

Componente (B): um composto de alumínio orgânico
representado pela fórmula geral (XXX):

20
$$\text{AlR}^{60}\text{R}^{61}\text{R}^{62}\dots (\text{XXX})$$

Onde R^{60} e R^{61} podem ser iguais ou diferentes, e
são individualmente um grupo de hidrocarboneto C1-C10 ou um
átomo de hidrogênio; R^{62} é um grupo de hidrocarboneto C1-
C10; e R^{62} pode ser igual ou diferente de R^{60} ou R^{61} , e

25 Componente (C): pelo menos um de um ácido Lewis,
um complexo de um haleto de metal com uma base Lewis, e um
composto orgânico contendo halogênio ativo.

O sistema catalisador pode conter ainda
componente (D): aluminoxano. Prefere-se que o sistema
30 catalisador seja preliminarmente preparado na presença dos
componentes (A), (B), (C), e (D) e monômero de dieno
conjugado.

Na presente invenção, o componente (A) no sistema catalisador utilizado na polimerização do polímero ativo terminal é um composto de elemento de terra rara de lantanóide de número atômico 57 a 71 na tabela periódica ou um produto de reação do mesmo com uma base Lewis. Entre os compostos de elemento de terra rara de lantanóide de número atômico 57 a 71 são preferidos neodímio, praseodímio, cério, lantânio, gadolínio e misturas dos mesmos, e é mais preferido neodímio.

Compostos de elemento de terra rara de lantanóide preferíveis têm a forma de sais solúveis em solventes de hidrocarboneto. Os exemplos de tais sais incluem sais de ácido carboxílico, alcóxidos, complexos de β -dicetona, fosfatos e fosfitos dos elementos de metal de terra rara. Entre eles são preferidos sais de ácido carboxílico e sais de fosfato e são mais preferidos sais de ácido carboxílico.

Os exemplos dos solventes de hidrocarboneto incluem hidrocarbonetos alifáticos saturados C4 a C10, como butano, pentano, hexano e heptano; hidrocarbonetos alicíclicos saturados C5 a C20, como ciclopentano e cicloexano; monoolefinas, como 1-buteno e 2-buteno; hidrocarbonetos aromáticos, como benzeno, tolueno, e xileno; e hidrocarbonetos halogenados, como cloreto de metileno, clorofórmio, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno e clorotoluenos.

Os sais de ácido carboxílico dos elementos de terra rara são representados pela fórmula geral (XXXI):

$(R^{63}-CO_2)_3M...$ (XXXI) onde R^{63} é um grupo de hidrocarboneto tendo 1 a 20 átomos de carbono; M é um composto de elemento de terra rara de lantanóide de número atômico 57 a 71 na tabela periódica. R^{29} pode ser saturado ou insaturado, é preferivelmente um grupo alquenila ou

alquila, e pode ser linear, ramificado ou cíclico. O grupo carboxila é ligado a um átomo de carbono primário, secundário ou terciário. Os exemplos dos sais de ácido carboxílico incluem sais de ácido octanóico, ácido 2-etil hexanóico, ácido oléico, ácido neodecanóico, ácido esteárico, ácido benzóico, ácido naftênico, e ácido Versatic (nome comercial pela Shell Chemical Company; ácido carboxílico do qual um grupo carboxila é ligado a um átomo de carbono terciário). Entre eles são preferidos sais de ácido 2-etil hexanóico, ácido neodecanóico, ácido naftênico e ácido Versatic.

Os alcóxidos dos elementos de terra rara são representados pela fórmula geral (XXXII):



onde R^{64} é um grupo de hidrocarboneto tendo 1 a 20 átomos de carbono; M é um composto de elemento de terra rara de lantanóide de número atômico 57 a 71 na tabela periódica. Os exemplos de grupos alcóxi representados por $R^{30}O$ incluem grupo 2-etil-hexil alcóxi, grupo oleil alcóxi, grupo estearil alcóxi, grupo fenóxi, e grupo benzilalcóxi. Entre eles são preferidos grupo 2-etil-hexil alcóxi e grupo benzil alcóxi.

Os exemplos dos complexos β -dicetona dos elementos de terra rara incluem complexos de acetil acetona, complexos de benzoíl acetona, complexos de propionitril acetona, complexos de valeril acetona, e complexos de etil acetil acetona dos elementos de terra rara. Entre eles são preferidos complexos de acetil acetona e complexos de etil acetil acetona.

Os exemplos dos fosfatos e fosfitos dos elementos de terra rara incluem sais dos elementos de terra rara com bis(2-etil hexil) fosfato, bis(1-metil heptil) fosfato, bis(p-nonil fenil) fosfato, bis(polietileno glicol-p-nonil

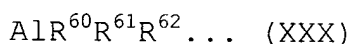
fenil) fosfato, bis(-1-metil heptil) (2-etil hexil) fosfato, bis(-2-etil hexil) (p-nonil fenil) fosfato, mono-2-etil hexil 2-etil hexil fosfonato, mono-p-nonil fenil 2-etil hexil fosfonato, bis(2-etil hexil) ácido fosfínico, 5 bis(-1-metil heptil) ácido fosfínico, bis(p-nonil fenil) ácido fosfínico, bis(-1-metil heptil) (2-etil hexil) ácido fosfínico, e bis(2-etil hexil) (p-nonil fenil) ácido fosfínico. Entre eles são preferidos sais dos elementos de terra rara com bis(2-etil hexil) fosfato, bis(1-metil 10 heptil) fosfato, mono-2-etil hexil 2-etil hexil fosfonato, e bis(2-etil hexil) ácido fosfínico.

Entre esses compostos contendo elemento de terra rara são particularmente preferidos sais de fosfato e sais de ácido carboxílico de neodímio. São mais preferidos sais 15 de ácido carboxílico ramificado de 2-etil hexanoato de neodímio, neodecanoato de neodímio, e Versatato de neodímio.

O componente (A) pode ser um produto de reação do composto contendo elemento de terra rara com uma base 20 Lewis. Esse produto de reação apresenta solubilidade aperfeiçoada do composto contendo elemento de terra rara em solventes devido à base Lewis e pode ser preservada em um estado estável por uma longa duração. A base Lewis, utilizada para aumentar a solubilidade do composto contendo 25 elemento de terra rara em solventes e assegurar estabilidade de armazenagem durante um longo prazo, é utilizada em uma quantidade de 0 a 30 mol, preferivelmente 1 a 10 mol com relação a 1 mol de elemento de terra rara na forma de uma mistura ou produto de reação do mesmo. Os 30 exemplos das bases Lewis incluem acetil acetona, tetraidrofurano, piridina, N,N-dimetil formamida, tiofeno, éter difenil, trietil amina, compostos de fósforo orgânico, e álcool monovalente ou divalente.

Esses compostos contendo elemento de terra rara ou produtos de reação desses compostos com as bases Lewis como componente (A) podem ser utilizados individualmente ou em combinação de dois ou mais.

5 O componente (B) no sistema catalisador utilizado para polimerização do polímero ativo terminal na presente invenção é um composto de alumínio orgânico representado pela fórmula geral (XXVII):



10 Onde R^{60} e R^{61} podem ser iguais ou diferentes e são individualmente um grupo de hidrocarboneto tendo 1 a 10 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio; R^{62} é um grupo de hidrocarboneto tendo 1 a 10 átomos de carbono; e R^{62} podem ser igual ou diferente de R^{60} ou R^{61} . Os exemplos dos
15 compostos de alumínio orgânico representados pela fórmula (XXX) incluem trimetil alumínio, trietil alumínio, tri-n-propil alumínio, triisopropil alumínio, tri-n-butil alumínio, triisobutil alumínio, tri-t-butil alumínio, tripentil alumínio, triexil alumínio, tricicloexil
20 alumínio, e trioctil alumínio; hidreto de dietil alumínio, hidreto de di-n-propil alumínio, hidreto de di-n-butil alumínio, hidreto de diisobutil alumínio, hidreto de diexil alumínio, hidreto de diisoexil alumínio, hidreto de dioctil alumínio, e hidreto de diisooctil alumínio; diidreto de
25 etil alumínio, diidreto de n-propil alumínio, e diidreto de isobutil alumínio. Entre eles são preferidos trietil alumínio, triisobutil alumínio, hidreto de dietil alumínio, e hidreto de diisobutil alumínio. Esses compostos de alumínio orgânico como componente (B) podem ser utilizados
30 individualmente ou em combinação de dois ou mais.

Na presente invenção, o componente (C) no sistema catalisador utilizado para polimerização do polímero ativo terminal é pelo menos um haleto selecionado do grupo que

consiste em ácidos Lewis, complexos de haletos de metal e bases Lewis, compostos orgânicos contendo halogênios ativos.

5 O ácido Lewis é Lewis ácido e solúvel em hidrocarbonetos. Os exemplos de tais compostos incluem dibrometo de metil alumínio, dicloreto de metil alumínio, dibrometo de etil alumínio, dicloreto de etil alumínio, dibrometo de butil alumínio, dicloreto de butil alumínio, brometo de dimetil alumínio, cloreto de dimetil alumínio, 10 brometo de dietil alumínio, cloreto de dietil alumínio, brometo de dibutil alumínio, cloreto de dibutil alumínio, sesquicloreto de metil alumínio, sesquibrometo de metil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio, sesquibrometo de etil alumínio, dicloreto de dibutil estanho, tribrometo de 15 alumínio, tricloreto de antimônio, pentacloreto de antimônio, tricloreto de fósforo, pentacloreto de fósforo, tetracloro de estanho, e tetracloro de silício. Entre eles são preferidos cloreto de dietil alumínio, sesquibrometo de etil alumínio, dicloreto de etil alumínio, 20 brometo de dietil alumínio, sesquicloreto de etil alumínio e dibrometo de etil alumínio.

Além disso, os produtos de reação de alquil alumínios e halogênio, como trietil alumínio, e bromo podem ser utilizados.

25 Os exemplos dos haletos de metal contidos nos complexos dos haletos de metal e bases Lewis incluem 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 30 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, iodeto de ouro, e brometo de ouro. Entre eles são preferidos cloreto de magnésio, cloreto de cálcio, cloreto de bário, cloreto de manganês, cloreto de zinco, e cloreto de cobre, e particularmente preferidos são cloreto de magnésio, cloreto de manganês, cloreto de zinco e cloreto de cobre.

Exemplos preferidos das bases Lewis para formar complexos com os haletos de metal incluem compostos de fósforo, compostos de carbonila, compostos de nitrogênio, compostos de éter, e álcoois. Os exemplos de tais compostos preferidos incluem fosfato de tributila, fosfato de tri-2-etil hexila, fosfato de trifenila, fosfato de tricresila, trietil fosfina, tributil fosfina, trifenil fosfina, dietil fosfinoetano, difenil fosfino etano, acetil acetona, benzoíl acetona, propionitril 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 octanóico, ácido 2-etil hexanóico, ácido oléico, ácido esteárico, ácido benzóico, ácido naftênico, ácido Versatic, trietil amina, N,N-dimetil acetamida, tetraidrofurano, éter difenil, álcool de 2-etil hexila, álcool de oleíla, álcool de estearila, fenol, álcool de benzila, 1-decanol e álcool de laurila. Entre eles são mais preferidos tri(2-etil hexil) fosfato, fosfato de tricresila, acetil acetona, ácido 2-etil hexanóico, ácido Versatic, álcool 2-etil hexila, 1-decanol e álcool de laurila.

A base Lewis é deixada reagir em uma quantidade de 0,01 a 30 mol, preferivelmente 0,5 a 10 mol para 1 mol

de haleto de metal. O uso do produto de reação com a base Lewis pode reduzir o metal residual que resta no polímero.

Os exemplos dos compostos orgânicos contendo halogênios ativos incluem cloreto de benzila.

5 Na presente invenção, preferivelmente, o sistema catalisador utilizado na polimerização do polímero ativo terminal contém um composto de alumínioóxi orgânico, denominado aluminoxano, como o componente (D), além dos componentes (A) a (C). Os exemplos de aluminoxanos incluem
10 metil aluminoxano, etil aluminoxano, propil aluminoxano, butil aluminoxano e cloro aluminoxano. A adição de aluminoxano como o componente (D) obtém uma distribuição de peso molecular estreita e aumenta a atividade catalítica.

15 A quantidade e proporção de cada componente no sistema catalisador utilizado na presente invenção podem ser determinadas dependendo da finalidade e necessidade. Preferivelmente, o componente (A) é utilizado em uma quantidade de 0,00001 a 1,0 mM, mais preferivelmente 0,0001 a 0,5 mM para 100 g de composto de dieno conjugado. A
20 quantidade do componente (A) compreendido nessa faixa assegura atividade de polimerização e não requer processo de retirar cinzas.

A razão molar do componente (A) para o componente (B) é 1:1 a 1:700 e preferivelmente 1:3 a 1:500.

25 A razão molar de halogênio no componente (A) para aquela no componente (C) é 1:0,1 a 1:30, preferivelmente 1:0,2 a 1:15, e mais preferivelmente 1:2,0 a 1:5,0.

A razão molar de alumínio no componente (D) para o componente (A) é 1:1 a 700:1, preferivelmente 3:1 a
30 500:1. Essas faixas nas quantidades e proporções dos componentes de catálise aumentam muito a atividade do catalisador e não requerem processo de remover o resíduo catalisador.

Além dos componentes (A) a (C), a polimerização pode ser realizada na presença de hidrogênio gasoso para regular o peso molecular do polímero.

5 Além dos componentes (A), (B), (C), compostos de dieno conjugado como 1,3-butadieno podem ser adicionados em uma pequena quantidade, mais especificamente, 0 a 1000 mol para 1 mol de componente (A) como um componente catalisador adicional, se necessário. Embora os compostos de dieno conjugado como 1,3-butadieno não sejam componentes
10 essenciais para o catalisador, o uso desses componentes aumenta adicionalmente a atividade catalítica.

O catalisador é preparado, por exemplo, dissolvendo os componentes (A) a (C) em um solvente, e opcionalmente deixando reagir com compostos de dieno conjugado como 1,3-butadieno, se necessário.
15

A ordem da adição desses componentes não é limitada. Além disso, aluminoxano pode ser adicionado como o componente (D). Em vista de atividade de polimerização alta e tempo de indução de polimerização curto, prefere-se
20 que esses componentes sejam preliminarmente misturados, deixados reagir, e curados. A temperatura de cura é tipicamente aproximadamente 0 a 100°C, e preferivelmente 20 a 80°C. Abaixo de 0°C, a cura pode ser insuficiente. Acima de 100°C, a atividade catalítica pode diminuir e a
25 distribuição de peso molecular pode ser tornar ampla.

O tempo de cura não é limitado, e pode ser realizado pelo contato na linha antes da alimentação para dentro de um reator de polimerização. Em geral, a cura pode ser obtida por pelo menos 0,5 minuto e o catalisador
30 resultante é estável por vários dias.

Preparação de polímero tendo sítio de metal orgânico ativo

Na preparação do polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo, o composto de dieno conjugado é preferivelmente polimerizado em solução utilizando o sistema catalisador contendo um composto de elemento de terra rara de lantanóide em um solvente orgânico. Na polimerização de solução, o solvente utilizado é um solvente orgânico inativo. Os exemplos dos solventes orgânicos inativos incluem hidrocarbonetos alifáticos saturados tendo 4 a 10 átomos de carbono, como butano, pentano, hexano, e heptano; hidrocarbonetos alicíclicos saturados tendo 5 a 20 átomos de carbono, como ciclopentano e cicloexano; monoolefinas como 1-buteno e 2-buteno; hidrocarbonetos aromáticos como benzeno, tolueno e xileno; hidrocarbonetos halogenados, como cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno e clorotolueno. Entre eles são preferidos hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos alicíclicos tendo 5 a 6 átomos de carbono. Esses solventes podem ser utilizados individualmente ou em combinação de dois ou mais.

Os exemplos dos monômeros utilizados na polimerização incluem 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno e 2,3-dimetil-1,3-butadieno. São preferidos 1,3-butadieno e isopreno, e particularmente preferido é 1,3-butadieno. Esses podem ser utilizados individualmente ou em combinação.

A concentração do monômero no solvente é preferivelmente 5 a 50 por cento em massa, e mais preferivelmente 10 a 30 por cento em massa.

O polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo deve ser preparado em uma temperatura de 25°C ou menos, e preferivelmente na faixa de 10 a -78°C. Em uma temperatura

acima de 25°C, a reação de polimerização não pode ser adequadamente controlada, resultando em uma diminuição no teor de ligação cis-1,4 e um aumento no teor de ligação de vinil no polímero de dieno conjugado. Em uma temperatura
5 abaixo de -78°C, que está abaixo da temperatura de solidificação do solvente, a polimerização não pode ser realizada.

O polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo pode ser preparado por um processo de batelada ou contínuo.
10 Para evitar desativação do catalisador de elemento de terra rara e polímero durante a preparação do polímero de dieno conjugado, a contaminação do sistema de reação de polimerização por desativação de compostos como oxigênio, água, e dióxido de carbono deve ser suprimida tanto quanto
15 possível.

Na presente invenção, o polímero resultante tendo o sítio de metal orgânico ativo é deixado reagir com os componentes modificadores (a) a (j) em uma quantidade estequiométrica ou uma quantidade em excesso com relação ao
20 sítio de metal orgânico ativo do polímero de modo que o terminal ativo ligado ao polímero reage com os componentes modificadores.

Na presente invenção, após, a modificação, qualquer antioxidante conhecido e álcool para terminar a
25 polimerização podem ser adicionados, se necessário.

O processo de modificação segue processos posteriores conhecidos como remoção de solvente para recuperar o polímero de dieno conjugado modificado pretendido.

30 Polímero de dieno conjugado modificado

No polímero de dieno conjugado modificado da presente invenção, a taxa de modificação não é menor do que 40%, e a microestrutura da fração de butadieno determinada

pela espectroscopia infravermelha transformada de Fourier deve satisfazer a relação (I):

Teor de ligação cis-1,4 $\geq 98,00$ (%)... (I)

Além disso, o polímero de dieno conjugado modificado tem preferivelmente uma razão (Mw/Mn) do peso molecular médio ponderal (Mw) para o peso molecular médio numérico (Mn), em outras palavras, uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn), na faixa de 1,6 a 3,5, e mais preferivelmente 1,6 a 2,7.

O peso molecular médio ponderal (Mw) e o peso molecular médio numérico (Mn) são determinados utilizando uma curva de calibragem de poliestireno por cromatografia de permeação de gel (GPC).

O controle da distribuição de peso molecular (Mw/Mn) do polímero de dieno conjugado modificado compreendido na faixa facilita amassamento de uma composição de borracha contendo esse polímero de dieno conjugado modificado com elevada capacidade de processamento, resultando em excelentes características mecânicas da composição de borracha.

O peso molecular médio numérico (Mn) do polímero de dieno conjugado modificado da presente invenção está preferivelmente compreendido na faixa de 100.000 a 500.000, e mais preferivelmente 150.000 a 300.000. O controle do peso molecular médio numérico do polímero de dieno conjugado modificado compreendido nessa faixa assegura elevada resistência à abrasão de borracha vulcanizada sem uma diminuição significativa em módulo elástico e um aumento significativo em perda de histerese. Além disso, uma composição de borracha contendo o polímero de dieno conjugado modificado apresenta excelente capacidade de processamento por amassamento. Um peso molecular médio numérico que excede 500.000 não pode satisfazer a exigência

essencial da presente invenção, isto é, uma taxa de modificação terminal do polímero de dieno conjugado modificado não inferior a 40%, em alguns casos.

5 Preferivelmente, o polímero de dieno conjugado modificado da presente invenção contém 800 a 100 por cento de massa da unidade de monômero 1,3-butadieno e 20 a 0 por cento de massa de outra unidade de monômero copolimerizável com 1,3-butadieno.

10 Mais preferivelmente, o polímero de dieno conjugado modificado da presente invenção consiste em unidade de monômero 1,3-butadieno somente, isto é, o polímero de dieno é borracha de polibutadieno (BR).

15 Os exemplos dos outros monômeros copolimerizáveis com 1,3-butadieno incluem compostos de dieno conjugado tendo 5 a 8 átomos de carbono e compostos de vinil aromático. Entre eles, compostos de dieno conjugado tendo 5 a 8 átomos de carbono são particularmente preferidos. Os exemplos dos compostos de dieno conjugado tendo 5 a 8 átomos de carbono incluem 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, e 1,3-hexadieno. Os
20 exemplos dos compostos de vinil aromático incluem estireno, p-metil estireno, α -metil estireno e vinil naftaleno.

Composição de borracha

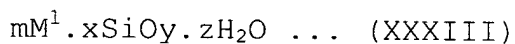
25 A composição de borracha da presente invenção deve conter 10 por cento de massa ou mais do polímero de dieno conjugado modificado no componente de borracha inteiro. Em um teor do polímero de dieno conjugado modificado de 10 ou mais por cento de massa no componente de borracha inteiro, a composição apresenta interação
30 satisfatória com cargas. O teor do polímero de dieno conjugado modificado no componente de borracha inteiro está preferivelmente compreendido na faixa de 30 a 100 por cento

de massa, e mais preferivelmente 40 a 100 por cento de massa.

Os polímeros de dieno conjugados modificados podem ser utilizados individualmente ou em combinação de dois ou mais tipos diferentes. Componentes de borracha utilizados juntamente com polímero de dieno conjugado modificado, se necessário, são borracha natural e borrachas de dieno sintéticas. Os exemplos das borrachas de dieno sintéticas incluem copolímeros de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), borracha de butila (OOR), copolímeros de etileno-propileno e misturas dos mesmos. Essas borrachas podem conter uma estrutura parcialmente ramificada que é introduzida por modificadores multifuncionais como tetracloreto de estanho.

A composição de borracha da presente invenção pode conter negro de fumo ou combinação de negro de fumo e cargas inorgânicas como cargas de reforço. Qualquer negro de fumo convencionalmente utilizado como agentes de reforço para borracha pode ser utilizado sem restrição. Os exemplos do negro de fumo incluem FEF, SRF, HAF, ISAF, e SAF. Preferivelmente, negro de fumo tem um número de adsorção de iodo (IA) não inferior a 60 mg/g e um número de ftalato de dibutila (DBP) não inferior a 80 mL/100 g. O uso de tal negro de fumo melhora significativamente as características mecânicas. Em particular, HAF, ISAF e SAF, que apresentam elevada resistência à abrasão, são preferidos.

As cargas inorgânicas utilizadas na invenção são sílica e/ou compostos representados pela fórmula geral (XXXIII):



Na fórmula (XXXIII), M^1 é pelo menos um selecionado de um metal selecionado entre alumínio, magnésio, titânio, cálcio, e zircônio, óxidos e hidróxidos

dos mesmos, hidratos dos mesmos, e carbonatos dos mesmos; e m, x, y e z são individualmente um número inteiro de 1 a 5, um número inteiro de 0 a 10, um número inteiro de 2 a 5, e um número inteiro de 0 a 10, respectivamente. Na fórmula, se tanto x como z for igual a 0, o composto inorgânico é pelo menos um dos metais selecionados entre alumínio, magnésio, titânio, cálcio e zircônio, óxidos dos mesmos, e hidróxidos dos mesmos.

Os exemplos das cargas inorgânicas representadas pela fórmula (XXXIII) incluem alumina (Al_2O_3), por exemplo, γ -alumina, α -alumina; monohidrato de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), por exemplo boemita e diásporo; hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$], por exemplo, gibbsita e baierita; carbonato de alumínio [$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_2$], hidróxido de magnésio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], óxido de magnésio (MgO), carbonato de magnésio (MgCO_3), talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), atapulgita ($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), titânio branco (TiO_2), titânio negro (TiO_{2n-1}), óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], óxido de magnésio de alumínio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), argila ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pirofiilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), silicato de alumínio (por exemplo, Al_2SiO_5 e $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), silicato de magnésio (por exemplo, Mg_2SiO_4 e MgSiO_3), silicato de cálcio (por exemplo, Ca_2SiO_4), silicato de alumínio cálcio (por exemplo, $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), silicato de magnésio cálcio (CaMgSiO_4), carbonato de cálcio (CaCO_3), óxido de zircônio (ZrO_2), hidróxido de zircônio [$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], carbonato de zircônio [$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$], e aluminossilicatos cristalinos contendo hidrogênio, metal alcalino, ou carga de correção de metal alcalino terroso, por exemplo, vários zeólitos. Preferivelmente, M^1 na fórmula (XXXIII) é pelo menos um selecionado entre metal de alumínio, óxido de alumínio,

hidróxido de alumínio, hidratos dos mesmos, e carbonato de alumínio.

Os compostos inorgânicos representados pela fórmula (XXXIII) podem ser utilizados individualmente ou em
5 combinação de dois ou mais. Esses compostos podem ser utilizados juntamente com sílica.

A carga inorgânica mais preferida é sílica na presente invenção. O tipo da sílica não é limitado, e qualquer tipo de sílica convencionalmente utilizada como
10 carga de reforço para borracha pode ser utilizada.

Os exemplos de sílica incluem sílica úmida (ácido silícico aquoso), sílica seca (anidrido de sílica), silicato de cálcio e silicato de alumínio. Entre eles é mais preferido sílica úmida, que apresenta compatibilidade
15 significativa entre características de falha e agarramento úmido.

No caso de uso combinado de negro de fumo e cargas inorgânicas na presente invenção, a razão em peso é preferivelmente 95:5 a 5:95 em vista de desempenho.

Preferivelmente, a carga de reforço é composta em uma quantidade de 10 a 100 partes por massa para 100 partes por massa de componentes de borracha. Uma quantidade da carga de reforço de 10 partes por massa ou mais dos componentes de borracha assegura elevado reforço e outras
20 características mecânicas. Uma quantidade de 100 partes por massa ou menos assegura elevada capacidade de processamento. Uma quantidade na faixa de 20 a 80 partes por massa é particularmente preferida em vista de reforço e outras características mecânicas e capacidade de
25 processamento.
30

No caso de uso da sílica como carga de reforço na composição de borracha da presente invenção, qualquer agente de acoplamento de silano pode ser composto para

aperfeiçoar adicionalmente as características de reforço. Os exemplos dos agentes de acoplamento de silano incluem

5 Tetrassulfeto de bis(3-trietóxi silil propila),
 Trissulfeto de bis(3-trietóxi silil propila),
 Dissulfeto de bis(3-trietóxi silil propila),
 Tetrassulfeto de bis(2-trietóxi silil etila),
 Tetrassulfeto de bis(3-trimetóxi silil propila),
 Tetrassulfeto de bis(3-trimetóxi silil etila),
 3-mercapto propil trimetóxi silano,
 10 3-mercapto propil trietóxi silano,
 2-mercapto etil trimetóxi silano,
 2-mercapto etil trietóxi silano, tetrassulfeto de
 3-trimetóxi silil propila-N,N-dimetil tiocarbamoíla,
 tetrassulfeto de 3-trietóxi silil propil-N,N-dimetil
 15 tiocarbamoíla, tetrassulfeto de 3-trietóxi silil etil-N,N-
 dimetil tiocarbamoíla, tetrassulfeto de 3-trimetóxi silil
 propil benzotiazol, tetrassulfeto de 3-trietóxi silil
 propil benzotiazol, monossulfeto de 3-trietóxi silil propil
 metacrilato, monossulfeto de 3-trimetóxi silil propil
 20 metacrilato, tetrassulfeto de bis(3-dietóxi metil silil
 propila), 3-mercapto propil dimetóxi metil silano,
 tetrassulfeto de dimetóxi metil silil propil-N,N-dimetil
 tiocarbamoíla, e tetrassulfeto de dimetóxi metil silil
 propil benzotiazol. Entre esses são preferidos
 25 tetrassulfeto de bis(3-trietóxi silil propila), e
 tetrassulfeto de 3-trimetóxi silil propil benzotiazolila em
 vista de características de reforço. Esses agentes de
 acoplamento de silano podem ser utilizados individualmente
 ou em combinação de dois ou mais.

30 A quantidade preferida do agente de acoplamento
 de silano composto na composição de borracha da presente
 invenção é determinada na faixa de 1 a 20 por cento de
 massa, embora dependa do tipo do agente de acoplamento de

silano. O controle nessa faixa assegura o efeito do agente de acoplamento sem congelação do componente de borracha. A quantidade mais preferida do agente de acoplamento de silano está na faixa de 5 a 15 por cento de massa em vista do efeito mais significativo do agente de acoplamento sem congelação.

A composição de borracha da presente invenção pode conter ainda vários aditivos genericamente utilizados em indústrias de borracha, como agentes de vulcanização, aceleradores de vulcanização, óleos de processo, antioxidantes, agentes anti-vulcanização prematura, óxido de zinco, e ácido esteárico compreendido no escopo da presente invenção.

A composição de borracha da presente invenção é genericamente reticulável com enxofre. Enxofre é preferivelmente utilizado como agente de vulcanização. A quantidade na base de enxofre elementar do agente de vulcanização utilizado é preferivelmente 0,1 a 10,0 partes por massa, e mais preferivelmente 1,0 a 5,0 partes por massa a 100 partes por massa do componente de borracha. Em 0,1 parte por massa ou mais, a borracha vulcanizada apresenta elevada resistência à ruptura, elevada resistência à abrasão, e baixo acúmulo de calor. Em 10,0 partes por massa ou menos, a elasticidade de borracha é satisfatória.

Os exemplos dos aceleradores de vulcanização utilizados na presente invenção incluem, porém não são limitados a, tiazóis, como M-(2-mercaptobenzotiazol), DM (dissulfeto de dibenzotiazil), e CZ (sulfenamida N-cicloexil-2-benzotiazol); e guanidinas, como DPG (difetil guanidina). Os agentes de vulcanização são compostos em uma quantidade preferivelmente de 0,1 a 5,0 partes por massa e

mais preferivelmente 0,2 a 3,0 partes por massa a 100 partes por massa.

Os exemplos de óleo de processo que podem ser compostos na composição de borracha da presente invenção incluem óleos parafínicos, óleos naftênicos e óleos aromáticos. Óleos preferidos são óleos aromáticos para aplicação exigindo elevada resistência à tração e resistência à abrasão, ou óleos naftênicos ou óleos parafínicos para aplicação que exigem baixa perda de histerese e excelentes características de temperatura baixa. A quantidade de óleo de processo está preferivelmente compreendida na faixa de 0 a 100 partes por massa a 100 partes por massa. Em uma quantidade de 100 partes por massa ou menos, a borracha vulcanizada pode manter elevada resistência à tração e baixo acúmulo de calor.

Os exemplos dos antioxidantes que podem ser compostos na composição de borracha da presente invenção incluem 3C (N-isopropil-N'-fenil-p-fenileno diamina), AW (6-etóxi-2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina) e condensado de temperatura elevada de difenil amina e acetona. A quantidade do antioxidante é preferivelmente 0,1 a 5,0 partes por massa e mais preferivelmente 0,3 a 3,0 partes por massa para 100 partes por massa.

A composição de borracha da presente invenção é preparada por amassamento de matérias primas com um amassador como um rolo ou um misturador interno de acordo com as formulações de composição descritas acima, construindo um pneu cru e vulcanizando o mesmo. A composição de borracha pode ser aplicada em componentes de pneu como banda de rodagem, embaixo da banda de rodagem, parede lateral, borracha de revestimento de carcaça, borracha de revestimento de correia, enchimento de friso,

antifricção, e borracha de revestimento de friso; e produtos industriais como isoladores de vibração de borracha, correias e mangueiras. Em particular, a composição pode ser preferivelmente utilizada como borracha de banda de rodagem de pneu.

Pneu

O pneu da presente invenção é produzido por qualquer processo convencional utilizando a composição de borracha da presente invenção. Em detalhe, uma composição de borracha não vulcanizada contendo vários aditivos de acordo com a presente invenção é processada em vários componentes de borracha. Esses componentes são montados em um cilindro de construção de pneu em qualquer modo convencional em um pneu cru. O pneu cru é vulcanizado pela aplicação de calor e pressão em um molde de vulcanização em um produto de borracha vulcanizada.

O pneu resultante da presente invenção apresenta consumo de combustível significativamente baixo, características de falha satisfatórias, e alta resistência à abrasão. Além disso, uma vez que essa composição de borracha tem elevada capacidade de processamento, o pneu pode ser produzido com elevada produtividade.

Exemplos

A presente invenção é descrita em mais detalhe por exemplos, porém não deve ser limitada por esses exemplos.

As propriedades dos polímeros foram determinadas de acordo com os seguintes métodos.

Propriedades de polímero

Análise de microestrutura por FT-IR

A análise foi realizada de acordo com o método descrito acima.

Determinação de peso molecular médio numérico (MN), peso molecular médio ponderal (Mw), e distribuição de peso molecular (Mw/Mn)

5 Esses foram determinados com um GPC [feito por Tosoh Corporation, HLC-8020] dotado de um refratômetro como detector de uma curva de calibragem obtida a partir da monodispersão de amostras padrão de poliestireno. A coluna utilizada foi GMHXL [feita por Tosoh Corporation], e o solvente em eluição era tetraidrofurano.

10 Taxa de modificação terminal

A taxa de modificação terminal foi determinada de acordo com o método descrito acima.

A característica de perda baixa da borracha vulcanizada foi determinada como a seguir:

15 Propriedades mecânicas

Característica de perda baixa

Utilizando um instrumento de medição de viscoelasticidade (feito por Rheometric Scientific Inc.), $\tan\delta$ (50°C) foi medido em uma temperatura de 50°C, uma
20 tensão de 5%, e uma frequência de 15 Hz. O número recíproco de $\tan\delta$ (50°C) foi calculado e indexado pelo valor (100) do Exemplo comparativo. Um índice maior indica uma característica inferior de acúmulo de calor.

Resistência à abrasão

25 A perda de abrasão foi medida utilizando um dispositivo de teste de abrasão Lambourn em temperatura ambiente. O número recíproco da perda de abrasão foi calculado e indexado pelo valor (100) do Exemplo comparativo. Um índice maior indica uma abrasão inferior
30 menor, isto é, resistência elevada à abrasão.

Resistência à rachadura

A resistência à rachadura de amostras de composições de borracha vulcanizada foi medida a 40°C de

acordo com JIS K6260. Os resultados foram indexados pelo valor (100) do Exemplo comparativo. Um índice maior indica resistência à rachadura mais elevada.

Exemplo de produção 1 <Preparação do catalisador A>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 100 mL, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno (7,11 g, 15,2 por cento de massa) em cicloexano, uma solução de 0,59 mL de neodecanoato de neodímio (0,56 mol/L) em cicloexano, uma solução (10,32 mL) de metil aluminoxano MAO em tolueno (PMAO feito por Tosoh Akzo Co., Ltda.) (concentração de alumínio: 3,23 mol), e uma solução (7,77 mL) de hidreto de diisobutil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) em hexano (0,90 mol/L) foram alimentados nessa ordem. Após a mistura ser curada em temperatura ambiente por 2 minutos, uma solução (1,45 mL) de cloreto de dietil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) em hexano (0,95 mol/L) foi adicionado, seguido por cura com agitação ocasional em temperatura ambiente por 15 minutos. A concentração de neodímio na solução de catalisador resultante foi de 0,011 mol/L.

Exemplo de produção 2 <Preparação do catalisador B>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 100 mL, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno (7,11 g, 15,2 por cento de massa) em cicloexano, uma solução (0,59 mL) de neodecanoato de neodímio (0,56 mol/L) em cicloexano, uma solução (10,32 mL) de metil aluminoxano MAO em tolueno (PMAO feito por Tosoh Akzo Co., Ltda.) (concentração de alumínio: 3,23 mol), e uma solução (7,77 mL) de hidreto de diisobutil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) em hexano (0,90 mol/L) foram alimentados nessa ordem. Após a mistura ser curada em

temperatura ambiente por 4 minutos, uma solução (2,36 mL) de cloreto de dietil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) em hexano (0,95 mol/L) foi adicionado, seguido por cura com agitação ocasional em temperatura ambiente por 15 minutos. A concentração de neodímio na solução de catalisador resultante foi de 0,011 mol/L.

Exemplo de produção 3 <Preparação de catalisador C>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 100 mL, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno (7,11 g, 15,2 por cento de massa) em cicloexano, uma solução (0,59 mL) de neodecanoato de neodímio (0,56 mol/L) em cicloexano, uma solução (10,32 mL) de metil aluminoxano MAO em tolueno (PMAO feito por Tosoh Akzo Co., Ltda.) (concentração de alumínio: 3,23 mol), e uma solução (7,77 mL) de hidreto de diisobutil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) em hexano (0,90 mol/L) foram alimentados nessa ordem. Após a mistura ser curada em temperatura ambiente por 2 minutos, uma solução (0,73 mL) de cloreto de dietil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) em hexano (0,95 mol/L) foi adicionado, seguido por cura com agitação ocasional em temperatura ambiente por 15 minutos. A concentração de neodímio na solução de catalisador resultante foi de 0,011 mol/L.

Exemplo de produção 4 <Preparação do catalisador D>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 100 mL, com um tampo de borracha, uma solução (40,00 mL) de hidreto de diisobutil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) em hexano (0,93 M) foi alimentada, e então 1,48 mL de neodecanoato de neodímio (0,73 M) em solução de cicloexano foi adicionada em gotas. A mistura foi deixada reagir em temperatura ambiente até

que a solução se tornou homogênea. Tributílica fosfina (5,4 M) foi adicionado seguido por cura por vários minutos.

Exemplo de produção 5 <Preparação de catalisador E>

5 Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 100 mL, com um tampo de borracha, uma solução de cicloexano de 7,11 g de butadieno (15,2 por cento de massa), uma solução (0,59 mL) de neodecanoato de neodímio (0,56 M) em cicloexano, uma solução (10,32 mL) de metil
10 aluminóxano MAO em tolueno (PMAO feito por Tosoh Akzo Co., Ltda.) (concentração de alumínio: 3,23 M), e uma 7,77 mL de solução de hexano de hidreto de diisobutil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) (0,90 M) foram alimentados nessa ordem. Após a mistura ser curada em temperatura
15 ambiente por 2 minutos, uma solução (0,54 mL) de cloreto de dietil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) em hexano (0,95 M) foi adicionado, seguido por cura com agitação ocasional em temperatura ambiente por 15 minutos. A concentração de neodímio na solução de catalisador
20 resultante foi de 0,011 M (mol/L)

Exemplo de produção 6 <Preparação do polímero A>

 Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno purificada, seca, em cicloexano e cicloexano seco
25 foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano contendo 12,0 por cento de massa de butadieno foram colocados.

 A seguir, 1,56 mL (teor de neodímio: 0,017 mM) de catalisador A preparado antecipadamente foi alimentado, e o
30 monômero foi polimerizado em um banho de água a 50°C por 1,5 hora. Para terminar a reação de polimerização, uma solução (2 mL) de 5 por cento de pasta de antioxidante 2,2'-metileno-bis (4-etil-6-t-butil fenol) (doravante

5 mencionado como NS-5) em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C, e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero A em um rendimento substancialmente de 100%.

Exemplo de produção 7 <Preparação do polímero B>

10 Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno purificada, seca, em cicloexano e cicloexano seco foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano contendo 5,0 por cento de massa de butadieno foram colocados.

15 A seguir, 1,56 mL (teor de neodímio: 0,017 mM) de catalisador A preparado antecipadamente foi alimentado, e o monômero foi polimerizado em um banho de água a 10°C por 3,5 horas. Para terminar a reação de polimerização, uma solução (2 mL) de 5 por cento de passa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C, e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena
20 quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero B em um rendimento substancialmente de 100%.

Exemplo de produção 8 <Preparação do polímero C>

25 Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno purificada, seca, em cicloexano e cicloexano seco foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano contendo 5,0 por cento de massa de butadieno foram colocados.

30 A seguir, 1,56 mL (teor de neodímio: 0,017 mM) de catalisador B preparado antecipadamente foi alimentado, e o monômero foi polimerizado em um banho de água a 10°C por 4 horas. Para terminar a reação de polimerização, uma solução

(2 mL) de 5 por cento de passa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C, e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero C em um rendimento substancialmente de 100%.

Exemplo de produção 9 <Preparação do polímero D>

Após polimerização em um banho de água a 50°C por 1,5 hora, de acordo com o método para o polímero A, 25 Eq de 4, 4'-bis (dietil amino) benzofenona (doravante mencionado como DEAB) com base em neodímio foi adicionado seguido por reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Um polímero D foi preparado como no polímero A.

Exemplo de produção 10 <Preparação do polímero E>

Após polimerização em um banho de água a 10°C por 3,5 horas, de acordo com o método para o polímero B, 25 Eq de DEAB com base em neodímio foi adicionado seguido por aquecimento gradual para a reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Um polímero E foi preparado como no polímero A.

Exemplo de produção 11 <Preparação do polímero F>

Após polimerização em um banho de água a 10°C por 4,0 horas, de acordo com o método para o polímero C, 25 Eq de DEAB com base em neodímio foi adicionado seguido por aquecimento gradual para a reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Um polímero F foi preparado como no polímero A.

Exemplo de produção 12 <Preparação do polímero G>

Após polimerização em um banho de água a 10°C por 4 horas, de acordo com o método para o polímero C, 25 Eq de DEAB com base em neodímio foi adicionado seguido por aquecimento gradual para a reação em um banho de água a

50°C por 1 hora. Um polímero F foi preparado como no polímero A.

Exemplo de produção 13 <Preparação do polímero H>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno purificada, seca, em cicloexano e cicloexano seco foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano contendo 15,0 por cento de massa de butadieno foram colocados.

A seguir, 1,58 mL (teor de neodímio: 0,017 mM) de catalisador C preparado antecipadamente foi alimentado, e o monômero foi polimerizado em um banho de água a 65°C por 1,0 hora. Após 0,425 mM de DEAB ser gradualmente alimentado e gradualmente resfriado a 50°C para reação por 1 hora, uma solução (2 mL) de 5 por cento de passa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C para terminar a reação de polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero H em um rendimento substancialmente de 100%.

Exemplo de produção 14 <Preparação do polímero I>

Após polimerização em um banho de água a 50°C por 1,5 hora, de acordo com o método para o polímero A, uma solução de disoctilmalato de dioctil estanho (1 Eq com base em neodímio, doravante mencionado como DOTBOM) (0,2 mol/L) foi adicionada seguida por reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Um polímero I foi preparado como no polímero A.

Exemplo de produção 15 <Preparação do polímero J>

Após polimerização em um banho de água a 10°C por 3,5 horas de acordo com o método para o polímero B, uma solução DOTBOM (0,2 mol/L, 1 Eq com base em neodímio) foi

adicionada seguida por aquecimento gradual para reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Um polímero J foi preparado como no polímero B.

Exemplo de produção 16 <Preparação do polímero K>

5 Após polimerização em um banho de água a 10°C por 4 horas de acordo com o método para o polímero C, uma solução DOTBOM (0,2 mol/L, 1 Eq com base em neodímio) foi adicionada seguida por aquecimento gradual para reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Um polímero K foi
10 preparado como no polímero C.

Exemplo de produção 17 <Preparação do polímero L>

 Após polimerização em um banho de água a 10°C por 4,0 horas de acordo com o método para o polímero C, uma solução DOTBOM (0,2 mol/L, 1 Eq com base em neodímio) foi
15 adicionada seguida por aquecimento gradual para reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Um polímero L foi
 preparado como no polímero C.

Exemplo de produção 18 <Polímero M>

 Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de
20 butadieno purificada, seca, em cicloexano e cicloexano seco foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano contendo 12 por cento de massa de butadieno foram colocados.

25 A seguir, 1,56 mL (teor de neodímio: 0,017 mM) de catalisador A preparado antecipadamente foi alimentado, e o monômero foi polimerizado em um banho de água a 10°C por 3,5 horas. Para terminar a reação de polimerização, uma
 solução (2 mL) de 5 por cento em massa de antioxidante
30 2,2'-metileno-bis (4-etil-6-t-butil fenol) (doravante mencionado como NS-5) em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco

em um secador de tambor para recuperar um polímero M em um rendimento substancialmente de 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 4.

Exemplo de produção 19 <Polímero N>

5 A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, 0,425 mM de 4,4'-bis (dietil amino) benzofenona foi adicionado e gradualmente aquecido para
10 reação em um banho de água a 50°C por 7 minutos. A 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O
15 produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero N em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 2.

Exemplo de produção 20 <Polímero O>

20 A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, 0,425 mM de 4,4'-bis (dietil amino) benzofenona (doravante mencionado como DEAB) foi adicionado
25 e gradualmente aquecido para reação em um banho de água a 50°C por 10 minutos. A 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena
30 quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero O em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 2.

Exemplo de produção 21 <Polímero P>

A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, 0,425 mM de 1-butil alizina foi adicionado e gradualmente aquecido para reação em um banho de água a 50°C por 10 minutos. A 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero P em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 2.

Exemplo de produção 22 <Polímero Q>

A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, 0,425 mM de dicloronaftoquinona (DCNQ) foi adicionado e gradualmente aquecido para reação em um banho de água a 50°C por 10 minutos. A 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero Q em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 2.

Exemplo de produção 23 <Polímero R>

A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, 0,425 mM de DEAB foi adicionado e

gradualmente aquecido para reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. A 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero R em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 2.

Exemplo de produção 24 <Polímero S>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno purificada, seca, em cicloexano e cicloexano seco foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano contendo 5 por cento de massa de butadieno foram colocados.

A seguir, 1,56 mL (teor de neodímio: 0,017 mM) de catalisador B preparado antecipadamente foi alimentado, e o monômero foi polimerizado em um banho de água a 10°C por 4 horas. A seguir, 0,425 mM de DEAB foi adicionado e gradualmente aquecido para reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Para terminar a reação de polimerização, uma solução (2 mL) de 5 por cento em massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero S em um rendimento substancialmente de 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 2.

Exemplo de produção 25 <Polímero T>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno purificada, seca, em cicloexano e cicloexano seco

foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano contendo 12 por cento de massa de butadieno foram colocados.

5 A seguir, 1,56 mL (teor de neodímio: 0,017 mM) de catalisador A preparado antecipadamente foi alimentado, e o monômero foi polimerizado em um banho de água a 10°C por 3,5 horas. A seguir, 0,425 mM de DEAB foi adicionado e gradualmente aquecido para reação em um banho de água a 10 50°C por 10 minutos. Para terminar a reação de polimerização, uma solução (2 mL) de 5 por cento em massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero T em um 15 rendimento substancialmente de 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 2.

Exemplo de produção 26 <Polímero U>

A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 20 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, uma solução de bisoctil malato de dioctil estanho (1,1 Eq. Na base de neodímio, doravante mencionado como DOTBOM) (0,2 mol/L) foi adicionada seguida por reação em um banho de água a 50°C por 5 minutos. A 25 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para 30 recuperar um polímero U em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 4.

Exemplo de produção 27 <Polímero V>

A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, uma solução de DOTBOM (1,1 eq na base de neodímio) (0,2 mol/L) foi adicionada seguida por reação em um banho de água a 50°C por 10 minutos. A 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero U em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 4.

Exemplo de produção 28 <Polímero W>

A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, uma solução de DOTBOM (1,1 eq na base de neodímio) (0,2 mol/L) foi adicionada seguida por reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. A 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero W em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 4.

Exemplo de produção 29 <Exemplo comparativo 7>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno purificada seca em cicloexano e cicloexano seco

foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano tendo cada uma das concentrações mostradas na Tabela 1 foram colocados. A seguir, o catalisador D preparado antecipadamente foi alimentado e agitado. Uma
5 solução (0,18 mL) de cloreto de dietil alumínio (feito por Kanto Chemical Co., Inc.) em hexano (0,95 M) foi adicionada. Após alimentação de um modificador, a solução foi gradualmente aquecida e agitada em um banho de água a 50°C por 1 hora. Para terminar a reação de polimerização,
10 uma solução (2 mL) de 5 por cento de antioxidante 2,2'-metileno-bis (4-etil-6-t-butil fenol) (NS-5) em álcool de isopropílico foi alimentada a 50°C, e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de
15 tambor para recuperar um polímero em um rendimento de substancialmente 100%.

Exemplo de produção 30 <Exemplo 26 e Exemplo comparativo 19>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio
20 seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno purificada, seca, em cicloexano e cicloexano seco foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano tendo uma concentração predeterminada foram colocados. A seguir, uma solução de catalisador preparada
25 antecipadamente foi alimentada para iniciar polimerização em um banho de água. Após alimentação de um modificador 1, a solução foi gradualmente aquecida e agitada em um banho de água a 50°C por 30 minutos. Uma solução (1,20 mL) de dibutóxi titânio bis(acetil acetonato), como promotor de
30 condensação, em cicloexano (1.01 M) e água deionizada (22 µL) foram alimentados, seguido por reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Para terminar a reação de polimerização, uma solução (2 mL) de 5 por cento de

antioxidante 2,2'-metileno-bis(4-etil-6-t-butil fenol) (NS-5) em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C, e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. Cada produto foi seco em um

5 secador de tambor para recuperar um polímero em um rendimento de substancialmente 100%.

Exemplo de produção 31 <Exemplo 27 e Exemplo comparativo 20>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio

10 seco, de 1 L, com um tampo de borracha, uma solução de butadieno purificada, seca, em cicloexano e cicloexano seco foram alimentados de tal modo que 400 g de solução de cicloexano tendo uma concentração predeterminada foram colocados. A seguir, uma solução de catalisador preparada

15 antecipadamente foi alimentada para iniciar polimerização em um banho de água. Após alimentação de um modificador 1, a solução foi gradualmente aquecida e agitada em um banho de água a 50°C por 30 minutos. Após alimentação de uma

20 solução de modificador 2 em hexano, a solução foi agitada a 50°C por 30 minutos. Uma solução (1,20 mL) de bis(2-etil hexanoato) de estanho (1.01 M) como promotor de condensação em cicloexano e água deionizada (22 µL) foram alimentados, seguido por reação em um banho de água a 50°C por 1 hora. Para terminar a reação de polimerização, uma solução (2 mL)

25 de 5 por cento de antioxidante 2,2'-metileno-bis(4-etil-6-t-butil fenol) (NS-5) em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C, e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. Cada produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero em

30 um rendimento de substancialmente 100%.

Exemplo de produção 32 <Exemplo comparativo 22>

Em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco de 1 L, com um tampo de borracha, 130 g de tolueno,

uma solução de metil aluminoxano MAO (PMAO feita por Tosoh Akzo Co., Ltd.) em tolueno (concentração de alumínio: 33.5 M), e 2-metóxi etil ciclopentadienil tricloro titânio (0,0335) foi alimentada nessa ordem. Após cura em temperatura ambiente por 10 minutos, a mistura foi mantida a -25°C (catalisador F). Uma solução (60 g) de butadieno purificado seco (25% em peso) em cicloexano foi adicionada à solução de catalisador F, seguido por polimerização em temperatura ambiente por 30 minutos. Após adição de um modificador, a solução foi gradualmente aquecida e foi agitada em um banho de água a 50°C por 1 hora. Para terminar a reação de polimerização, uma solução (2 mL) de 5 por cento de antioxidante 2,2'-metileno-bis(4-etil-6-t-butil fenol) (NS-5) em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C, e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero em um rendimento de substancialmente 100%.

Exemplo de produção 33 <Outros polímeros>

De acordo com o tipo e quantidade (mL) do catalisador, a concentração da solução de monômero (percentagem em massa), a temperatura de polimerização (°C), o tempo de polimerização (h), e o tipo e a quantidade (mM) do modificador descrito nas Tabelas 4, 5 e 7, uma solução de butadieno purificada seca em cicloexano e cicloexano seco foi alimentada em um recipiente de vidro purgado com nitrogênio seco de 1 L com um tampo de borracha de tal modo que 400 g de solução de cicloexano tendo uma concentração predeterminada foram colocados. A seguir, um catalisador preparado antecipadamente foi alimentado seguido por polimerização em um banho de água. Após alimentação de um modificador, a solução foi gradualmente aquecida e agitada em um banho de água a 50°C por 1 hora.

Para terminar a reação de polimerização, uma solução (2 mL) de 5 por cento de antioxidante 2,2'-metileno-bis(4-etil-6-t-butil fenol) (NS-5) em álcool isopropílico foi alimentada a 50°C, e o polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. Cada produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero em um rendimento de substancialmente 100%.

Exemplos 1 a 3 e Exemplos comparativos 1 a 7

Utilizando os polímeros A até H preparados através dos Exemplos de Produção 6 a 13, borracha de polibutadieno cis-elevada 150L feita por Ube Industries, Ltd., e o polímero preparado através do Exemplo de produção 29, composições de borracha foram preparadas de acordo com a formulação da composição 1 mostrada na Tabela 1, e foram vulcanizadas a 160°C por 15 minutos para medir as propriedades mecânicas e resistência à abrasão de cada borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 2.

Tabela 1 (Composição 1)

Primeira etapa (partes por massa)	Polibutadieno de polímero dieno (BR)	80,0
	Borracha de poliisopreno (IR)	20,0
	Negro de fumo (HAF)	50,0
	Ácido estearico	2,0
	Amaciante	10,0
	Antioxidante (Suntight A)	2,0
Segunda etapa (partes por massa)	Antioxidante (6C)	1,0
	Óxido de zinco	2,5
	Acelerador de vulcanização (D-G)	0,5
	Acelerador de vulcanização (DM-G)	0,3
	Acelerador de vulcanização (NS-G)	0,5
	Enxofre	1,5

Comentários

Polibutadieno (BR): polímero de dieno conjugado de cada Exemplo de produção da invenção

Borracha de poliisopreno (IR): IR2200 feito por JSR Corporation

Negro de fumo: SEAST® 3 (HAF) feito por Tokai Carbon Co. Ltd.

5 Antioxidante S: cera microcristalina feita por Seiko Chemical Co. ltd.

Antioxidante 6C: N-(1,3-dimetil butila)-N'-fenil-p-fenileno diamina

10 Amaciante: Fukol AROMA no. 3 feito por Fujikosan Co. Ltd.

Acelerador de vulcanização D-G: difenil guanidina

Acelerador de vulcanização DM-P: dissulfeto de mercapto benzotiazil

15 Acelerador de vulcanização NS-P: N-t-butil-2-benzotiazil sulfenamida

Tabela 2

	Exemplo compara- tivo 1	Exemplo comparati- vo 2	Exemplo compara- tivo 3	Exemplo compara- tivo 4	Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo compara- tivo 5	Exemplo comparati- vo 6	Exemplo comparati- vo 7
Polímero	Polímero A	Polímero B (iPrOH)	Polímero C	Polímero D	Polímero G	Polímero E	Polímero F	Polímero H	150 L	
Modifi- cador	(iPrOH)	(iPrOH)	(iPrOH)	DEAB	DEAB	DEAB	DEAB	DEAB	-	DEAB
Teor cis %	95,7	98,4	99,02	95,74	98,9	98,51	99,02	92,1	97,43	97,12
Teor vinil %	0,47	0,18	0,14	0,48	0,25	0,21	0,13	1,2	1,5	1,32
Taxa de modifi- cação terminal	0	0	0	70	40	95	95	40	0	72
Mw/Mn	1,76	2,28	2,3	1,79	2,29	2,35	2,35	1,98	2,19	3,82
Catali- sador (quantidade alimen- tada mL)	A (3,75)	A (1,56)	B (1,56)	A (3,75)	B (1,56)	B (1,56)	B (1,56)	C (3,75)	-	D (2,53)
Concen- tração de solução	12	5	5	12	5	5	5	15	-	20

de monômero (% em peso)												
Tempera- tura de polime- rização (°C)	50	10	10	50	10	10	10	10	10	65	-	60
Tempo de polime- rização (h)	1,5	3,5	4	1,5	4	4	3,5	4	4	1	-	1
Modifi- cador (mM)	0	0	0	0,425	0,008	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425	-	0,425
Índice de resis- tência a desgaste Índice de perda baixa	111	118	124	119	131	128	131	141	94	115	100	103
	99	103	105	130	119	139	141	126				

Comentários

DEAB: 4,4'-bis(diethyl amino) benzofenona

iProH: álcool isopropílico (Terminador: taxa de modificação terminal 0%)

5 150L: borracha de polibutadieno cis elevado feita por Ube Industries, Ltd.

A Tabela 2 mostra os seguintes resultados.

As composições de borracha (Exemplos 1 a 3) da presente invenção, que tem um teor de ligação cis-1,4 elevado não inferior a 98%, um baixo teor de ligação de vinil de 0,3%, e uma taxa de modificação terminal não inferior a 40%, apresentam resistência à abrasão mais elevada e característica de perda baixa superior em comparação com os polímeros não modificados (Exemplos comparativos 1 a 3). Entre esses, o Exemplo 3 no qual um polímero de base (Exemplo comparativo 3) com um teor de ligação cis-1,4 de 98,90% é modificado é de resistência à abrasão mais elevada e características superiores de perda baixa em comparação com o Exemplo comparativo 3, independente de uma taxa de modificação terminal baixa de 40%.

Exemplos 4 a 6 e exemplo comparativo 8

Utilizando os polímeros I a L preparados através dos Exemplos de produção 14 a 17, composições de borracha foram preparadas de acordo com a Formulação a mostrada na Tabela 3, e foram vulcanizadas a 160°C por 15 minutos para medir as propriedades mecânicas e resistência à abrasão de cada borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 3 (composição 2)

Primeira etapa (Partes por massa)	Polibutadieno de polímero dieno (BR)	50,0
	Borracha natural (NR)	
	Negro de fumo (HAF)	50,0
	Ácido esteárico	50,0
	Antioxidante (Suntight A)	2,0
	Antioxidante (6C)	2,0
Segunda parte (partes por massa)		1,0
	Óxido de zinco	2,5
	Acelerador de vulcanização (D-G)	0,2
	Acelerador de vulcanização (DM-G)	0,2
	Acelerador de vulcanização (NS-G)	0,5
	enxofre	1,3

Tabela 4

	Exemplo comparativo 8	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6
Polímero	Polímero I	Polímero J	Polímero K	Polímero L
Teor de cis %	95,75	98,39	99,02	98,91
Teor de vinil %	0,47	0,21	0,12	0,23
Taxa de modificação de terminal	70	72	74	40
Mw/Mn	1,76	2,28	2,3	2,31
Catalisador (quantidade alimentada mL)	A (3,75)	A (1,56)	B (1,56)	B (1,56)
Concentração de solução de monômero (% em peso)	12	5	5	5

Temperatura de polimerização (°C)	30	10	10	10
Tempo de polimerização (h)	3,5	3,5	4	4
[DOTBOM]/[Nd]	1,12	1,12	1,12	0,64
Índice de resistência a desgaste	100	108	119	110

Comentários

DOTBOM: bisoctil malato de dioctil estanho

A Tabela mostra os seguintes resultados.

O polímero do Exemplo 6, que contém DOTBOM como um modificador, e tem um teor de ligação cis-1,4 não inferior a 98% e uma taxa de modificação terminal de 40%, apresenta uma resistência à abrasão mais elevada do que aquela do Exemplo comparativo 8, que contém o mesmo modificador, e tem um teor de ligação cis-1,4 de 95,75% e uma taxa de modificação terminal de 70%.

Além disso, na comparação do Exemplo comparativo 8 e exemplos 4 e 5, que têm substancialmente a mesma taxa de modificação terminal (70 a 74%), a resistência à abrasão é aperfeiçoada à medida que o teor de ligação cis-1,4 aumenta.

Exemplos 7 a 12 e exemplo comparativo 9

As composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros B e H, que foram preparados através dos Exemplos de produção 19 a 25, de acordo com a formulação da Composição 1 mostrada na Tabela 1. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir as propriedades mecânicas, resistência à abrasão, e índice de baixa perda da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5

	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo 9	Exemplo 10	Exemplo 11	Exemplo 12	Exemplo comparativo 9
Polímero	Polímero N	Polímero O	Polímero P	Polímero Q	Polímero R	Polímero S	Polímero T
Modificador	DEAB	DEAB	Azi	DCNQ	DEAB	DEAB	DEAB
Teor de cis (%)	98,50	98,48	98,46	98,53	98,51	99,02	97,12
Teor de vinil (%)	0,21	0,19	0,18	0,20	0,21	0,13	0,42
Taxa de modificação terminal (%)	70	74	75	75	95	95	69
Mnx10 ³	221	235	232	229	232	241	440
Mw/Mn	2,29	2,30	2,31	2,28	2,30	2,35	3,82
Índice de resistência a desgaste	109	123	122	123	132	143	100
Índice de perda baixa	102	118	118	114	131	134	100

Comentários:

DEAB: 4,4'-bis(diethyl amino) benzofenona

Azi: 1-butyl alizina

DCNQ: diclororonaftoquinona

5 A Tabela 5 mostra os seguintes resultados.

As composições de borracha (Exemplos 7 a 12) da presente invenção, cada uma tendo uma taxa de modificação terminal não inferior a 75%, apresentam resistência à abrasão superior e índice de perda baixa em relação ao Exemplo comparativo 9 (taxa de modificação terminal: 69), mesmo quando qualquer modificador é utilizado.

Exemplos 13 a 15 e Exemplo comparativo 10

Composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros M e U até W, que foram preparadas através dos Exemplos de produção 18 e 26 a 28, de acordo com a formulação da composição 2 mostrada na Tabela 2. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir resistência à abrasão e índice de perda baixa como propriedades físicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

Tabela 6

	Exemplo comparativo 10	Exemplo 13	Exemplo 14	Exemplo 15
polímero	Polímero M	Polímero U	Polímero V	Polímero W
modificador	(iPrOH)	DOTBOM	DOTBOM	DOTBOM
Teor cis (%)	98,51	98,42	98,40	98,51
Teor de vinil (%)	0,20	0,19	0,18	0,20
Taxa de modificação terminal (%)	-	65	75	90

DOTBOM/Nd Mnx10 ³ Mw/Mn	- 201 2,27	1,1 217 2,26	1,1 221 2,30	1,2 225 2,31
Índice de resistência a desgaste	100	108	116	121

A Tabela 6 mostra os seguintes resultados.

A resistência à abrasão das composições de borracha da presente invenção, que contêm DOTBOM como modificador e têm uma taxa de modificação terminal de 65% (Exemplo 13), 75% (exemplo 14), ou 90% (exemplo 15), melhora à medida que a taxa de modificação terminal aumenta, em comparação com o exemplo comparativo 10, não modificado.

Exemplos 16 a 22 e exemplos comparativos 11 a 15

Composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros dos Exemplos 16 a 22 e Exemplos comparativos 11 a 14 e 15, que foram preparados através do Exemplo de produção 33, de acordo com a formulação da Composição 3 mostrada na Tabela 7. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir a resistência à abrasão e índice de perda baixa como propriedades físicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 8. O modificador utilizado foi trimetilol propano tris (3-(1-aziridinil) propionato (Azip), exceto pelo Exemplo comparativo 15.

Tabela 7 (composição B)

Primeira etapa (partes por massa)	Polibutadieno de polímero dieno (BR)	60,0
	Borracha natural (NR)	40,0
	Negro de fumo (FEF)	50,0
	Ácido esteárico	2,0
	Antioxidante (6C)	3,5
	Óleo aromático	5,0
Segunda etapa (partes por massa)	Óxido de zinco	3,0
	Antioxidante NOCRAC 224	1,0
	Acelerador de vulcanização (CZ-G)	0,4
	Acelerador de vulcanização (DM-P)	0,2
	Enxofre	1,4

Tabela 8

	Exemplo comparativo 11	Exemplo comparativo 12	Exemplo comparativo 13	Exemplo comparativo 14	Exemplo 16	Exemplo 17	Exemplo 18	Exemplo 19	Exemplo 20	Exemplo 21	Exemplo 22	Exemplo comparativo 15
Modificador	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	DEAB
Teor de cis %	96,05	95,80	98,06	98,12	98,10	98,10	98,22	99,00	99,05	97,56	95,75	97,12
Teor de vinil %	0,39	0,45	0,26	0,31	0,24	0,29	0,26	0,15	0,18	0,28	0,4	1,32
Taxa de modificação terminal Mw/Mn	0	70	0	7	17	40	95	17	95	80	76	72
	1,78	1,8	2,21	2,19	2,2	2,19	2,22	2,3	2,25	2,3	2,26	3,82
Catalisador (quantidade alimentada mL)	A (3,75)	A (3,75)	A (1,56)	A (1,56)	A (1,56)	A (1,56)	A (1,56)	B (1,56)	B (1,56)	A (3,75)	A (3,75)	D (2,53)
Concentração de solução de monômero (% em peso)	12	12	5	5	5	5	5	5	5	12	12	20
Temperatura de polimerização (°C)	50	50	10	10	10	10	10	10	10	10	50	60
Tempo de polimerização (h)	1,5	1,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	4	4	4	1	1
Modificador	0	0,425	0	0,002	0,004	0,008	0,425	0,004	0,425	0,425	0,425	0,425

(mM)																	
Índice de Resistência à rachadura	100	98	209	208	212	205	216	241	239	173	99						
Índice de perda baixa	100	122	102	104	110	118	135	111	136	131	129						108

Trimetilol propano Tris [3-(1-aziridinil) propionato]

Azip: trimetilol propano tris[3-(1-aziridinil) propionato]

A Tabela 8 mostra os seguintes resultados.

Os polímeros dos Exemplos 16 a 22 apresentam índice de resistência à rachadura superior e índice de baixa perda em relação a polímeros dos Exemplos comparativos 11 a 14. O polímero do Exemplo comparativo 12, que tem uma taxa de modificação elevada de 70%, apresenta baixa resistência à rachadura independente de excelente índice de perda baixa.

Exemplos 23 a 25 e exemplos comparativos 16 a 18

Composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros dos exemplos 23 a 25 e exemplos comparativos 16 a 18, que foram preparados através do Exemplo de produção 33, de acordo com a formulação da composição 1 mostrada na Tabela 1. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir a resistência à abrasão e índice de perda baixa como propriedades mecânicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9

	Exemplo comparativo 16	Exemplo 23	Exemplo Comparativo 17	Exemplo 24	Exemplo comparativo 18	Exemplo 25
Modificador	DCNQ	DCNQ	BEABA	BEABA	c-MDI	c-MDI
Teor de cis %	96,88	98,11	95,03	98,12	95,09	98,07
Teor de vinil %	1,26	0,18	1,33	0,22	1,35	0,25
Taxa de modificação terminal	23	75	26	75	26	75
Mw/Mn	2,71	2,61	2,21	2,21	2,24	2,09
Catalisador (quantidade alimentada mL)	E(3,75)	A (1,56)	E (3,75)	A (1,56)	E (3,75)	A (1,56)
Concentração de solução de monômero (% em peso)	12	5	12	5	12	5
Temperatura	60	10	70	10	70	10

de polimerização (°C)	1	3,5	1	3,5	1	3,5
Tempo de polimerização (h)	1	3,5	1	3,5	1	3,5
Modificador (mM)	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425
Índice de resistência à rachadura	100	195	94	201	101	205
Índice de baixa perda	100	130	95	118	105	132

Comentários

BEABA: dietil amino benzaldeído

c-MDI: "Millionate MR-400" feito por Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd.

5 A Tabela 9 mostra os seguintes resultados.

Os exemplos 23 a 25, que têm um elevado teor de cis de 98% ou mais e uma taxa de modificação elevada de 75%, resistência superior à rachadura e índice de baixa perda, em comparação com os Exemplos comparativos correspondentes.

Exemplos 26 e 27 e Exemplos comparativos 19 a 21

Composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros dos Exemplos 23 a 25 e Exemplos comparativos 16 a 18, que foram preparadas através do Exemplo de produção 33, de acordo com a formulação da composição 4 (sílica) mostrada na Tabela 10. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir a resistência à abrasão e índice de baixa perda como propriedades mecânicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 11.

Tabela 10 (Composição 4)

Primeira etapa (partes por massa)	Polibutadieno de polímero dieno (BR)	50,0
	Borracha natural	50,0
	Sílica	55,0
	Ácido esteárico	2,0
	Agente de acoplamento	5,5
	Óleo aromático	10,0
	Antioxidante (6C)	1,0
Segunda etapa (partes por massa)	Óxido de zinco	3,0
	Acelerador de vulcanização (DPG)	1,0
	Acelerador de vulcanização (DM-P)	1,0
	Acelerador de vulcanização (NS)	1,0
	Enxofre	1,5

Comentários

Sílica: sílica AQ feita por Tosoh Corporation

Agente de acoplamento de silano: "Si69" feito por

Degussa

Tabela 11

	Exemplo comparativo 19	Exemplo 26	Exemplo Comparativo 20	Exemplo 27	Exemplo comparativo 21
Modificador 1	GPMOS	GPMOS	GPMOS	GPMOS	DEAB
Modificador 2			TEOSI	TEOSI	
Teor de cis %	93,49	98,01	93,01	98,09	97,12
Teor de vinil %	1,16	0,31	1,23	0,26	1,32
Taxa de modificação terminal	65	75	65	75	72
Mw/Mn					
	1,81	2,20	1,85	2,18	3,82
Catalisador (quantidade alimentada mL)	A(3,75)	A (1,56)	A (3,75)	A (1,56)	D (2,53)
Concentração de solução de monômero (% em peso)	12	5	12	5	20
Temperatura de polimerização (°C)	50	10	50	10	60
Tempo de polimerização (h)					

	1,5	3,5	1,5	3,5	1
Modificador 1 (mmol)	0,425	0,425	0,425	0,425	0,425
Modificador 2 (mmol)		0,425	0,425	0,425	
Índice de resistência à rachadura	100	221	98	218	165
Índice de baixa perda	100	110	105	116	102

Comentários:

GPMOS: 3-glicidóxi propil trimetóxi silano

TEOSI: N-(3-trietóxi silil propil)-4,5-diidroimidazol

5 A Tabela 11 mostra os seguintes resultados.

Os Exemplos 26 e 27, que têm um elevado teor de cis de 98% ou mais e uma alta taxa de modificação de 75%, resistência superior à rachadura e índice de perda baixa, em comparação com Exemplos comparativos correspondentes.

10 No polímero preparado pela modificação secundária e condensação do Exemplo 26, o aumento em excesso na Viscosidade Mooney do polímero pode ser suprimido, resultando em um aperfeiçoamento significativo em processabilidade de composição de borracha não vulcanizada, 15 embora nenhum dado seja revelado. Tanto a composição de borracha contendo sílica como a composição de borracha contendo negro de fumo apresenta elevada interação com sílica e negro de fumo, respectivamente, e as composições de borracha vulcanizada correspondentes apresentam 20 compatibilidade satisfatória entre características de falha, resistência elevada à abrasão, e baixo acúmulo de calor.

Além disso, resistência a fluxo frio do copolímero de dieno também é aperfeiçoada.

25 Exemplos 28 e 29 e Exemplo comparativo 22

As composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros dos Exemplos 28 e 29 e Exemplo comparativo 22, que foram preparados através dos Exemplos de produção 32 e 33, de acordo com a formulação da 30 Composição 5 mostrada na Tabela 12. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir resistência à abrasão e índice de baixa perda como

propriedades mecânicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 12 (Composição 5)

Primeira etapa (partes por massa)	Polibutadieno de polímero de dieno (BR)	50,0
	Borracha natural (NR)	50,0
	Negro de fumo SAF	55,0
	Ácido esteárico	2,0
	Antioxidante Suintight A	2,0
	Antioxidante (6C)	1,0
Segunda etapa (partes por massa)	Óxido de zinco	2,5
	Acelerador de vulcanização (D-G)	0,2
	Acelerador de vulcanização (DM-P)	0,2
	Acelerador de vulcanização (NS-P)	0,5
	Enxofre	1,3

Comentários

5

Negro de fumo SAF: SEAST 9H feito por Tokai Carbon Co. Ltd.

Tabela 13

	Exemplo comparativo 22	Exemplo 28	Exemplo 29
Modificador	DEAB	DEAB	DEAB
Teor de cis %	93,1	98,04	95,72
Teor de vinil %	5,41	0,21	0,42
Taxa de modificação terminal	95	95	77
Mw/Mn	1,08	2,28	2,28
Catalisador (quantidade alimentada mL)	D	A (1,56)	A (3,75)
Concentração de solução de monômero (% em	25	5	12

peso)			
Temperatura de polimerização (°C)	30	10	30
Tempo de polimerização (h)	0,5	3,5	2,8
Modificador (mM)	0,425	0,425	0,425
Índice de resistência à rachadura	100	133	117

A Tabela 13 mostra os seguintes resultados.

Os Exemplos 28 e 29, que têm um elevado teor de cis e um baixo teor de vinil, apresentam resistência aperfeiçoada à rachadura em comparação com o Exemplo comparativo.

Aplicabilidade industrial

Uma vez que o polímero de dieno conjugado modificado da presente invenção é um polímero que é modificado um composto altamente interativo com negro de fumo, sílica e outras cargas inorgânicas e tem um teor de ligação de cis-1,4 significativamente elevado ou um polímero que tem taxa de modificação significativamente elevada, provê uma composição de borracha apropriada para pneu apresentando baixo acúmulo de calor, características de falha satisfatórias, e resistência elevada à abrasão, e um pneu compreendendo essa composição de borracha e tendo essas características.

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero de dieno conjugado modificado que é preparado por polimerização de um composto de dieno conjugado utilizando um catalisador contendo um composto de elemento de terra rara de lantanóide em um solvente orgânico e então modificando o polímero resultante tendo um sítio de metal orgânico ativo com um modificador, onde a taxa de modificação não é menor do que 15% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (I):

$$\text{teor de ligação cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I),$$

ou a taxa de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II).$$

2. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 1, em que no polímero modificado preparado por modificação do polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo, a taxa de modificação não é menor do que 40% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (I):

$$\text{teor de ligação cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I),$$

ou a taxa de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II).$$

3. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que no polímero

modificado preparado por modificação do polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo, a taxa de modificação não é menor do que 40% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz as relações (I) e (III):

$$\text{teor de ligação cis-1,4} \geq 98,00 \text{ (\%)} \dots (\text{I}),$$

$$\text{teor de ligação de vinila} \leq 0,75 \times (\text{teor de ligação cis-1,4}) - 73,25 \text{ (\%)} \dots (\text{III}),$$

ou a taxa de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação cis-1,4} < 98,00 \text{ (\%)} \dots (\text{II}).$$

4. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que a microestrutura medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz as relações (I) e (IV):

$$\text{teor de ligação cis-1,4} \geq 98,00 \text{ (\%)} \dots (\text{I}),$$

$$\text{teor de ligação de vinila} \leq 0,35 \dots (\text{V}).$$

5. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que o polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo é um polímero terminalmente ativo.

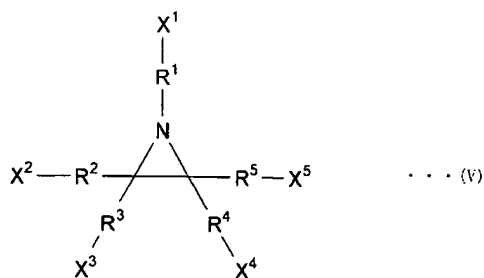
6. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo é deixado reagir com um composto (modificador) tendo um grupo funcional capaz de substituição ou reação de adição com o sítio de metal orgânico ativo e não contendo um próton ativo que desativa o sítio de metal orgânico ativo, desse

modo o grupo funcional é incorporado ou o peso molecular é aumentado por acoplamento.

7. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 6, em que o modificador tem pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em um grupo azaciclopropano, grupos cetona, grupos carboxila, grupos tiocarboxila, carbonatos, anidridos carboxílicos, sais de metal de ácido carboxílico, haletos de ácido, grupos uréia, grupos tiouréia, grupos amido, grupos tioamido, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos haloisociano, grupos epóxi, grupos tioepóxi, grupos imino e uma ligação M-Z (onde M é Sn, Si, Ge ou P, e Z é um átomo de halogênio) e não contém próton ativo nem sal de onium que desativa o sítio de metal orgânico ativo.

8. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 6 ou 7, em que o modificador é pelo menos um composto (a) representado pela fórmula geral (V):

[Fórmula química 1]



onde X^1 a X^5 representam cada um grupo funcional monovalente contendo pelo menos um selecionado do grupo que consiste em um hidrogênio ou átomo de halogênio, grupos carbonila, grupos tiocarbonila, grupos isocianato, grupos tioisocianato, grupos epóxi, grupos tioepóxi, grupos halosilila, grupos hidrocarbiloisilila e grupos sulfonylóxi, e não contendo próton ativo nem sal de onium;

X^1 a X^5 podem ser iguais ou diferentes com a condição de que pelo menos um entre X^1 a X^5 não seja um átomo de hidrogênio; R^1 a R^5 representam independentemente uma única ligação ou um grupo hidrocarboneto divalente tendo 1 a 18 átomos de carbono; e uma pluralidade de anéis de aziridina pode ser ligada através de qualquer um de X^1 a X^5 e R^1 a R^5 .

9. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 8, em que o composto (a) não satisfaz simultaneamente X^1 = átomo de hidrogênio e R^1 = ligação única na fórmula geral (V).

10. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que o modificador é pelo menos um selecionado dos compostos (b) a (h) a seguir:

composto (b): um composto de metal orgânico halogenado, composto de haleto de metal ou composto de metal orgânico representado por $R^6nM'Z_{4-n}$, $M'Z_4$, $M'Z_3$, $R^7nM'(-R^8-COOR^9)_{4-n}$ ou $R^7nM'(-R^8-COR^9)_{4-n}$ onde R^6 a R^8 podem ser iguais ou diferentes e são cada um grupo hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono; R^9 é um grupo hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono e opcionalmente contendo um grupo carbonila ou éster em uma cadeia lateral; M' é um átomo de estanho, silício, germânio ou fósforo; Z é um átomo de halogênio; e n é um número inteiro de 0 a 3;

composto (c): um composto de heterocumuleno contendo uma ligação $Y=C=Y'$ (onde Y é um átomo de carbono, oxigênio, nitrogênio ou enxofre; e Y' é um átomo de oxigênio, nitrogênio ou enxofre) na molécula;

composto (d): um composto heterotricíclico tendo uma ligação representada pela fórmula geral (VI):

[Fórmula química 2]



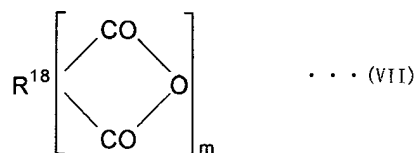
... (VI)

(onde Y' é um átomo de oxigênio ou enxofre) na molécula;

composto (e): um composto de haloisociano;

composto (f): um ácido carboxílico, haleto de ácido, éster, éster carbônico ou anidrido de ácido representado por $R^{10}-(COOH)_m$, $R^{11}(COZ)_m$, $R^{12}-(COO-R^{13})$, $R^{14}-OCOO-R^{15}$, $R^{16}-(COOCO-R^{17})_m$ ou fórmula geral (VII):

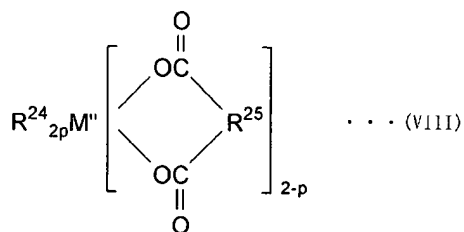
[Fórmula química 3]



onde R^{10} a R^{16} podem ser iguais ou diferentes e são cada um grupo hidrocarboneto contendo 1 a 50 átomos de carbono; Z é um átomo de halogênio; e m é um número inteiro de 1 a 5;

composto (g): um sal de metal de ácido carboxílico representado por $R^{19}_k M'' (OCOR^{20})_{4-k}$, $R^{21}_k M'' (OCO-R^{22}-COOR^{23})_{4-k}$ ou fórmula geral (VIII):

[Fórmula química 4]

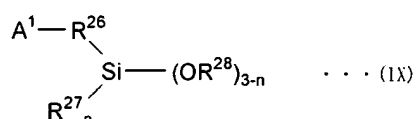


(onde R^{19} a R^{25} podem ser iguais ou diferentes e são cada um grupo hidrocarboneto contendo 1 a 20 átomos de carbono; M'' é um átomo de estanho, silício ou germânio; e k é um número inteiro de 0 a 3); e

composto (h): uma aminocetona N-substituída, uma aminotiocetona N-substituída, um aminoaldeído N-substituído, um aminotioaldeído N-substituído ou um composto tendo um $-C(=M)-N<$ ligação (M representa um átomo de oxigênio ou enxofre) na molécula.

11. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que o modificador (i) é pelo menos um selecionado dos compostos de hidrocarbiloissilano representados pela fórmula geral (IX):

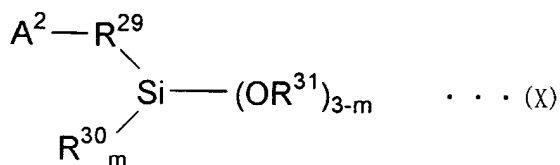
[Fórmula química 5]



[onde A^1 é um grupo monovalente tendo pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em (tio)epóxis, (tio)isocianatos, (tio)cetonas, (tio)aldeídos, iminas, amidas, ésteres de triidrocarbilo isocianurato, ésteres (tio)carboxílicos, sais de metal alcalino ou sais de metal alcalino terroso de ésteres (tio)carboxílicos, anidridos carboxílicos, haletos carboxílicos e ésteres de diidrocarbilo carbonato; R^{26} é uma ligação única ou um grupo hidrocarboneto inativo divalente; R^{27} e R^{28} representam, independentemente um grupo hidrocarboneto alifático monovalente tendo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente tendo 6 a 18 átomos de carbono; n é um número inteiro de 0 a 2; se uma pluralidade de OR^{28} 's estiverem presentes, OR^{28} 's podem ser iguais ou diferentes; e um próton ativo ou sal de onium não está contido na molécula] e condensados parciais do mesmo.

12. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 11, em que o modificador (i) compreende um composto de hidrocarbiloissilano representado pela fórmula geral (IX) e um composto de hidrocarbiloissilano representado pela fórmula geral (X):

[Fórmula química 6]

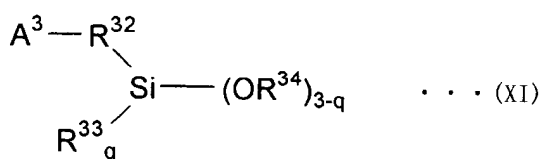


[onde A^2 é um grupo monovalente tendo pelo menos um grupo funcional selecionado de amins terciárias cíclicas, amins terciárias acíclicas, piridina, sulfetos, multisulfetos e nitrilas; R^{29} é uma ligação única ou um grupo hidrocarboneto inativo divalente; R^{30} e R^{31} representam, independentemente, um grupo hidrocarboneto alifático monovalente tendo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo hidrocarboneto aromático monovalente tendo 6 a 18 átomos de carbono; m é um número inteiro de 0 a 2; se uma pluralidade de OR^{31} 's estiverem presentes, OR^{31} 's podem ser iguais ou diferentes; e um próton ativo ou sal de onium não está contido na molécula] e/ou condensado parcial do mesmo.

13. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 11 ou 12, preparado pela adição de um promotor de condensação durante e/ou após a primeira reação de modificação com o composto de hidrocarbilo-xissilano do modificador (i).

14. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 11 a 13, em que após a primeira modificação da extremidade ativa com o composto de hidrocarbilo-xissilano I representado pela fórmula geral (IX), o polímero de dieno é adicionalmente deixado reagir com outro composto de hidrocarbilo-xissilano II compreendendo pelo menos um selecionado de um composto de hidrocarbilo-xissilano representado pela fórmula geral (X) e/ou um condensado parcial do mesmo e um composto de hidrocarbilo-xissilano representado pela fórmula geral (XI):

[Fórmula química 7]



[onde A^3 é um grupo monovalente tendo pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em álcoois, tióis, aminas primárias e sais de onium das mesmas, aminas secundárias cíclicas e sais de onium das mesmas, aminas secundárias acíclicas e sais de onium das mesmas, sais de onium das aminas terciárias cíclicas, sais de onium das aminas terciárias acíclicas, um grupo tendo uma ligação Sn de alila ou benzila, sulfonila, sulfinila e nitrila; R^{32} é uma ligação única ou um grupo de hidrocarboneto inativo divalente; R^{33} e R^{34} representam, independentemente, um grupo de hidrocarboneto alifático monovalente tendo 1 a 20 átomos de carbono ou um grupo de hidrocarboneto aromático monovalente tendo 6 a 18 átomos de carbono; q é um número inteiro de 0 a 2; e se uma pluralidade de OR^{34} 's estiverem presentes, OR^{34} 's podem ser iguais ou diferentes] e/ou um condensado parcial do mesmo na presença de um promotor de condensação.

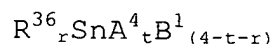
15. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 14, em que o promotor de condensação compreende água e pelo menos um composto selecionado do grupo que consiste em compostos de metal representados pelos seguintes itens (1) a (3):

(1) um carboxilato de estanho (II) tendo 3 a 30 átomos de carbono



[onde R^{35} 's são cada um grupo orgânico tendo 2 a 19 átomos de carbono e podem ser iguais ou diferentes],

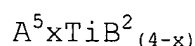
(2) um composto de estanho (IV) representado pela seguinte fórmula:



[onde r é um número inteiro de 1 a 3; t é um número inteiro 1 ou 2; t+r é um número inteiro 3 ou 4; R^{36} é um grupo hidrocarboneto alifático tendo 1 a 30 átomos de

carbono, B^1 é um grupo hidroxila ou átomo de halogênio; A^4 é um grupo silóxi que é tri-substituído no total por [1] um grupo carboxila tendo 2 a 30 átomos de carbono, [2] um grupo α,γ -dionila tendo 5 a 30 átomos de carbono, [3] um grupo hidrocarbiloxi tendo 3 a 30 átomos de carbono e [4] um grupo hidrocarbila tendo 1 a 20 carbonos e/ou um grupo hidrocarbiloxi tendo 1 a 20 carbonos (pode ser igual ou diferente); se uma pluralidade de A^4 's estiverem presentes, A^4 's podem ser iguais ou diferentes],

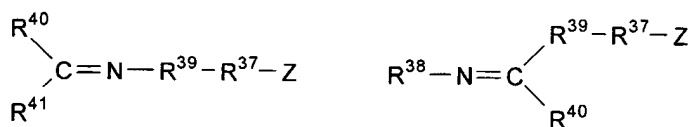
(3) um composto de titânio (IV) representado pela seguinte fórmula:



[onde x é um número inteiro de 2 ou 4; A^5 é [1] um grupo hidrocarbiloxi tendo 3 a 30 átomos de carbono, [2] um grupo silóxi que é tri-substituído no total por um grupo alquila tendo 1 a 30 átomos de carbono e/ou um grupo hidrocarbiloxi tendo 1 a 20 carbonos; se uma pluralidade de A^5 's estiver presente, A^5 's podem ser iguais ou diferentes; e B^2 é um grupo de α,γ -dionila tendo 5 a 30 átomos de carbono].

16. Polímero de dieno, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 7, em que o modificador (j) é pelo menos um selecionado dos compostos representados pela fórmula geral (XII) ou (XIII):

[Fórmula química 8]



(XII)

(XIII)

onde Z é um substituinte para reagir ou interagir com uma carga orgânica ou inorgânica; R^{37} é uma ligação única ou um grupo orgânico divalente; R^{38} é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um

grupo orgânico cíclico juntamente com R^{39} ou R^{40} ; R^{39} é uma ligação única, um grupo orgânico divalente ou um grupo orgânico trivalente que forma um grupo orgânico cíclico com R^{38} , R^{40} ou R^{41} ; R^{40} é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um grupo orgânico cíclico juntamente com R^{38} , R^{39} ou R^{41} ; e R^{41} é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um grupo orgânico cíclico juntamente com R^{38} , R^{39} ou R^{40} , com a condição de que cada grupo ligado ao carbono imino é ligado através de um átomo de carbono e R^{37} , R^{38} , R^{39} , R^{40} , R^{41} e Z são substituintes que não realizam protonação de um polímero vivo.

17. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 16, em que Z é um grupo aminofenila N,N-dissubstituído, grupo imino ou grupo amino cíclico.

18. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 16 ou 17, em que o modificador (j) compreende

dimetilaminobenzilideno etilamina ou dietilaminobenzilideno butilamina; dimetilaminobenzilideno anilina, dimetilaminobenzilideno n-butilanilina, dimetilaminobenzilideno dodecilanilina, dimetilaminobenzilideno metoxianilina, dimetilaminobenzilideno dimetilaminoanilina, bis(dimetilaminofenila)metilideno butilamina, bis(dimetilaminofenila)metilideno n-octilamina, bis(dimetilaminofenila)metilideno butilamina, bis(dimetilaminofenila)metilideno n-octilamina, benzilideno dimetilaminoanilina, metoxibenzilideno dimetilaminoanilina, 1-metil-4-penteno-2-ila-metilideno dimetilanilina, 1,3-dimetilbutilideno dimetilanilina ou uma mistura dos mesmos; ou fenileno bis(dimetilaminobenzilidenoamina); benzilideno (1-hexametilenoimino)anilina, benzilideno (1-pirrolidino)anilina, di-

metilaminobenzilideno (1-hexametilenoimino)anilina, dimetilaminobenzilideno (1-pirrolidino)anilina, (1-hexametilenoimino)benzilideno anilina, (1-pirrolidino)benzilideno anilina, benzilideno ((4-n-butil-1-piperazino)metila)anilina, benzilideno ((3-(1-metila)pirrolidino)metila)anilina, ((4-n-butila-1-piperazino)metila)benzilideno anilina, ((3-(1-metila)pirrolidino)metila)benzilideno anilina ou uma mistura dos mesmos.

19. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 18, preparado pela polimerização de um monômero compreendendo um dieno conjugado em uma temperatura de 25 °C na presença de um sistema catalisador compreendendo:

componente (A): um composto de elemento de terra rara de lantanóide de número atômico 57 a 71 na tabela periódica ou um produto de reação do mesmo com uma base de Lewis,

componente (b): um composto de alumínio orgânico representado por $AlR^{42}R^{43}R^{44}$, onde R^{42} e R^{43} podem ser iguais ou diferentes e são individualmente um grupo hidrocarboneto tendo 1 a 10 átomos de carbono ou um átomo de hidrogênio; R^{44} é um grupo de hidrocarboneto tendo 1 a 10 átomos de carbono; e R^{42} pode ser igual ou diferente de R^{43} ou R^{44} , e

componente (C): pelo menos um de um ácido de Lewis, um complexo de um haleto de metal com uma base de Lewis e um composto orgânico contendo halogênio ativo.

20. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 19, onde o composto de elemento de terra rara de lantanóide no componente (A) é um sal de neodímio solúvel em um solvente de hidrocarboneto.

21. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 20, em que o composto de elemento de terra rara de lantanóide no componente (A) é um

sal de carboxilato ramificado de neodímio ou um produto de reação do sal com uma base de Lewis.

22. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 19 a 21, em que o sistema catalisador compreende adicionalmente aluminoxano como o componente (D).

23. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 22, em que o sistema catalisador é preliminarmente preparado na presença dos componentes (A), (B), (C) e (D), e o dieno conjugado.

24. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 23, em que a razão (M_w/M_n) do peso molecular médio ponderal (M_w) para o peso molecular médio numérico (M_n) está na faixa de 1,6 a 3,5.

25. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 24, compreendendo 80 a 100 por cento de massa de unidade de monômero 1,3-butadieno e 20 a 0 por cento de massa de outra unidade de monômero copolimerizável com 1,3-butadieno.

26. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 25, consistindo na unidade de monômero 1-3-butadieno.

27. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 26, em que o peso molecular médio numérico (M_n) está na faixa de 100.000 a 500.000.

28. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 27, em que o peso molecular médio numérico (M_n) está na faixa de 150.000 a 300.000.

29. Composição de borracha compreendendo o polímero de dieno conjugado modificado conforme qualquer uma das reivindicações 1 a 28 em uma quantidade de pelo

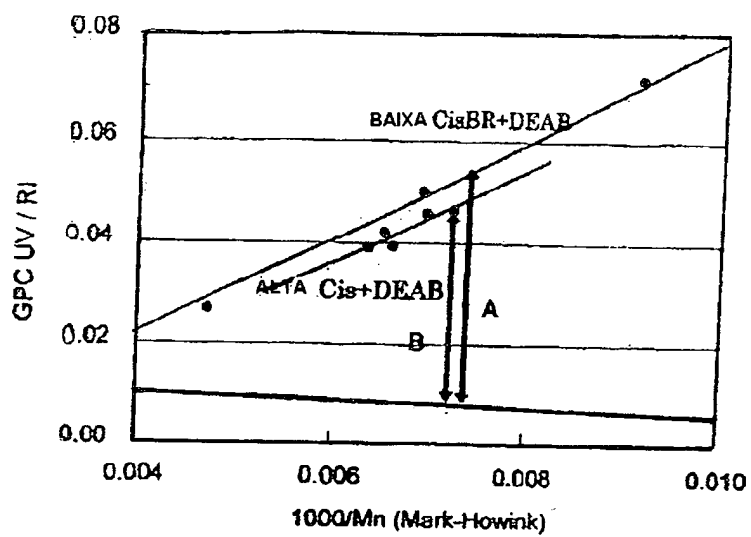
menos 10 por cento de massa do componente de borracha total.

5 30. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 29, compreendendo adicionalmente uma carga em uma quantidade de pelo menos 10 partes por massa com base em 100 partes por massa do componente de borracha.

 31. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 29 ou 30, sendo reticulável com enxofre.

10 32. Pneu compreendendo a composição de borracha conforme qualquer uma das reivindicações 29 a 31.

Fig. 1



RESUMO

COPOLÍMERO DE DIENO CONJUGADO MODIFICADO, COMPOSIÇÕES DE BORRACHA E PNEUS

A presente invenção provê um polímero de dieno conjugado modificado que é preparado por polimerização de um composto de dieno conjugado utilizando um catalisador contendo um composto de elemento de terra rara de lantanóide em um solvente orgânico e, então, modificando o polímero resultante tendo um sítio de metal orgânico ativo com um modificador, onde a taxa de modificação não é menor do que 15% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (I):

teor de ligação de cis-1,4 $\geq 98,00$ (%)...(I),

ou a taxa de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação de cis-1,4} < 98,00$ (%)...(II).

A invenção provê ainda uma composição de borracha contendo o polímero de dieno conjugado modificado e fornece um pneu que apresenta baixo acúmulo de calor, características satisfatórias de falha e elevada resistência à abrasão, e um pneu composto da composição de borracha e apresentando essas características.

**COPOLÍMERO DE DIENO CONJUGADO MODIFICADO, COMPOSIÇÕES DE
BORRACHA E PNEUS**

Campo técnico

5 A presente invenção refere-se a um polímero de
dieno conjugado modificado, uma composição de borracha e um
pneu. Em particular, a presente invenção refere-se a um
polímero de dieno conjugado modificado que é eficazmente
modificado com um composto específico contendo um composto
10 de terra rara de lantanóide e interagindo com negro de
fumo, sílica e outras cargas inorgânicas e tem um elevado
teor de ligação de cis-1,4 e uma elevada eficiência de
modificação terminal, uma composição de borracha que contém
o polímero de dieno conjugado modificado, pode fornecer
15 pneus que apresentam baixo acúmulo de calor e excelentes
características de falha e resistência à abrasão, e
apresenta elevada capacidade de trabalho de fábrica, e um
pneu compreendendo a composição de borracha e tendo as
características descritas acima.

Técnica antecedente

20 Nos últimos anos, solicitações para veículos
eficientes em termos de combustível têm sido mais fortes em
associação à regulação global de emissão de dióxido de
carbono em resposta a necessidades sociais de economia de
energia e interesse crescente em questões ambientais. A fim
25 de atender a essas solicitações, pneus que apresentam baixa
resistência a rolamento são necessários. Embora a
otimização da estrutura de pneu tenha sido estudada como um
meio que diminui a resistência a rolamento de pneus, o meio
mais típico é utilizar materiais que apresentam acúmulo
30 mais baixo de calor em composições de borracha.

Cis-1,4-polibutadieno elevado que é preparado por
polimerização utilizando um catalisador contendo um

conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação de cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (\text{II}).$$

5 (2) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (1), em que no polímero modificado preparado por modificação do polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo, a eficiência de modificação não é menor do que 40% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação 10 (I):

$$\text{teor de ligação de cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (\text{I}),$$

ou a eficiência de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelha de transformada de Fourier satisfaz a relação (II): 15

$$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação de cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (\text{II}).$$

(3) O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com o Aspecto (1) ou Aspecto (2), em que no polímero modificado preparado por modificação do polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo, a eficiência de modificação não é menor do que 40% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz as 20 relações (I) e (III):

$$\text{teor de ligação de cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (\text{I}),$$

$$\text{teor de ligação de vinila} \leq 0,75 \times (\text{teor de ligação de cis-1,4}) - 73,25 (\%) \dots (\text{III}),$$

ou a eficiência de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação de cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II): 30

quantidade de pelo menos 10 partes por massa com base em 100 partes por massa do componente de borracha.

(31) A composição de borracha de acordo com o Aspecto (29) ou (30), sendo reticulável com enxofre.

5 (32) Um pneu compreendendo a composição de borracha, de acordo com qualquer um dos Aspectos (29) a (31).

Breve descrição do desenho

10 A figura 1 é um gráfico de uma curva de calibragem para determinar a eficiência de modificação terminal em uma modalidade de acordo com a presente invenção.

Melhor modo para realizar a invenção

15 O polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a presente invenção, é preparado por modificação de um polímero tendo um sítio de metal orgânico ativo com um modificador. O polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo é preparado por polimerização de um monômero de dieno conjugado em um solvente orgânico utilizando um catalisador
20 contendo um composto de elemento de terra rara de lantanóide, mais especificamente, um catalisador contendo um composto de terra rara específica, um composto de alumínio orgânico e um composto halogenado, em um ambiente de baixa temperatura. Nesse polímero modificado, a
25 eficiência de modificação terminal não deve ser menor do que 15%, e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado determinada por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier deve atender a seguinte relação (I):

30 Teor de ligação cis-1,4 $\geq 98,00$ (%)... (I)

A eficiência de modificação terminal do polímero de dieno conjugado modificado, da presente invenção, que é na base do número molar dos grupos modificados interativos com

negro de fumo, sílica e outras cargas inorgânicas para o número molar das moléculas de polímero, não é menor do que 15%, preferivelmente não menor do que 40%, e mais preferivelmente não menor do que 80%. A medição da eficiência de modificação terminal será descrita abaixo.

O teor de ligação cis-1,4 representado pela relação (I) do polímero não é menor do que 98,0%, e preferivelmente não menor do que 99%.

Preferivelmente, o polímero de dieno conjugado modificado satisfaz simultaneamente a relação (I) e a seguinte relação (III) sobre o teor de ligação de vinila:

$$\text{Teor de ligação de vinila} \leq 0,75 \times (\text{teor de ligação cis-1,4}) - 73,25 (\%) \quad (\text{III})$$

Mais preferivelmente, o polímero satisfaz simultaneamente a seguinte relação (IV) sobre o teor de ligação de vinila:

$$\text{Teor de ligação de vinila} \leq 0,35 \dots \quad (\text{IV})$$

O polímero de dieno conjugado tendo um teor de ligação de vinila que excede 1,7% apresenta cristalinidade de alongamento baixa, e contribui menos para o aperfeiçoamento em resistência à abrasão, resistência à rachadura e resistência a ozônio de composições de borracha. Acredita-se que segmentos de vinila, os quais são mais volumosos do que segmentos trans, perturbem mais significativamente a estrutura de cristal por segmento.

O polímero de dieno conjugado modificado da invenção tendo uma eficiência de modificação não menor do que 15%, um teor elevado de ligação cis-1,4 e um baixo teor de ligação de vinila e apresentando cristalinidade de alongamento significativamente elevada fornece uma composição de borracha e um pneu que apresentam baixo acúmulo de calor, baixas características de falha, elevada resistência à rachadura e elevada resistência à abrasão.

Alternativamente, a eficiência de modificação terminal do polímero de dieno conjugado modificado da invenção não deve ser menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado determinada por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier deve satisfazer a seguinte relação (II):

$$94,00 (\%) \leq \text{teor de ligação cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II)$$

O polímero de dieno conjugado modificado da invenção tendo uma eficiência de modificação não inferior a 75% e preferivelmente não inferior a 90%, e um teor de ligação cis-1,4 compreendido na faixa da relação (II) também fornece uma composição de borracha e um pneu que apresentam baixas características de falha, elevada resistência à abrasão e particularmente baixo acúmulo de calor.

O teor de ligação cis-1,4 e o teor de ligação de vinila que especificam o polímero de dieno conjugado da presente invenção são determinados por espectroscopia FT-IR.

O espectro de transmitância FT-IR da solução de polímero de dieno conjugado em dissulfeto de carbono (5 mg/mL) é medido com uma célula em branco de dissulfeto de carbono. O teor de ligação cis-1,4, o teor trans-1,4 e o teor de ligação de vinila são determinados a partir das seguintes relações (XV), (XVI), e (XVII):

$$(\text{teor de ligação cis-1,4}) = e/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots (XV)$$

$$(\text{teor de ligação trans-1,4}) = f/(e+f+g) \times 100 (\%) (XVI)$$

$$(\text{teor de ligação de vinila}) = g/(e+f+g) \times 100 (\%) \dots$$

$$(XVII)$$

onde a é um máximo próximo a 1130 cm^{-1} , b é um mínimo próximo a 967 cm^{-1} , c é um mínimo próximo a 911 cm^{-1} , e d é um mínimo próximo a 736 cm^{-1} , no espectro, e e, f, g e são derivados da seguinte matriz (XIV):

(Equação 1)

$$\begin{bmatrix} 1.7455 & 0 & -0.0151 \\ -0.0454 & 0.4292 & -0.0129 \\ -0.007 & 0 & 0.3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \quad \dots \text{(XIV)}$$

No espectro, o máximo a próximo a 1130 cm^{-1} representa a
 linha de base, o mínimo b próximo a 967 cm^{-1} representa
 10 ligação trans-1,4, o mínimo c próximo a 911 cm^{-1} representa
 ligação de vinila, e o mínimo d próximo a 736 cm^{-1}
 representa teor de ligação cis-1,4.

Na análise tradicional da microestrutura das
 unidades de monômero no polímero de dieno conjugado
 15 modificado, o teor de ligação cis-1,4, teor trans-1,4, e o
 teor de ligação de vinila foram determinados por $^1\text{H-NMR}$ e
 $^{13}\text{C-NMR}$. A espectroscopia $^{13}\text{C-NMR}$ subestima o teor de
 ligação de vinila em comparação com o teor efetivo. Uma vez
 que o polímero de dieno conjugado da invenção é
 20 caracterizado por um teor de ligação cis-1,4
 significativamente elevado e um teor de ligação de vinila
 extremamente baixo, o teor de ligação de vinila é
 determinado por espectroscopia FT-RT, que permite
 determinação com alta precisão do teor de ligação de
 25 vinila.

A eficiência de modificação terminal é descrita
 em detalhe com referência à figura 1.

O eixo geométrico vertical indica a razão UV/RI
 determinada por cromatografia de permeação de gel (GPC),
 30 onde UV representa uma área de pico devido à absorção de UV
 pelo modificador reagindo com o polímero e RI representa
 uma área de pico devido ao índice refrativo diferencial
 causado pelo próprio polímero.

O eixo geométrico horizontal indica $(1/Mn) \times 10^3$, onde Mn representa o peso molecular médio numérico. Na figura 1, BR de cis baixo é preparado por polimerização aniônica com um catalisador Li e é modificado com um modificador, 4,4'-bis (dietil amino) benzofenona (doravante mencionado como DEAB). Três razões UV/RI tendo pesos moleculares médios numéricos diferentes Mn são traçados e podem ser aproximados por uma linha reta. Uma vez que um polímero anionicamente polimerizado pode ser totalmente modificado (100%), a UV/RI do BR de cis baixo é representada por A (100%), como a seguir:

$$UV (Li-Br)/RI (Li-Br)=A$$

Além disso, cinco BR de cis elevado tendo pesos moleculares médios numéricos diferentes Mn, que são preparados por polimerização de coordenação utilizando um catalisador contendo composto de metal de terra rara de lantanóide (Nd) e são modificados com DEAB, são traçados e podem ser aproximados por uma linha reta. Uma vez que características vivas são parcialmente perdidas durante a polimerização de coordenação, o polímero não pode ser totalmente modificado. A modificação terminal na presente invenção é definida como a seguir:

$$\text{Eficiência de modificação terminal} = B/A \times 100 (\%)$$

Onde B é a razão UV/RI desse BR de Cis elevado representado pela seguinte relação:

$$UV(Nd-Br)/RI (Nd-Br)=B$$

A eficiência de modificação terminal da presente invenção pode ser calculada a partir dos valores A e B que são determinados utilizando BR de cis baixo tendo o mesmo peso molecular médio numérico que aquele do BR de cis-elevado.

A verdadeira razão UV/RI é calculada pela subtração de um valor na linha do polímero não modificado

tratado com álcool isopropílico mostrado na figura 1 no qual a eficiência de modificação terminal do presente polímero é definida em 0%. Os valores A e B são mostrados na figura 1.

5 As três linhas retas mostradas na figura 1 podem ser utilizadas como curvas de calibragem. Por exemplo, se o peso molecular médio numérico M_n de BR de cis elevado for conhecido, a eficiência de modificação terminal de acordo com a presente invenção pode ser calculada.

10 A figura 1 mostra que a eficiência de modificação terminal diminui à medida que o peso molecular médio numérico M_n aumenta, indicando menos modificação pelo modificador.

Essas curvas de calibragem devem ser preparadas para cada modificador.

15 O modificador utilizado na invenção tem um grupo funcional capaz de reação de substituição ou reação de adição com o sítio de metal orgânico ativo do polímero e não contém um próton ativo que desativa o sítio de metal orgânico ativo. O grupo funcional é incorporado no polímero pela reação com o modificador, ou o peso molecular do polímero é aumentado por acoplamento.

20 Preferivelmente, um modificador típico contém pelo menos um grupo funcional selecionado do grupo que consiste em: um grupo azaciclopropano, grupos cetona, grupos carboxila, grupos tiocarboxila, carbonatos, anidridos carboxílicos, sais de metal de ácido carboxílico, haletos de ácido, grupos de uréia, grupos de tiouréia, grupos amido, grupos tioamido, grupos de isocianato, grupos de tioisocianato, grupos de isociano halogenado, grupos de epóxi, grupos de tioepóxi, grupos imino, e ligações M-Z (onde M é Sn, Si, Ge ou P e Z é um átomo de halogênio), porém não contém um próton ativo ou um sal de onium que desativa o sítio de metal orgânico ativo.

25

30

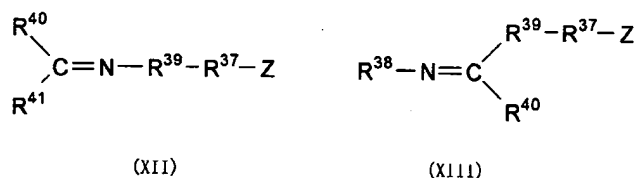
A quantidade do modificador utilizado para o componente (A) do catalisador de polimerização descrito abaixo está na faixa de 0,1 a 100 e preferivelmente 1,0 a 50 na base molar, embora a quantidade dependa da eficiência de modificação terminal do polímero modificado resultante. Tal faixa na quantidade do modificador promove a reação de modificação que pode produzir um polímero não contendo um componente insolúvel em tolueno (gel) e apresentando baixo acúmulo de calor elevada resistência à abrasão.

Essa reação de modificação é tipicamente realizada com agitação em temperatura ambiente até 100°C por 0,5 minuto até 2 horas e preferivelmente 3 minutos até 1 hora. Um polímero de dieno conjugado tendo uma elevada eficiência de modificação terminal pode ser preparado por polimerização utilizando um catalisador de acordo com condições de polimerização para obter elevada taxa viva terminal seguido por reação de modificação terminal.

O componente modificador (j) reativo com o sítio de metal orgânico ativo ligado ao polímero é descrito.

O componente modificador (j) utilizado é pelo menos um selecionado dos compostos representados pela fórmula geral (XII) e (XIII):

Fórmula química 16



onde Z é um substituinte para reagir ou interagir com uma carga orgânica ou inorgânica; R³⁷ é uma ligação única ou um grupo orgânico divalente; R³⁰ é um grupo orgânico monovalente ou um grupo orgânico divalente que forma um grupo orgânico cíclico juntamente com R³⁹ ou R⁴⁰; R³⁹ é uma ligação única, um grupo orgânico divalente, ou um grupo

acima de 25°C, a reação de polimerização não pode ser adequadamente controlada, resultando em uma diminuição no teor de ligação cis-1,4 e um aumento no teor de ligação de vinil no polímero de dieno conjugado. Em uma temperatura
5 abaixo de -78°C, que está abaixo da temperatura de solidificação do solvente, a polimerização não pode ser realizada.

O polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo pode ser preparado por um processo de batelada ou contínuo.
10 Para evitar desativação do catalisador de elemento de terra rara e polímero durante a preparação do polímero de dieno conjugado, a contaminação do sistema de reação de polimerização por desativação de compostos como oxigênio, água, e dióxido de carbono deve ser suprimida tanto quanto
15 possível.

Na presente invenção, o polímero resultante tendo o sítio de metal orgânico ativo é deixado reagir com os componentes modificadores (a) a (j) em uma quantidade estequiométrica ou uma quantidade em excesso com relação ao
20 sítio de metal orgânico ativo do polímero de modo que o terminal ativo ligado ao polímero reage com os componentes modificadores.

Na presente invenção, após, a modificação, qualquer antioxidante conhecido e álcool para terminar a
25 polimerização podem ser adicionados, se necessário.

O processo de modificação segue processos posteriores conhecidos como remoção de solvente para recuperar o polímero de dieno conjugado modificado
pretendido.

30 Polímero de dieno conjugado modificado

No polímero de dieno conjugado modificado da presente invenção, a eficiência de modificação não é menor do que 40%, e a microestrutura da fração de butadieno determinada

essencial da presente invenção, isto é, uma eficiência de modificação terminal do polímero de dieno conjugado modificado não inferior a 40%, em alguns casos.

5 Preferivelmente, o polímero de dieno conjugado modificado da presente invenção contém 800 a 100 por cento de massa da unidade de monômero 1,3-butadieno e 20 a 0 por cento de massa de outra unidade de monômero copolimerizável com 1,3-butadieno.

10 Mais preferivelmente, o polímero de dieno conjugado modificado da presente invenção consiste em unidade de monômero 1,3-butadieno somente, isto é, o polímero de dieno é borracha de polibutadieno (BR).

15 Os exemplos dos outros monômeros copolimerizáveis com 1,3-butadieno incluem compostos de dieno conjugado tendo 5 a 8 átomos de carbono e compostos de vinil aromático. Entre eles, compostos de dieno conjugado tendo 5 a 8 átomos de carbono são particularmente preferidos. Os exemplos dos compostos de dieno conjugado tendo 5 a 8 átomos de carbono incluem 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, e 1,3-hexadieno. Os
20 exemplos dos compostos de vinil aromático incluem estireno, p-metil estireno, α -metil estireno e vinil naftaleno.

Composição de borracha

25 A composição de borracha da presente invenção deve conter 10 por cento de massa ou mais do polímero de dieno conjugado modificado no componente de borracha inteiro. Em um teor do polímero de dieno conjugado modificado de 10 ou mais por cento de massa no componente de borracha inteiro, a composição apresenta interação
30 satisfatória com cargas. O teor do polímero de dieno conjugado modificado no componente de borracha inteiro está preferivelmente compreendido na faixa de 30 a 100 por cento

Determinação de peso molecular médio numérico (MN), peso molecular médio ponderal (Mw), e distribuição de peso molecular (Mw/Mn)

5 Esses foram determinados com um GPC [feito por Tosoh Corporation, HLC-8020] dotado de um refratômetro como detector de uma curva de calibragem obtida a partir da monodispersão de amostras padrão de poliestireno. A coluna utilizada foi GMHXL [feita por Tosoh Corporation], e o solvente em eluição era tetraidrofurano.

10 Eficiência de modificação terminal

A eficiência de modificação terminal foi determinada de acordo com o método descrito acima.

A característica de perda baixa da borracha vulcanizada foi determinada como a seguir:

15 Propriedades mecânicas

Característica de perda baixa

20 Utilizando um instrumento de medição de viscoelasticidade (feito por Rheometrix Scientific Inc.), $\tan\delta$ (50°C) foi medido em uma temperatura de 50°C, uma tensão de 5%, e uma frequência de 15 Hz. O número recíproco de $\tan\delta$ (50°C) foi calculado e indexado pelo valor (100) do Exemplo comparativo. Um índice maior indica uma característica inferior de acúmulo de calor.

Resistência à abrasão

25 A perda de abrasão foi medida utilizando um dispositivo de teste de abrasão Lambourn em temperatura ambiente. O número recíproco da perda de abrasão foi calculado e indexado pelo valor (100) do Exemplo comparativo. Um índice maior indica uma abrasão inferior menor, isto é, resistência elevada à abrasão.

30

Resistência à rachadura

A resistência à rachadura de amostras de composições de borracha vulcanizada foi medida a 40°C de

Exemplo de produção 21 <Polímero P>

A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, 0,425 mM de 1-butirilaziridina foi adicionado e gradualmente aquecido para reação em um banho de água a 50°C por 10 minutos. A 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero P em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 2.

15 Exemplo de produção 22 <Polímero Q>

A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, 0,425 mM de dicloronaftoquinona (DCNQ) foi adicionado e gradualmente aquecido para reação em um banho de água a 50°C por 10 minutos. A 50°C, uma solução (2 mL) de 5 por cento de massa de antioxidante NS-5 em álcool isopropílico foi adicionado para terminar a polimerização. O polímero foi precipitado em álcool isopropílico contendo uma pequena quantidade de NS-5. O produto foi seco em um secador de tambor para recuperar um polímero Q em um rendimento de substancialmente 100%. Os resultados analíticos do polímero são mostrados na Tabela 2.

30 Exemplo de produção 23 <Polímero R>

A polimerização foi realizada em um banho de água a 10°C por 3,5 horas como no polímero A exceto que 400 g de 5,0 por cento de massa de solução de butadieno foi utilizada. A seguir, 0,425 mM de DEAB foi adicionado e

Borracha de poliisopreno (IR): IR2200 feito por JSR Corporation

Negro de fumo: SEAST® 3 (HAF) feito por Tokai Carbon Co. Ltd.

5 Antioxidante S: cera microcristalina feita por Seiko Chemical Co. Ltd.

Antioxidante 6C: N-(1,3-dimetil butila)-N'-fenil-p-fenileno diamina

10 Amaciante: Fukol AROMA no. 3 feito por Fujikosan Co. Ltd.

Acelerador de vulcanização D-G: difenil guanidina

Acelerador de vulcanização DM-P: dissulfeto de dibenzotiazil

15 Acelerador de vulcanização NS-P: N-t-butil-2-benzotiazil sulfenamida

Comentários

DEAB: 4,4'-bis(diethyl amino) benzofenona

iProH: álcool isopropílico (Terminador: eficiência de modificação terminal 0%)

5 150L: borracha de polibutadieno cis elevado feita por Ube Industries, Ltd.

A Tabela 2 mostra os seguintes resultados.

10 As composições de borracha (Exemplos 1 a 3) da presente invenção, que tem um teor de ligação cis-1,4 elevado não inferior a 98%, um baixo teor de ligação de vinil de 0,3%, e uma eficiência de modificação terminal não inferior a 40%, apresentam resistência à abrasão mais elevada e característica de perda baixa superior em comparação com os polímeros não modificados (Exemplos comparativos 1 a 3). Entre esses, o Exemplo 3 no qual um polímero de base (Exemplo comparativo 3) com um teor de ligação cis-1,4 de 98,90% é modificado é de resistência à abrasão mais elevada e características superiores de perda baixa em comparação com o Exemplo comparativo 3, independente de uma eficiência de modificação terminal baixa de 40%.

Exemplos 4 a 6 e exemplo comparativo 8

25 Utilizando os polímeros I a L preparados através dos Exemplos de produção 14 a 17, composições de borracha foram preparadas de acordo com a Formulação a mostrada na Tabela 3, e foram vulcanizadas a 160°C por 15 minutos para medir as propriedades mecânicas e resistência à abrasão de cada borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 4.

Tabela 3 (composição 2)

Primeira etapa (Partes por massa)	Polibutadieno de polímero dieno (BR)	50,0
	Borracha natural (NR)	
	Negro de fumo (HAF)	50,0
	Ácido esteárico	50,0
	Antioxidante (Suntight A)	2,0
	Antioxidante (6C)	2,0
Segunda parte (partes por massa)		1,0
	Óxido de zinco	2,5
	Acelerador de vulcanização (D-G)	0,2
	Acelerador de vulcanização (DM-G)	0,2
	Acelerador de vulcanização (NS-G)	0,5
	enxofre	1,3

Tabela 4

	Exemplo comparativo 8	Exemplo 4	Exemplo 5	Exemplo 6
Polímero	Polímero I	Polímero J	Polímero K	Polímero L
Teor de cis %	95,75	98,39	99,02	98,91
Teor de vinil %	0,47	0,21	0,12	0,23
Eficiência de modificação de terminal	70	72	74	40
Mw/Mn	1,76	2,28	2,3	2,31
Catalisador (quantidade alimentada mL)	A (3,75)	A (1,56)	B (1,56)	B (1,56)
Concentração de solução de monômero (% em peso)	12	5	5	5

Temperatura de polimerização (°C)	30	10	10	10
Tempo de polimerização (h)	3,5	3,5	4	4
[DOTBOM]/[Nd]	1,12	1,12	1,12	0,64
Índice de resistência a desgaste	100	108	119	110

Comentários

DOTBOM: bisoctil malato de dioctil estanho

A Tabela mostra os seguintes resultados.

O polímero do Exemplo 6, que contém DOTBOM como um modificador, e tem um teor de ligação cis-1,4 não inferior a 98% e uma eficiência de modificação terminal de 40%, apresenta uma resistência à abrasão mais elevada do que aquela do Exemplo comparativo 8, que contém o mesmo modificador, e tem um teor de ligação cis-1,4 de 95,75% e uma eficiência de modificação terminal de 70%.

Além disso, na comparação do Exemplo comparativo 8 e exemplos 4 e 5, que têm substancialmente a mesma eficiência de modificação terminal (70 a 74%), a resistência à abrasão é aperfeiçoada à medida que o teor de ligação cis-1,4 aumenta.

Exemplos 7 a 12 e exemplo comparativo 9

As composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros B e H, que foram preparados através dos Exemplos de produção 19 a 25, de acordo com a formulação da Composição 1 mostrada na Tabela 1. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir as propriedades mecânicas, resistência à abrasão, e índice de baixa perda da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 5

	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo 9	Exemplo 10	Exemplo 11	Exemplo 12	Exemplo comparativo 9
Polímero	Polímero N	Polímero O	Polímero P	Polímero Q	Polímero R	Polímero S	Polímero T
Modificador	DEAB	DEAB	Azi	DCNQ	DEAB	DEAB	DEAB
Teor de cis (%)	98,50	98,48	98,46	98,53	98,51	99,02	97,12
Teor de vinil (%)	0,21	0,19	0,18	0,20	0,21	0,13	0,42
Eficiência de modificação terminal (%)	70	74	75	75	95	95	69
Mnx10 ³	221	235	232	229	232	241	440
Mw/Mn	2,29	2,30	2,31	2,28	2,30	2,35	3,82
Índice de resistência a desgaste	109	123	122	123	132	143	100
Índice de perda baixa	102	118	118	114	131	134	100

Comentários:

DEAB: 4,4'-bis(dietil amino) benzofenona

Azi: 1-butirilaziridina

DCNQ: diclororonaftoquinona

5

A Tabela 5 mostra os seguintes resultados.

10

As composições de borracha (Exemplos 7 a 12) da presente invenção, cada uma tendo uma eficiência de modificação terminal não inferior a 75%, apresentam resistência à abrasão superior e índice de perda baixa em relação ao Exemplo comparativo 9 (eficiência de modificação terminal: 69), mesmo quando qualquer modificador é utilizado.

Exemplos 13 a 15 e Exemplo comparativo 10

15

Composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros M e U até W, que foram preparadas através dos Exemplos de produção 18 e 26 a 28, de acordo com a formulação da composição 2 mostrada na Tabela 2. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir resistência à abrasão e índice de perda baixa como propriedades físicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 6.

20

Tabela 6

	Exemplo comparativo 10	Exemplo 13	Exemplo 14	Exemplo 15
polímero	Polímero M	Polímero U	Polímero V	Polímero W
modificador	(iPrOH)	DOTBOM	DOTBOM	DOTBOM
Teor cis (%)	98,51	98,42	98,40	98,51
Teor de vinil (%)	0,20	0,19	0,18	0,20
Eficiência de modificação terminal (%)	-	65	75	90

DOTBOM/Nd				
Mnx10 ³	-	1,1	1,1	1,2
Mw/Mn	201	217	221	225
	2,27	2,26	2,30	2,31
Índice de resistência a desgaste	100	108	116	121

A Tabela 6 mostra os seguintes resultados.

A resistência à abrasão das composições de borracha da presente invenção, que contêm DOTBOM como modificador e têm uma eficiência de modificação terminal de 65% (Exemplo 13), 75% (exemplo 14), ou 90% (exemplo 15), melhora à medida que a eficiência de modificação terminal aumenta, em comparação com o exemplo comparativo 10, não modificado.

Exemplos 16 a 22 e exemplos comparativos 11 a 15

Composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros dos Exemplos 16 a 22 e Exemplos comparativos 11 a 14 e 15, que foram preparados através do Exemplo de produção 33, de acordo com a formulação da Composição 3 mostrada na Tabela 7. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir a resistência à abrasão e índice de perda baixa como propriedades físicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 8. O modificador utilizado foi trimetilol propano tris (3-(1-aziridinil) propionato (Azip), exceto pelo Exemplo comparativo 15.

Tabela 8

	Exemplo comparativo 11	Exemplo comparativo 12	Exemplo comparativo 13	Exemplo comparativo 14	Exemplo 16	Exemplo 17	Exemplo 18	Exemplo 19	Exemplo 20	Exemplo 21	Exemplo 22	Exemplo comparativo 15
Modificador	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	Azip	DEAB
Teor de cis %	96,05	95,80	98,06	98,12	98,10	98,10	98,22	99,00	99,05	97,56	95,75	97,12
Teor de vinil %	0,39	0,45	0,26	0,31	0,24	0,29	0,26	0,15	0,18	0,28	0,4	1,32
Eficiência de modificação terminal	0	70	0	7	17	40	95	17	95	80	76	72
Mw/Mn	1,78	1,8	2,21	2,19	2,2	2,19	2,22	2,3	2,25	2,3	2,26	3,82
Catalisador (quantidade alimentada mL)	A (3,75)	A (3,75)	A (1,56)	A (1,56)	A (1,56)	A (1,56)	A (1,56)	B (1,56)	B (1,56)	A (3,75)	A (3,75)	D (2,53)
Concentração de solução de monômero (% em peso)	12	12	5	5	5	5	5	5	5	12	12	20
Temperatura de polimerização (°C)	50	50	10	10	10	10	10	10	10	10	50	60
Tempo de polimerização (h)	1,5	1,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	4	4	4	1	1
Modificador	0	0,425	0	0,002	0,004	0,008	0,425	0,004	0,425	0,425	0,425	0,425

A Tabela 8 mostra os seguintes resultados.

5 Os polímeros dos Exemplos 16 a 22 apresentam índice de resistência à rachadura superior e índice de baixa perda em relação a polímeros dos Exemplos comparativos 11 a 14. O polímero do Exemplo comparativo 12, que tem uma eficiência de modificação elevada de 70%, apresenta baixa resistência à rachadura independente de excelente índice de perda baixa.

10 Exemplos 23 a 25 e exemplos comparativos 16 a 18 Composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros dos exemplos 23 a 25 e exemplos comparativos 16 a 18, que foram preparados através do Exemplo de produção 33, de acordo com a formulação da composição 1 mostrada na Tabela 1. Cada composição de
15 borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir a resistência à abrasão e índice de perda baixa como propriedades mecânicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 9.

Tabela 9

	Exemplo comparativo 16	Exemplo 23	Exemplo Comparativo 17	Exemplo 24	Exemplo comparativo 18	Exemplo 25
Modificador	DCNQ	DCNQ	BEABA	BEABA	c-MDI	c-MDI
Teor de cis %	96,88	98,11	95,03	98,12	95,09	98,07
Teor de vinil %	1,26	0,18	1,33	0,22	1,35	0,25
Eficiência de modificação terminal	23	75	26	75	26	75
Mw/Mn	2,71	2,61	2,21	2,21	2,24	2,09
Catalisador (quantidade alimentada mL)	E (3,75)	A (1,56)	E (3,75)	A (1,56)	E (3,75)	A (1,56)
Concentração de solução de monômero (% em peso)	12	5	12	5	12	5
Temperatura	60	10	70	10	70	10

Comentários

BEABA: dietil amino benzaldeído

c-MDI: "Millionate MR-400" feito por Nippon Polyurethane Industry Co. Ltd.

5

A Tabela 9 mostra os seguintes resultados.

Os exemplos 23 a 25, que têm um elevado teor de cis de 98% ou mais e uma eficiência de modificação elevada de 75%, resistência superior à rachadura e índice de baixa perda, em comparação com os Exemplos comparativos correspondentes.

10

Exemplos 26 e 27 e Exemplos comparativos 19 a 21

Composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros dos Exemplos 23 a 25 e Exemplos comparativos 16 a 18, que foram preparadas através do Exemplo de produção 33, de acordo com a formulação da composição 4 (sílica) mostrada na Tabela 10. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir a resistência à abrasão e índice de baixa perda como propriedades mecânicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 11.

15

20

Tabela 10 (Composição 4)

Primeira etapa (partes por massa)	Polibutadieno de polímero dieno (BR)	50,0
	Borracha natural	50,0
	Sílica	55,0
	Ácido esteárico	2,0
	Agente de acoplamento	5,5
	Óleo aromático	10,0
	Antioxidante (6C)	1,0
Segunda etapa (partes por massa)	Óxido de zinco	3,0
	Acelerador de vulcanização (DPG)	1,0
	Acelerador de vulcanização (DM-P)	1,0
	Acelerador de vulcanização (NS)	1,0
	Enxofre	1,5

Tabela 11

	Exemplo comparativo 19	Exemplo 26	Exemplo Comparativo 20	Exemplo 27	Exemplo comparativo 21
Modificador 1	GPMOS	GPMOS	GPMOS	GPMOS	DEAB
Modificador 2			TEOSI	TEOSI	
Teor de cis %	93,49	98,01	93,01	98,09	97,12
Teor de vinil %	1,16	0,31	1,23	0,26	1,32
Eficiência de modificação terminal	65	75	65	75	72
Mw/Mn	1,81	2,20	1,85	2,18	3,82
Catalisador (quantidade alimentada mL)	A(3,75)	A (1,56)	A (3,75)	A (1,56)	D (2,53)
Concentração de solução de monômero (% em peso)	12	5	12	5	20
Temperatura de polimerização (°C)	50	10	50	10	60
Tempo de polimerização (h)					

Comentários:

GPMOS: 3-glicidóxi propil trimetóxi silano

TEOSI: N-(3-trietóxi silil propil)-4,5-diidroimidazol

5 A Tabela 11 mostra os seguintes resultados.

Os Exemplos 26 e 27, que têm um elevado teor de cis de 98% ou mais e uma alta eficiência de modificação de 75%, resistência superior à rachadura e índice de perda baixa, em comparação com Exemplos comparativos correspondentes.

10 No polímero preparado pela modificação secundária e condensação do Exemplo 26, o aumento em excesso na Viscosidade Mooney do polímero pode ser suprimido, resultando em um aperfeiçoamento significativo em processabilidade de composição de borracha não vulcanizada, embora nenhum dado seja revelado. Tanto a composição de 15 borracha contendo sílica como a composição de borracha contendo negro de fumo apresenta elevada interação com sílica e negro de fumo, respectivamente, e as composições 20 de borracha vulcanizada correspondentes apresentam compatibilidade satisfatória entre características de falha, resistência elevada à abrasão, e baixo acúmulo de calor.

25 Além disso, resistência a fluxo frio do copolímero de dieno também é aperfeiçoada.

Exemplos 28 e 29 e Exemplo comparativo 22

30 As composições de borracha foram preparadas utilizando polímeros dos Exemplos 28 e 29 e Exemplo comparativo 22, que foram preparados através dos Exemplos de produção 32 e 33, de acordo com a formulação da Composição 5 mostrada na Tabela 12. Cada composição de borracha foi vulcanizada a 160°C por 15 minutos para medir resistência à abrasão e índice de baixa perda como

propriedades mecânicas da borracha vulcanizada. Os resultados são mostrados na Tabela 13.

Tabela 12 (Composição 5)

Primeira etapa (partes por massa)	Polibutadieno de polímero de dieno (BR)	50,0
	Borracha natural (NR)	50,0
	Negro de fumo SAF	55,0
	Ácido esteárico	2,0
	Antioxidante Suintight A	2,0
	Antioxidante (6C)	1,0
Segunda etapa (partes por massa)	Óxido de zinco	2,5
	Acelerador de vulcanização (D-G)	0,2
	Acelerador de vulcanização (DM-P)	0,2
	Acelerador de vulcanização (NS-P)	0,5
	Enxofre	1,3

Comentários

5

Negro de fumo SAF: SEAST 9H feito por Tokai Carbon Co. Ltd.

Tabela 13

	Exemplo comparativo 22	Exemplo 28	Exemplo 29
Modificador	DEAB	DEAB	DEAB
Teor de cis %	93,1	98,04	95,72
Teor de vinil %	5,41	0,21	0,42
Eficiência de modificação terminal	95	95	77
Mw/Mn	1,08	2,28	2,28
Catalisador (quantidade alimentada mL)	D	A (1,56)	A (3,75)
Concentração de solução de monômero (% em	25	5	12

peso)			
Temperatura de polimerização (°C)	30	10	30
Tempo de polimerização (h)	0,5	3,5	2,8
Modificador (mM)	0,425	0,425	0,425
Índice de resistência à rachadura	100	133	117

A Tabela 13 mostra os seguintes resultados.

Os Exemplos 28 e 29, que têm um elevado teor de cis e um baixo teor de vinil, apresentam resistência aperfeiçoada à rachadura em comparação com o Exemplo comparativo.

Aplicabilidade industrial

Uma vez que o polímero de dieno conjugado modificado da presente invenção é um polímero que é modificado um composto altamente interativo com negro de fumo, sílica e outras cargas inorgânicas e tem um teor de ligação de cis-1,4 significativamente elevado ou um polímero que tem eficiência de modificação significativamente elevada, provê uma composição de borracha apropriada para pneu apresentando baixo acúmulo de calor, características de falha satisfatórias, e resistência elevada à abrasão, e um pneu compreendendo essa composição de borracha e tendo essas características.

REIVINDICAÇÕES

1. Polímero de dieno conjugado modificado que é preparado por polimerização de um composto de dieno conjugado utilizando um catalisador contendo um composto de elemento de terra rara de lantanóide em um solvente orgânico e então modificando o polímero resultante tendo um sítio de metal orgânico ativo com um modificador, onde a eficiência de modificação não é menor do que 15% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (I):

teor de ligação cis-1,4 $\geq 98,00$ (%)...(I),

ou a eficiência de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação cis-1,4} < 98,00$ (%)...(II).

2. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 1, em que no polímero modificado preparado por modificação do polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo, a eficiência de modificação não é menor do que 40% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (I):

teor de ligação cis-1,4 $\geq 98,00$ (%)...(I),

ou a eficiência de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$94,00(\%) \leq \text{teor de ligação cis-1,4} < 98,00$ (%)...(II).

3. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, em que no polímero

modificado preparado por modificação do polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo, a eficiência de modificação não é menor do que 40% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz as relações (I) e (III):

teor de ligação cis-1,4 $\geq 98,00$ (%)... (I),

teor de ligação de vinila $\leq 0,75 \times$ (teor de ligação cis-1,4) - 73,25 (%) ... (III),

ou a eficiência de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$94,00(\%) \leq$ teor de ligação cis-1,4 $< 98,00$ (%)... (II).

4. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, em que a microestrutura medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz as relações (I) e (IV):

teor de ligação cis-1,4 $\geq 98,00$ (%)... (I),

teor de ligação de vinila $\leq 0,35$... (IV).

5. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, em que o polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo é um polímero terminalmente ativo.

6. Polímero de dieno conjugado modificado, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 5, em que o polímero tendo o sítio de metal orgânico ativo é deixado reagir com um composto (modificador) tendo um grupo funcional capaz de substituição ou reação de adição com o sítio de metal orgânico ativo e não contendo um próton ativo que desativa o sítio de metal orgânico ativo, desse

RESUMO

COPOLÍMERO DE DIENO CONJUGADO MODIFICADO, COMPOSIÇÕES DE BORRACHA E PNEUS

A presente invenção provê um polímero de dieno conjugado modificado que é preparado por polimerização de um composto de dieno conjugado utilizando um catalisador contendo um composto de elemento de terra rara de lantanóide em um solvente orgânico e, então, modificando o polímero resultante tendo um sítio de metal orgânico ativo com um modificador, onde a eficiência de modificação não é menor do que 15% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (I):

$$\text{teor de ligação de cis-1,4} \geq 98,00 (\%) \dots (I),$$

ou a eficiência de modificação não é menor do que 75% e o teor de ligação cis-1,4 na fração de dieno conjugado medida por espectroscopia de infravermelho de transformada de Fourier satisfaz a relação (II):

$$94,00 (\%) \leq \text{teor de ligação de cis-1,4} < 98,00 (\%) \dots (II).$$

A invenção provê ainda uma composição de borracha contendo o polímero de dieno conjugado modificado e fornece um pneu que apresenta baixo acúmulo de calor, características satisfatórias de falha e elevada resistência à abrasão, e um pneu composto da composição de borracha e apresentando essas características.