



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

(11) PI 0707913-3 B1

(22) Data do Depósito: 14/02/2007

(45) Data de Concessão: 22/05/2018



* B R P I 0 7 0 7 9 1 3 B 1 *

(54) Título: COMPOSIÇÃO DE BORRACHA PARA PAREDE LATERAL DE PNEU E PNEU

(51) Int.Cl.: C08L 9/00; B60C 1/00; C08K 3/04; C08L 7/00; C08L 57/02; C08L 91/02

(30) Prioridade Unionista: 15/02/2006 JP 2006-037730

(73) Titular(es): BRIDGESTONE CORPORATION

(72) Inventor(es): JUNKO KURAZUMI; KOUJI MASAKI

**"COMPOSIÇÃO DE BORRACHA PARA PARTE LATERAL EXTERNA DE PNEU
E PNEU"**

CAMPO TÉCNICO

A presente invenção se refere a uma composição de
5 borracha para parte lateral externa de pneu e a um pneu
empregando a composição de borracha para parte lateral
externa. Mais especificamente, a presente invenção se
refere a uma composição de borracha para parte lateral
externa de pneu que não compreende um amaciante possuindo
10 um ponto de anilina de 50 °C ou menos.

HISTÓRICO DA INVENÇÃO

Recentemente, um aperfeiçoamento adicional na
durabilidade dos pneus tem sido necessário, com base na
necessidade social de economia de material, sendo desejada
15 uma composição de borracha exibindo uma resistência maior
ao crescimento das aparas. Contudo, a composição de
borracha para parte lateral externa de pneu requer um
amaciante, de modo a ser mantida a aplicabilidade
suficiente, além do aperfeiçoamento da resistência ao
20 surgimento de aparas sem com isso afetar adversamente a
aplicabilidade, o que é difícil quando o amaciante está
presente.

Aperfeiçoamentos no componente de borracha vêm
sendo tentados, de modo a resolver o problema acima. Por
25 exemplo, na Referência de Patente 1, é proposto que a
resistência ao surgimento de aparas seja aperfeiçoada por
disposição de um terpolímero de etileno-propileno-dieno
específico na parte lateral externa do pneu.

Na Referência de Patente 2, é proposto que o
30 conteúdo da ligação cis-1,4 e a ligação vinila na borracha
de poliuretano obtida pela polimerização na presença de um
catalisador possuindo um elemento de terras raras

específico sejam limitadas às faixas específicas, de modo a aperfeiçoar a resistência ao surgimento de aparas.

Contudo, permanece a dificuldade de se obter uma excelente resistência ao surgimento de aparas, enquanto aplicabilidade suficiente é exibida, e sendo desejado que se obtenha uma excelente resistência ao surgimento de aparas, enquanto aplicabilidade suficiente é exibida.

Referência de Patente 1 - Publicação do Pedido de Patente Japonês aberto ao público número 8(1996)-20202 de Heisei.

Referência de Patente 2 - Pedido de Patente Japonês aberto ao Público número 2995-15590.

DESCRIÇÃO DA INVENÇÃO

Sob as circunstâncias acima, a presente invenção tem como objetivo prover uma composição de borracha para parte lateral externa de pneu que é provida com excelente resistência ao surgimento de aparas, enquanto é exibida aplicabilidade suficiente e um pneu empregando a composição de borracha para parte lateral externa.

Como resultado de estudos intensos dos presentes inventores, de modo a alcançar o objetivo acima, foi verificado que a presente invenção seria obtida com uma composição de borracha compreendendo um polibutadieno específico, pelo menos como parte do componente de borracha. A presente invenção foi completada com base no conhecimento.

A presente invenção provê uma composição de borracha para parte lateral externa de pneu que compreende um componente de borracha e 10 a 70 partes em peso de negro de fumo possuindo uma área superficial específica por absorção de nitrogênio de 20 a 100 m²/g por 100 partes em peso do componente de borracha e não compreende um amaciante possuindo um ponto de anilina de 50 °C ou

inferior e o componente de borracha compreende borracha de polibutadieno possuindo um teor de uma ligação cis-1,4 de 92% ou superior e um teor de uma ligação vinila de 1,5% ou inferior e borracha natural e/ou pelo menos outra borracha sintética à base de dieno e um pneu empregando a composição de borracha para parte lateral externa.

De acordo com a presente invenção, é provida uma composição de borracha para parte lateral externa de pneu possuindo excelente resistência ao surgimento de aparas e exibindo aplicabilidade suficiente, além do pneu empregando a composição de borracha para parte lateral externa.

CONCRETIZAÇÃO MAIS PREFERIDA PARA REALIZAR A INVENÇÃO

É necessário que a borracha de polibutadieno empregada na composição de borracha da presente invenção para a parte lateral externa do pneu tenha um teor de ligação de cis-1,4 de 92% ou superior, um teor de ligação de vinila de 1,5% ou inferior. Quando o teor da ligação cis-1,4 for inferior a 92% ou o teor da ligação de vinila exceder 1,5%, o aumento da resistência ao surgimento de aparas diminuirá. É preferível que o teor da ligação cis-1,4 seja de 94% ou superior, mais preferivelmente 97% ou superior e, mais preferivelmente, 98% ou superior.

É preferível para aperfeiçoamento adicional da resistência ao surgimento de aparas que a borracha de polibutadieno satisfaça simultaneamente às seguintes relações (1) a (3):

(1) Teor da ligação cis-1,4 $\geq$ 98,00 (%)

(2) Teor de ligação vinila $\leq$ 0,75 x (teor da ligação cis-1,4) - 73,25(%)

(3) teor de ligação vinila $\leq$ 0,35(%)

A borracha de polibutadieno empregada para a composição de borracha da parte lateral externa de pneu da presente invenção é um cis-1,4-polibutadieno alto obtido

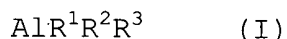
por polimerização de 1,3-butadieno usando um catalisador que compreende como o componente principal um catalisador consistindo em um composto possuindo um elemento de terras raras de uma série lantanóide, sendo preferível, do ponto de vista de supressão do teor da ligação de vinila a 1,5% ou inferior.

Será descrito a seguir o sistema catalisador que compreende como componente principal um catalisador consistindo em um composto possuindo um elemento de terras raras da série lantanóide e é preferivelmente empregado para a polimerização para prover a borracha de polibutadieno empregada na composição de borracha da presente invenção.

É preferível que o 1,3-butadieno seja polimerizado empregando um sistema catalisador compreendendo:

Componente (A): um composto possuindo um elemento de terras raras possuindo um número atômico de 57 a 71 na Tabela Periódica ou um produto de reação do composto com uma base de Lewis;

Componente (B): um composto organoalumínio representado pela fórmula que se segue (I):



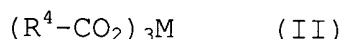
onde R^1 e R^2 representam, cada um, um átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 10 átomos de carbono, que podem ser o mesmo ou diferentes um do outro, e R^3 representa um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 10 átomos de carbono, que pode ser o mesmo ou diferente dos grupos representados por R^2 e R^2 ; e

Componente (C): pelo menos um dos ácidos de Lewis, compostos complexos de compostos de haleto metálico e bases de Lewis e compostos orgânicos possuindo um halogênio ativo.

Na presente invenção, o componente (A) do sistema catalisador usado para a polimerização provendo a borracha de polibutadieno é um composto possuindo um elemento de terras raras possuindo um número atômico de 57 a 71 na Tabela Periódica ou um produto de reação do composto com uma base de Lewis. Entre os elementos de terras raras que possuem um número atômico de 57 a 71, neodímio, praseodímio, cério, lantânio, gadolínio e misturas desses elementos são preferíveis, o neodímio sendo o mais preferido.

Como o composto possuindo um elemento de terras raras, os sais solúveis em solventes de hidrocarboneto são preferidos. Exemplos de sal incluem sais de ácido carboxílico, alcóxidos, compostos de complexo β -dicetona, sais de ácido fosfórico e sais de ácido fosforoso dos elementos de terras raras acima. Entre esses sais, os sais de ácido carboxílico e sais de ácido fosfórico são preferidos, e os sais de ácido carboxílico são mais preferidos.

Exemplos de sal de ácido carboxílico do elemento de terras raras incluem compostos representados pela fórmula geral que se segue (II):



onde, R^4 representa um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono e M representa um elemento de terras raras possuindo um número atômico de 57 a 71 na Tabela Periódica. R^4 pode representar um grupo saturado ou um grupo insaturado. É preferível que R^4 represente um grupo alquila ou um grupo alquenila, que pode ser qualquer um dos grupos linear, ramificado ou cíclico. O grupo carboxila é ligado a um átomo de carbono primário, secundário ou terciário. Exemplos de sal de ácido carboxílico incluem sais de ácido octanóico, ácido 2-etilhexanóico, ácido

oléico, ácido neodecanóico, ácido esteárico, ácido benzóico, ácido naftênico, ácido Versatic [marca registrada, fabricado pela SHELL KAGAKU Co. Ltd., um ácido carboxílico onde o grupo carboxila é ligado a um átomo de carbono terciário]. Entre esses sais, os sais de ácido 2-
 5 etil-hexanóico, ácido neodecanóico, ácido naftênico e ácido Versatic são preferíveis.

Exemplos de alcóxido do elemento de terras raras incluem compostos representados pela fórmula geral que se
 10 segue (III):



onde R^5 representa um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono, e M representa um elemento de terras raras possuindo um número atômico de 57 a 71 na Tabela
 15 Periódica. Exemplos do grupo alcóxi representados por R^5O incluem grupo 2-etilhexilóxi, grupo oleilóxi, grupo estearilóxi, grupo fenóxi e grupo benzilóxi. Entre esses grupos, o grupo 2-etilhexilóxi e o grupo benzilóxi são preferíveis.

Exemplos do composto complexo β -dicetona do elemento de terras raras incluem compostos complexos de acetilacetona, compostos complexos de benzoilacetona, compostos complexos de propionitrilacetona, compostos complexos de valerilacetona e compostos complexos de
 25 etilacetilacetona dos elementos de terras raras descritos acima. Entre esses compostos, os compostos complexos de acetilacetona e os compostos complexos de etilacetilacetona são preferíveis.

Exemplos do sal de ácido fosfórico e sal de ácido
 30 fosforoso dos elementos de terras raras descritos acima incluem sais de elementos de terras raras descritos acima com fosfato de bis(2-etilhexil), fosfato de bis(1-metilheptila), fosfato bis(p-nonilfenil), fosfato de

bis(polietileno glicol p-nonilfenil), fosfato de (1-metilheptil)(2-etilhexil), fosfato de (2-etilhexil)(p-nonilfenil), fosfonato de mono-2-etilhexil 2-etilhexila, 2-etilhexilfosfonato de mono-p-nonilfenila, ácido bis(2-etilhexil)fosfínico, ácido bis(1-metilheptil)fosfínico, ácido bis(p-nonilfenil)fosfínico, ácido (1-metilheptil)(2-etilhexil)fosfínico e ácido (2-etilhexil)(p-nonilfenil)fosfínico. Entre os sais acima, os sais de elemento de terras raras descritos acima com fosfato de bis(2-etilhexil), fosfato de bis(1-metilheptil), 2-etilhexilfosfonato de mono-2-etilhexil e ácido bis(2-etilhexil)fosfínico são preferíveis.

Entre os compostos acima possuindo um elemento de terras raras, sais de ácido fosfórico de neodímio e sais de ácido carboxílico de neodímio são preferíveis, e sais de ácido carboxílico de neodímio ramificado, tais como, sal de ácido 2-etilhexanóico de neodímio, sal do ácido neodecanóico de neodímio e sal do ácido Versatic de neodímio são mais preferíveis.

O Componente (A) pode ser um produto de reação do composto possuindo um elemento de terras raras descrito acima e uma base de Lewis. O produto de reação exhibe vantagens, pelo que, a solubilidade do composto possuindo um elemento de terras raras nos solventes é aperfeiçoada pela base de Lewis e o produto de reação pode ser armazenado por um longo tempo com estabilidade. A base de Lewis para fácil solubilização fácil do composto possuindo um metal de terras raras nos solventes e fornecendo a estabilidade do composto possuindo metal de terras raras durante armazenamento por um longo tempo possuindo é utilizado como uma mistura com o composto possuindo um elemento de terras raras contendo 0 a 30 moles, e preferivelmente 1 a 10 moles da base de Lewis por 1 mol de

elemento de terras raras ou como um produto da reação dos dois componentes conduzida com antecedência. Exemplos da base de Lewis incluem acetilacetona, tetrahidrofurano, piridina, N,N-dimetilformamida, tiofeno, éter difenila, trietilamina, compostos organofosforosos e alcoóis monohídricos e dihídricos.

O composto possuindo um elemento de terras raras ou o produto de reação do composto possuindo um elemento de terras raras com a base de Lewis do Componente (A) pode ser usado de modo simples ou como mistura de dois ou mais.

Na presente invenção, os exemplos do composto de organoalumínio representado pela fórmula geral (I) do Componente (B) incluem trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, triisopropilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, tri-t-butilalumínio, tripentilalumínio, trihexilalumínio, triciclohexilalumínio, trioctilalumínio, hidreto de dietilalumínio, hidreto de di-n-propilalumínio, hidreto de di-n-butilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, hidreto de dihexilalumínio, hidreto de diisohexilalumínio, hidreto de dioctilalumínio, hidreto de diisooctilalumínio, dihidreto de etilalumínio, dihidreto de n-propilalumínio e dihidreto de isobutilalumínio. Entre esses compostos, são preferidos, trietilalumínio, triisobutilalumínio, hidreto de dietilalumínio e hidreto de diisobutilalumínio. O composto organoalumínio do Componente (B) descrito acima pode ser usado de modo simples ou como uma mistura de dois ou mais.

Na presente invenção, o Componente (C) do sistema catalisador usado para a polimerização, de modo a prover a borracha de polibutadieno é pelo um composto halogênio selecionado do grupo consistindo em ácidos de Lewis, compostos complexos de haletos de metal e bases de Lewis e compostos orgânicos possuindo um halogênio ativo.

O ácido de Lewis exibe a acidez de Lewis e é solúvel nos hidrocarbonetos. Exemplos de ácido de Lewis incluem dibrometo de metilalumínio, dicloreto de metilalumínio, dibrometo de etilalumínio, dicloreto de etilalumínio, dibrometo de butilalumínio, dicloreto de butilalumínio, brometo de dimetilalumínio, cloreto de dimetilalumínio, brometo de dietilalumínio, cloreto de dietilalumínio, brometo de dibutilalumínio, cloreto de dibutilalumínio, sesquibrometo de metilalumínio, sesquicloreto de metilalumínio, sesquibrometo de etilalumínio, sesquicloreto de etilalumínio, dicloreto de dibutilestanho, tribrometo de alumínio, tricloreto de antimônio, pentacloreto de antimônio, tricloreto de fósforo, pentacloreto de fósforo, tetracloreto de estanho e tetracloreto de silício. Entre esses compostos, cloreto de dietilalumínio, sesquicloreto de etilalumínio, dicloreto de etilalumínio, brometo de dietilalumínio, sesquibrometo de etilalumínio e dibrometo de etilalumínio são os preferidos.

Os produtos de reação de um alquilalumínio e um halogênio, tais como o produto de reação de trietilalumínio e bromo podem ser usados.

Exemplos de haleto de metal constituindo o composto complexo do haleto de metal e a base de Lewis descritos acima 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 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 esses haletos de metal, cloreto de magnésio, cloreto de cálcio, cloreto de bário, cloreto de manganês, cloreto de zinco e cloreto de cobre são os preferidos, cloreto de magnésio, cloreto de manganês, cloreto de zinco e cloreto de cobre sendo os mais preferidos.

Como o constituinte da base de Lewis do composto complexo de haleto de metal e a base de Lewis descritos acima, são preferidos os compostos fosforosos, compostos carbonila, compostos de nitrogênio, compostos de éter e alcoóis. Exemplos de base de Lewis incluem fosfato de tributila, fosfato de tri-2-etilhexila, fosfato de trifenila, fosfato de tricresila, trietilfosfina, tributilfosfina, trifenilfosfina, dietilfosfinoetano, difenilfosfinoetano, acetilacetona, benzoilacetona, propionitrilacetona, valerilacetona, etilacetilacetona, acetoacetato de metila, acetoacetato de etila, acetoacetato de fenila, malonato de dimetila, malonato de dietila, malonato de difenila, ácido acético, ácido octanóico, ácido 2-etilhexanóico, ácido oléico, ácido esteárico, ácido benzóico, ácido naftênico, ácido Versatic, trietilamina, N,N-dimetilacetamida, tetrahidrofurano, éter difenílico, álcool 2-etilhexílico, álcool oleílico, álcool estearílico, fenol, álcool benzílico, 1-decanol e álcool laurílico. Entre esses compostos, fosfato de tri-2-etilhexila, fosfato de tricresila, acetilacetona, ácido 2-etilhexanóico, ácido Versatic, álcool 2-etilhexílico, 1-decanol e álcool laurílico são os preferidos.

A base de Lewis descrita acima é colocada na reação, em geral, em uma quantidade de 0,01 a 30 moles, e preferivelmente em uma quantidade de 0,5 a 10 moles por 1 mol do haleto de metal descrito acima. Quando o produto

de reação do haleto de metal com a base de Lewis descrita acima é empregado, a quantidade do metal que permanece no polímero pode ser diminuída.

Exemplos de composto orgânico possuindo um
5 halogênio ativo incluem cloreto de benzila.

Na presente invenção, é preferível que o sistema catalisador usado para a polimerização de modo a fornecer a borracha de polibutadieno compreende, adicionalmente, um composto organoaluminóxi, que é assim chamado de
10 aluminoxano, como Componente (D) em combinação com os Componentes (A) a (C) descritos acima. Exemplos do aluminoxano do Componente (D) incluem metilaluminoxano, etilaluminoxano, propilaluminoxano, butilaluminoxano e cloroaluminoxano. Adicionando-se o aluminoxano do
15 Componente (D), a distribuição de peso molecular se torna mais afiada e a atividade do catalisador aumenta.

É mais preferível que o sistema catalisador seja preparado preliminarmente na presença de Componente (A), Componente (B), Componente (C), componente (D) e monômero
20 de dieno conjugado.

A composição, isto é, as quantidades relativas dos componentes do sistema catalisador usadas na presente invenção podem ser selecionadas apropriadamente de acordo com o objetivo ou a necessidade. É preferível que o
25 Componente (A) seja usado em uma quantidade de 0,00001 a 1,0 mmol, e mais preferivelmente de 0,0001 a 0,5 mmol por 100 g de 1,3-butadieno. Ajustando-se a quantidade do Componente (A) na faixa acima, a polimerização exhibe excelente atividade e a etapa de remoção de cinzas pode ser
30 eliminada.

A razão da quantidade por mol do Componente (A) para a quantidade por mol do Componente (B) [Componente

(A):Componente (B)] é em geral, na faixa de 1:1 a 1:700 e, mais preferivelmente de 1:3 a 1:500.

A razão da quantidade em mol do halogênio no Componente (A) para a quantidade em mol do halogênio no Componente (B) é, em geral, na faixa de 1:0,1 a 1:30, preferivelmente de 1:0,2 a 1:15 e, mais preferivelmente de 1:2,0 a 1:5,0.

A razão da quantidade em mol do alumínio no Componente (D) para a quantidade em mol do Componente (A) é, em geral, na faixa de 1:1 a 700:1, e preferivelmente de 3:1 a 500:1. A composição, isto é, as quantidades relativas dos componentes, do sistema catalisador nas faixas acima é preferível, uma vez que o catalisador exibe grande atividade e a etapa de remoção dos resíduos do catalisador pode ser eliminada.

A polimerização pode ser conduzida na presença de gás hidrogênio em combinação com os Componentes (A) a (C), de modo que o peso molecular do polímero é ajustado.

Além dos Componentes (A), (B) e (C) e Componente (D) que é utilizado quando necessário, 1,3-butadieno pode ser empregado como um componente do catalisador em uma pequena quantidade, isto é, em uma quantidade de 0 a 1.000 moles por 1 mol do composto de Componente (A), quando necessário. Embora 1,3-butadieno não seja essencial como o componente do catalisador, o uso de 1,3-butadieno em combinação exibe a vantagem de aumento adicional da atividade catalítica.

Para a preparação do catalisador descrito acima, por exemplo, os Componentes (A) a (C) são dissolvidos em um solvente e, quando necessário, o 1,3-butadieno é colocado em reação.

Na preparação do catalisador, a ordem de adição dos componentes não é especificamente limitada. O

aluminoxano pode ser adicionalmente acrescentado como Componente (D). Do ponto de vista de aumento da atividade do catalisador e diminuição do período de indução antes do início da polimerização, é preferível que os componentes
5 acima sejam misturados, colocados na reação um com o outro e envelhecidos com antecedência.

A temperatura do envelhecimento é de cerca de 0 a 100 °C, e preferivelmente 20 a 80 °C. Quando a temperatura de envelhecimento é inferior a 0 °C, o envelhecimento não é
10 suficientemente alcançado. Quando a temperatura do envelhecimento excede 100 °C, existe a possibilidade de que a atividade do catalisador diminua e a distribuição do peso molecular se torne ampla.

O tempo de envelhecimento não é especificamente
15 limitado. O envelhecimento pode ser obtido suficientemente por colocação dos componentes em contato um com o outro na linha antes de serem adicionados ao reator de polimerização. Em geral, um tempo de envelhecimento de meio minuto ou mais é suficiente e o catalisador preparado é
20 estável por vários dias.

Na preparação da borracha de polibutadieno usada para a composição de borracha da parte lateral externa de pneu da presente invenção, é preferível que a polimerização em solução de 1,3-butadieno seja conduzida em um solvente
25 orgânico usando o catalisador compreendendo o composto possuindo o elemento de terras raras da série lantanóide descrito acima. É preferível que um solvente orgânico inerte seja usado como o solvente para a polimerização. Exemplos de solvente orgânico inerte incluem
30 hidrocarbonetos alifáticos saturados possuindo 4 a 10 átomos de carbono, tais como, butano, pentano, hexano e heptano, hidrocarbonetos alicíclicos saturados possuindo 5 a 20 átomos de carbono, tais como, ciclopentano e

ciclohexano, monoolefinas, tais como, 1-buteno e 2-buteno, hidrocarbonetos aromáticos, tais como, benzeno, tolueno e xileno e hidrocarbonetos halogenados, tais como, cloreto de metileno, clorofórmio, tetracloreto de carbono, 5 tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno e clorotolueno.

Entre os solventes acima, os hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos alicíclicos, que possuem 5 ou 6 átomos de carbono são preferidos. O solvente pode ser 10 usado simples ou como uma mistura de dois ou mais. É preferível que a concentração de 1,3-butadieno do monômero usado na polimerização no solvente seja de 5 a 50% em peso, e mais preferivelmente de 10 a 30% em peso.

É preferível que a temperatura da polimerização 15 para provisão de borracha de polibutadieno seja selecionada na faixa de -80 a 150 °C, e mais preferivelmente na faixa de -20 a 120 °C. A polimerização pode ser conduzida sob a pressão formada pela reação. Em geral, é preferível que a operação seja conduzida sob uma pressão que é suficiente 20 para manter o monômero no estado substancialmente líquido. A pressão é diferente dependendo das substâncias usadas para polimerização, também do solvente usado para polimerização e da temperatura. Uma pressão maior pode ser usada, caso desejado, e a pressão maior pode ser obtida de 25 acordo com um método apropriado, tal como, adição da pressão ao reator com um gás inerte à polimerização.

Na polimerização, é preferível que todas as matérias-primas que fazem parte da polimerização, tais como, o catalisador de polimerização, o solvente e o 30 monômero sejam usados após as substâncias que afetam adversamente a reação, tais como, água, oxigênio, dióxido de carbono e compostos protônicos serem removidas.

A preparação da borracha de polibutadieno pode ser conduzida de acordo com qualquer uma dentre reação em batelada e reação contínua.

É preferível que a viscosidade Mooney (ML_{1+4} ,
5 100 °C) da borracha de polibutadieno vantajosamente empregada para a composição de borracha para parte lateral externa do pneu da presente invenção seja de 10 a 150, e mais preferivelmente de 15 a 100, mais preferivelmente de 15 a 80, e mais preferivelmente de 20 a 70. Quando a
10 viscosidade Mooney é inferior a 10, as propriedades físicas suficientes, tais como, excelente resistência à fratura não são obtidas. Quando a viscosidade Mooney excede 100, a aplicabilidade na mistura e na extrusão se torna menor.

Na presente invenção, é preferível que a borracha
15 de polibutadieno tenha um peso molecular médio ponderal (M_w) na faixa de 100.000 para 500.000, e mais preferivelmente na faixa de 150.000 a 300.000. Quando o peso molecular médio numérico está na faixa acima, excelente resistência ao surgimento de aparas pode ser
20 obtida, enquanto a diminuição no módulo e aumento na perda de histerese do vulcanizado são suprimidos, e excelente aplicabilidade pode ser obtida na mistura da composição de borracha para parte lateral externa de pneu da presente invenção. É preferível que a taxa do peso molecular médio
25 ponderal (M_w) para o peso molecular médio numérico (M_n) [(M_w/M_n)], isto é, a distribuição do peso molecular (M_w/M_n), esteja na faixa de 1,6 a 3,5, e mais preferivelmente, na faixa de 1,6 a 2,7.

O peso molecular médio ponderal (M_w) e o peso
30 molecular médio numérico (M_n) são os valores obtidos pela medição da cromatografia de permeação em gel e expressos pelos valores do poliestireno correspondente. Quando a distribuição do peso molecular médio (M_w/M_n) da borracha de

polibutadieno está na faixa acima, a mistura pode ser conduzida facilmente sem efeitos adversos na aplicabilidade da composição de borracha, por uso da borracha de polibutadieno na composição de borracha, e as propriedades físicas da composição de borracha podem ser suficientemente aperfeiçoadas.

É necessário que a composição de borracha para parte lateral externa de pneu da presente invenção não compreenda um amaciante possuindo um ponto de anilina de 50 °C ou inferior. Quando a composição de borracha compreende um amaciante possuindo um ponto de anilina de 50 °C ou inferior, a cristalização da borracha de polibutadieno é afetada adversamente a um grau maior.

Embora a composição de borracha para a parte lateral externa de pneu da presente invenção possa não compreender amaciantes, é preferível que a composição de borracha compreenda um amaciante possuindo um ponto de anilina superior a 50 °C e/ou um amaciante sem ponto de anilina.

O ponto de anilina é a temperatura mais baixa na qual a anilina e um amaciante são perfeitamente compatíveis um com o outro. Exemplos de amaciante incluem óleos de processo, extensores, resinas de petróleo, asfalto e aglutinantes. Em geral, as substâncias sólidas, tais como, resinas de petróleo e aglutinantes não possuem pontos de anilina. Como a resina de petróleo, quaisquer resinas de petróleo à base de C5 que são resinas de hidrocarboneto alifático e resinas de petróleo à base de C9 que são resinas de hidrocarboneto aromático podem ser empregadas. As resinas de petróleo à base de C5 sozinhas, resinas misturadas de resinas de petróleo à base de C5 com resinas de petróleo à base de C9 e resinas copoliméricas das

resinas de petróleo á base de C5 com resinas de petróleo à base de C9 são preferidas.

Acima, C5 significa que o número de átomos de carbonos é 5 e C9 significa que o número de átomos de carbono é 9.

Como para o óleo de processô, é preferível que a viscosidade cinemática (40 °C) seja de 35 mm²/s e o ponto de anilina seja de 60 a 120 °C. Quando a viscosidade cinemática (40 °C) for de 15 mm²/s ou mais, aplicabilidade suficiente da composição de borracha da presente invenção será exibida. Quando a viscosidade cinemática for de 35 mm²/s ou menos, a formação de cristais no polibutadieno não é suprimida, de modo a afetar adversamente as propriedades físicas do vulcanizado da composição de borracha da presente invenção. Quando o ponto de anilina for de 60 °C ou mais, a formação de cristais no polibutadieno não será adversamente afetada. Quando o ponto da anilina for 120 °C ou menos, a aplicabilidade suficiente da composição de borracha da presente invenção será exibida. Exemplos de óleo de processo incluem óleo naftênico preparado por JAPAN ENERGY Co., Ltd., (viscosidade cinemática (40 °C): 22 mm²/s; ponto de anilina: 83 °C).

É preferível que o amaciante seja empregado em uma quantidade de 1 parte em peso ou mais por 100 partes em peso do componente de borracha, do ponto de vista de melhoria na aplicabilidade. É preferível que o amaciante seja empregado em uma quantidade de 15 partes em peso ou menos, e mais preferivelmente 10 partes em peso ou menos, por 100 partes em peso do componente de borracha, a partir do ponto de vista de obtenção de excelente resistência ao surgimento de aparas.

Exemplos de resina de petróleo à base de C5 incluem "HILETS" (marca registrada) fabricada pela MITSUI KAGAKU CO., Ltd. e "QUINTONE A100", "QUINTONE B170", "QUINTONE K100", "QUINTONE M100 e "QUINTONE R100" (marcas registradas) fabricadas pela NIPPON ZEON C., Ltd. Exemplos de resina de petróleo à base de C9 incluem "NEOPOLYMER 120" e "NEOPOLYMER 140", (marcas registradas) fabricados pela SHIN-NIPPON SEKIYU Co. Ltd. Exemplos de resina mistas de resinas de petróleo à base de C5 com resinas de petróleo à base de C9 incluem "QUINTONE U190", "QUINTONE N295" e "QUINTONE S100" (marcas registradas) fabricadas pela NIPPON ZEON Co., Ltd. Exemplos de resina copolimérica de resinas de petróleo à base de C5 com resinas de petróleo à base de C9 incluem "TOHO HIRESIN" (marca registrada) fabricada pela TOHO KAGAKU Co., Ltd.

É necessário que a composição de borracha da presente invenção compreenda negro de fumo como carga de reforço. A composição de borracha pode compreender uma combinação de negro de fumo e uma carga inorgânica. O negro de fumo não é especificamente limitado e pode ser selecionado, caso desejado, dos negros de fumo convencionalmente usados como carga de reforço de borracha. Exemplos de negro de fumo incluem GPF, FEF, SRF, HAF e IISAF. A área de superfície específica por absorção de nitrogênio de negro de fumo é de 20 a 100 m²/g, preferivelmente de 20 a 90 m²/g, e mais preferivelmente de 30 a 90 m²/g. O efeito de aperfeiçoamento das propriedades físicas pode ser exibido por emprego de negro de fumo. HAF e FEF exibindo excelente resistência à fratura são preferíveis.

Exemplos de sílicas incluem sílica úmida (sílica aquosa) e sílica seca (sílica anidra). Entre essas substâncias, a sílica úmida, que exhibe simultaneamente o

efeito de aperfeiçoar a resistência à fratura e a excelente propriedade de agarre a úmido é muito preferida.

Como carga inorgânica diferente da sílica descrita acima, podem ser empregados alumina (Al_2O_3), tal como, γ -alumina e α -alumina, hidratos de alumina ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), tais como, behmita, diasporo, hidróxido de alumínio [$\text{Al}(\text{OH})_3$], tais como, gibsitita e bialita, 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 ($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), branco de titânio (TiO_2), negro de titânio (TiO_{2n-1}), óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], óxido de alumínio magnésio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), argila ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), caulim ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), silicato de alumínio (Al_2SiO_5 , $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$, etc.), silicato de magnésio (Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 , etc.), silicato de cálcio ($\text{Ca}_2 \cdot \text{SiO}_4$, etc.), silicato de alumínio cálcio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$, etc.), 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 possuindo hidrogênio, um metal alcalino ou um metal alcalino terroso para modificação da carga elétrica, tais como, vários tipos de zeólito. A carga inorgânica diferente da sílica pode ser usada por substituição de uma porção do negro de fumo simplesmente ou em combinação com dois ou mais.

Na composição de borracha da presente invenção, quando a sílica é usada como a carga de reforço, os agentes de acoplamento de silano podem ser empregados, de modo que a propriedade de reforço da sílica seja adicionalmente melhorada. Exemplos de agente de acoplamento de silano incluem tetrassulfeto de bis(3-trietoxissililpropil),

trissulfeto de bis(3-trietoxissililpropil), dissulfeto de bis(3-trietoxissililpropil), tetrassulfeto de bis(2-trietoxissililetil), tetrassulfeto de bis(3-trimetroxissililpropil), tetrassulfeto de bis(2-trimetroxissililetil), trimetroxissilano de 3-mercaptopropila. O agente de acoplamento de silano pode ser usado de forma simples ou em combinação de dois ou mais. É preferível que a quantidade do agente de acoplamento seja selecionada na faixa de 1 a 20% em peso, com base na quantidade de sílica, embora a quantidade preferida de agente de acoplamento de sílica seja diferente, dependendo do tipo de agente de acoplamento.

Conforme descrito acima, a composição de borracha da presente invenção compreende o componente de borracha que compreende borracha de polibutadieno possuindo um teor de ligação cis-1,4 de 92% ou superior e um teor de ligação de vinila de 1,5% ou inferior e borracha natural e/ou pelo menos uma outra borracha sintética à base de dieno. A outra borracha sintética à base de dieno pode ser qualquer borracha selecionada de todas as borrachas sintéticas à base de dieno diferentes da borracha de polibutadieno descrita acima. Exemplo da outra borracha sintética à base de dieno inclui borracha de polibutadieno diferente da borracha de polibutadieno descrita acima, borracha de poliisopreno sintética, borracha de copolímero de estireno-butadieno, borracha de terpolímero de etileno-propileno-dieno, borracha de butila, borracha de butila halogenada e borracha de copolímero de acrilonitrila-butadieno.

É preferível que o componente de borracha compreenda 20 a 80 partes em peso da borracha de polibutadieno e 80 a 20 partes em peso da borracha natural e/ou pelo menos uma outra borracha sintética à base de dieno por 100 partes em peso do componente de borracha, uma

vez que, resistência excelente ao surgimento de aparas pode ser exibida quando as quantidades estão nas faixas acima.

A composição de borracha da presente invenção pode compreender, adicionalmente, várias substâncias químicas convencionalmente usadas na indústria da borracha, tais como, agentes de vulcanização, aceleradores de vulcanização, antioxidantes, agentes de antiqueima, óxido de zinco e ácido esteárico, à medida que o objetivo da presente invenção não é adversamente afetado, quando
10 desejado.

A composição de borracha da presente invenção pode ser, em geral, reticulada com enxofre, e o enxofre é preferido como o agente de reticulação. É preferível que a quantidade do agente de reticulação seja de 0,1 a 10,0
15 partes em peso, e mais preferivelmente 1,0 a 5,0 partes em peso, como a quantidade de enxofre por 100 partes em peso do componente de borracha. Quando a quantidade do agente de reticulação é 0,1 parte em peso ou mais, a propriedade de baixa formação de calor e a resistência à fratura da
20 borracha vulcanizada são excelentes. Quando a quantidade do agente de reticulação é 10,0 partes em peso ou menos, a elasticidade da borracha é excelente.

O acelerador de vulcanização usado na presente invenção não é especificamente limitado. Exemplos de
25 acelerador de vulcanização incluem aceleradores de vulcanização à base de tiazol, tais como, M (2-mercaptobenzotiazol), DM (dissulfeto de dibenzotiazila) e CZ (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida) e aceleradores de vulcanização à base de guanidina, tais como, DPG
30 (difenilguanidina). É preferível que a quantidade do acelerador de vulcanização seja de 0,1 a 5,0 partes em peso, e mais preferivelmente 0,2 a 3,0 partes em peso, por 100 partes em peso do componente de borracha.

Exemplos de antioxidantes que podem ser usados na composição de borracha da presente invenção incluem 3C (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 6C [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina], AW (6-etóxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina) e condensados de difenilamina e acetona em temperaturas altas. É preferível que a quantidade de antioxidante seja de 0,1 a 5,0 partes em peso e, mais preferivelmente de 0,3 a 3,0 partes em peso, por 100 partes em peso do componente de borracha.

A composição de borracha da presente invenção pode ser obtida por mistura dos componentes em quantidades de acordo com a formulação descrita acima, usando um misturador, tal como, rolos e um misturador interno. Após ser processada, a composição de borracha é vulcanizada e usada vantajosamente como composição de borracha para parte lateral externa de um pneu. Na mistura, após os componentes de borracha, as cargas e os amaciantes são misturados em conjunto na mistura de não produto, a composição de borracha obtida na mistura de não produto ou na mistura adicional após a mistura de não produto sendo misturada com várias substâncias químicas para vulcanização na mistura de produto.

O pneu da presente invenção é produzido de acordo com o processo convencional empregando a composição de borracha da presente invenção para a parte lateral externa. Especificamente, a composição de borracha da presente invenção compreendendo as várias substâncias químicas conforme descrito acima é processada para preparação dos vários elementos do pneu na condição não vulcanizada e os elementos são conjugados em um formador de pneu de acordo com o processo convencional para preparar um pneu cru. O pneu cru preparado é tratado sob uma pressão em temperatura alta em uma máquina de cura e um pneu é obtido.

O pneu da presente invenção obtido conforme descrito acima é fornecido com a excelente resistência ao crescimento de aparas. Uma vez que a aplicabilidade da composição de borracha é excelente, a produtividade é excelente.

EXEMPLOS

A presente invenção será descrita mais especificamente a seguir, com referência aos exemplos. Contudo, a presente invenção não é limitada aos exemplos.

As propriedades físicas das borrachas de polibutadieno, negro de fumo, borrachas vulcanizadas e borrachas não vulcanizadas foram medidas de acordo com os métodos que se seguem.

Propriedades físicas da borracha de polibutadieno

Análise da microestrutura de acordo com a análise por infravermelho da transformada de Fourier (FT-IV)

Empregando o sulfeto de carbono sozinho colocado na mesma célula como aquela usada para a medição de uma amostra como a referência, foi obtido um espectro de transmissão de FT-IV de uma solução de dissulfeto de carbono de uma borracha de polibutadieno possuindo uma concentração ajustada a 5 mg/litro. Os valores de e, f e g foram obtidos pela equação determinada (IV) que se segue:

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

onde **a** representa o valor da máxima a montante em cerca de 1.130 cm⁻¹, **b** representa o valor da máxima a jusante a

cerca de 967 cm^{-1} , **c** representa o valor da máxima a jusante a cerca de 911 cm^{-1} e **d** representa o valor na máxima a jusante a cerca de 736 cm^{-1} , e o teor da ligação cis-1,4, o teor da ligação trans-1,4 e o teor da ligação de vinila foram obtidos dos valores alcançados de acordo com as equações que se seguem (V), (VI) e (VII):

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

$$(\text{teor da ligação trans-1,4}) = f/(e+f+g) \times 100\% \quad \dots (VI)$$

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

A máxima a montante a cerca de 1.130 cm^{-1} é empregada para a linha de base; a máxima a jusante a cerca de 967 cm^{-1} é avaliada para a ligação trans-1,4; a máxima a jusante a cerca de 911 cm^{-1} é avaliada para a ligação de vinila e a máxima a jusante a cerca de 736 cm^{-1} é avaliada para a ligação cis-1,4.

Medição do peso molecular médio numérico (Mn), peso molecular médio ponderal (Mw) e distribuição de peso molecular (Mw/Mn)

Os valores acima foram medidos usando GPC [fabricado pela TOSO Co. Ltd., HLC-8020] com um refratômetro como o detector. Os resultados da medição foram expressos pelos valores do poliestireno monodisperso correspondente que foi usado como a referência. A coluna era GMHXL (fabricada pela TOSO Co. Ltd.) e o solvente para a eluição era tetrahidrofurano.

Viscosidade Mooney do material de borracha

A viscosidade Mooney de ML_{1+4} foi medida a $100\text{ }^{\circ}\text{C}$ de acordo com o método do Padrão Industrial Japonês K 6300-1:2001.

Propriedades físicas do amaciante

Ponto de anilina

O ponto de anilina de um amaciante foi medido de acordo com o método de Padrão Industrial Japonês K 2256.

Viscosidade cinemática

A viscosidade cinemática foi medida a 40 °C de acordo com o método de Padrão Industrial Japonês K 2283.

Propriedades físicas do negro de fumo5 Área de superfície específica por adsorção de nitrogênio

A área de superfície específica por adsorção de nitrogênio foi medida de acordo com o método do Padrão Industrial Japonês K 6217-2:2001.

10 Propriedades físicas da composição de borracha não vulcanizadaViscosidade Mooney

A viscosidade Mooney de ML_{1+4} foi medida a 128 °C de acordo com o método do Padrão Industrial Japonês K 6300-1:2001.

15 Propriedades físicas da borracha vulcanizadaResistência ao surgimento de aparas

Uma peça de teste foi preparada por formação de um corte possuindo um comprimento de 1 mm no centro de uma amostra de borracha possuindo uma forma de sino. O teste de fadiga foi conduzido usando um aparelho para teste de fadiga repetida sob a condição de uma resistência fixa a 100% sem resistência inicial e uma frequência de 300 rpm e o tempo antes da fratura aconteceu devido ao surgimento de aparas que foi usado para avaliação. O resultado foi expresso como um índice usando o resultado do Exemplo Comparativo 1 como a referência, que foi ajustado para 100. Quanto maior o valor do índice, melhor a resistência ao surgimento de aparas.

Propriedade de baixa formação de calor

30 Para a medição da propriedade de baixa formação de calor, a $\tan \delta$ (50 °C) foi medida a uma temperatura de 50 °C, uma resistência de 3% e uma frequência de 15 Hz usando um aparelho para medição da viscoelasticidade.

(fabricado pela RHEOMETRICS Company) e o resultado foi expresso por um índice usando $\tan \delta$ (50 °C) no Exemplo 2 como a referência, que foi ajustado para 100. Quanto menor o valor, menor a formação de calor e melhor a propriedade de baixa formação de calor.

Exemplo de Preparação 1

Preparação do Catalisador A

Em um recipiente de vidro de 100 mL possuindo um batente de borracha que havia sido seco e purgado com nitrogênio, foram colocados 7,11 g de solução de ciclohexano (15,2% em peso) de butadieno, 0,59 mL de uma solução de ciclohexano (0,56 moles/litro) de neodecanoato de neodímio, 10,32 mL de uma solução de tolueno (3,23 moles com base na concentração de alumínio) de metilaluminoxano MAO (fabricado pela TOSO AKZO Co. Ltd., PMAO) e 7,77 mL de uma solução de hexano (0,90 moles/litro) de hidreto de diisobutilalumínio (fabricado pela KANTO KAGAKU Co. Ltd.) nessa ordem, e a mistura resultante foi envelhecida à temperatura ambiente por 4 minutos. À mistura envelhecida, foram adicionados 2,36 mL de uma solução de hexano (0,95 mol/litro) de cloreto de dietilalumínio (fabricado pela KANTO KAGAKU Co. Ltd.), e a mistura obtida foi envelhecida à temperatura ambiente por 15 minutos, enquanto a mistura foi ocasionalmente agitada. A concentração de neodímio na solução do Catalisador A obtido como descrito acima foi 0,011 mol/litro.

Borracha de Polibutadieno A

Uma garrafa de vidro possuindo um volume de cerca de 1 litro e um batente de borracha foi seca e purgada com nitrogênio. Uma solução de ciclohexano de butadieno que havia sido seca e purificada e ciclohexano seco foi colocada na garrafa de vidro, de modo que 400 g de uma

solução de ciclohexano de butadieno a 5,0% em peso foram formados na garrafa de vidro.

À solução resultante, foram adicionados 1,53 mL (correspondendo a 0,017 mol de neodímio) da solução do Catalisador A preparada anteriormente e a polimerização foi conduzida em um banho de água a 10 °C por 4 horas. Após isso, 2 mL de uma solução de isopropanol a 5% em peso de um antioxidante, 2,2'-metilenobis(4-etil-6-t-butilfenol) (ocasionalmente referido como NS-5, doravante) foram adicionados a 50 °C para terminar a polimerização. O polímero formado foi reprecipitado em isopropanol contendo uma pequena quantidade de NS-5 e seco por um secador de tambor e a borracha de Polibutadieno A foi obtida com um rendimento de cerca de 100%. O resultado da análise da borracha de Polibutadieno A é mostrado na Tabela 1.

Exemplo de Preparação 2

Preparação do Catalisador B

Em um recipiente de vidro de 100 mL possuindo um batente de borracha que havia sido seco e purgado com nitrogênio, foram colocados 7,11 g de solução de ciclohexano (15,2% em peso) de butadieno, 0,59 mL de uma solução de ciclohexano (0,56 mol/litro) de neodecanoato de neodímio, 10,32 mL de uma solução de tolueno (3,23 moles com base na concentração de alumínio) de metilaluminoxano MAO (fabricado pela TOSO AKZO Co. Ltd., PMAO) e 7,77 mL de uma solução de hexano (0,90 mol/litro) de hidreto de diisobutilalumínio (fabricado pela KANTO KAGAKU Co. Ltd.) nessa ordem, e a mistura resultante foi envelhecida à temperatura ambiente por 2 minutos. Foram adicionados 1,57 mL de uma solução de hexano (0,95 mol/litro) de cloreto de dietilalumínio (fabricado pela KANTO KAGAKU Co. Ltd.) à mistura envelhecida, e a mistura obtida foi envelhecida à temperatura ambiente por 15 minutos, enquanto a mistura era

ocasionalmente agitada. A concentração de neodímio na solução do Catalisador A obtido conforme descrito era de 0,010 mol/litro.

Borracha de Polibutadieno B

5 Uma garrafa de vidro possuindo um volume de cerca de 1 litro e um batente de borracha foi seca e purgada com nitrogênio. Uma solução de ciclohexano de butadieno que havia sido seca e purificada e ciclohexano seco foi colocada na garrafa de vidro, de modo que 400 g de uma
10 solução de ciclohexano a 12,5% em peso de solução de ciclohexano de butadieno foram formados na garrafa de vidro.

 À solução resultante, foram adicionados 3,83 mL (correspondendo a 0,437 mol de neodímio) da solução do
15 Catalisador B preparada anteriormente e a polimerização foi conduzida em um banho de água a 40 °C por 1 hora. Após isso, 2 mL de uma solução de isopropanol a 5% em peso de um antioxidante NS-5 foram adicionados a 50 °C para terminar a polimerização. O polímero formado foi reprecipitado em
20 isopropanol contendo uma pequena quantidade de NS-5 e seco por um secador de tambor e a borracha de Polibutadieno A foi obtida com um rendimento de cerca de 100%. O resultado da análise da borracha de Polibutadieno B é mostrado na Tabela 1.

25 Exemplos 1 a 6 e Exemplos Comparativos 1 a 6

 Utilizando a borracha de polibutadieno A obtida no Exemplo de Preparação 1 e borracha de polibutadieno obtida no Exemplo de Preparação 2 e Amaciantes D a F mostrados na Tabela 2, as composições de borracha foram
30 preparadas de acordo com as formulações mostradas na Tabela 3 nas etapas, de modo que componente de borracha, negro de fumo, ácido esteárico, um antioxidante 6C e um amaciante foram misturados na mistura de não produto da primeira

etapa de mistura e, então, óxido de zinco, um antioxidante 224, aceleradores de vulcanização e enxofre foram misturados com a composição de borracha da mistura de não produto na mistura de produto da segunda etapa. As composições de borracha obtidas conforme descrito acima foram tratadas por vulcanização sob uma condição de 160 °C e 15 minutos. Com a propriedade física das borrachas vulcanizadas obtidas das composições de borracha dos Exemplos 1 a 5 e Exemplos Comparativos 1 a 5, a resistência ao surgimento de aparas foi medida e a viscosidade Mooney foi medida como a propriedade física das composições de borracha não vulcanizadas correspondentes. Os resultados são mostrados na Tabela 4. Como as propriedades físicas das borrachas vulcanizadas obtidas das composições de borracha dos Exemplos 2 e 6 e Exemplos Comparativos 2 e 6, a resistência ao surgimento de aparas e propriedade de baixa formação de calor foram medidas. Os resultados são mostrados na Tabela 5.

Tabela 1

Borracha de Polibutadieno	A	B	BR-01
Teor da ligação cis-1,4 (%)	99,2	94,5	96,6
Teor da ligação de vinila (%)	0,14	0,71	2,55
Peso molecular médio numérico (Mn)	225.000	219.000	162.000
(Mw/Mn)	2,2	1,9	3,6

BR-01: fabricada pela JSR Co. Ltd.

Tabela 2

Amaciante	Ponto de Anilina (°C)	Viscosidade cinemática (mm²/s)
D: resina misturada de resina de petróleo à base de C5 e resina de petróleo à base de D9	-	-
E: óleo de processo	83	22,0 (40 °C)
F: óleo processo	50	24,0 (100 °C)

D: resina de petróleo misturada de alifático/aromático: fabricada pela NIPPON ZEON Co. Ltd.; marca registrada "QUINTONE U190".

5 E: óleo naftênico: fabricado pela JAPAN ENERGY Co. Ltd.

F: Óleo aromático: fabricado pela SHIN-NIPPON SEKIYU Co. Ltd.

Tabela 3

Estágio de mistura	Matéria-prima		Quantidade (parte em peso)
Mistura de não produto	Borracha de polibutadieno		60,0
	Borracha natural	*1	40,0
	Negro de fumo FEF	*2	50,0
	Ácido esteárico		2,0
	Antioxidante 6C	*3	3,5
	Amaciante		Vide tabelas 4 e 5
Mistura de produto	Óxido de zinco		3,0
	Antioxidante 224	*4	1,0
	Acelerador de vulcanização CZ-G	*5	0,4
	Acelerador de vulcanização DM-P	*6	0,2
	Enxofre		1,4

Observações da tabela 3:

*1: RSS#3

*2: "SIEST SO (a área superficial específica por adsorção de nitrogênio: 42 m²/g; fabricado pela TOKAI CARBON Co. Ltd.)

5 *3: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina.

*4: produto de polimerização de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina.

*5: N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida

*6: dissulfeto de dibenzotiazila.

10

Tabela 4

	Borracha de polibuta- dieno	Amaciante	Quantida- de de amaciante (parte em peso)	Viscosi- dade Mooney ML1+4 (128 °C)	Resistên- cia ao surgimen- to de aparas (tensão fixa em 100%)
Exemplo 1	A	nenhum	-	73	201
Exemplo 2	A	D	4	56	177
Exemplo 3	A	E	10	47	131
Exemplo 4	B	D	4	56	135
Exemplo 5	A	E	20	38	98
Exemplo Comp.1	BR-01	nenhum	-	74	100
Exemplo Comp.2	BR-01	D	4	58	89
Exemplo Comp.3	BR-01	E	10	49	73
Exemplo Comp.4	BR-01	E	20	38	65
Exemplo Comp.5	A	F	10	50	102

Tabela 5

	Borracha de polibu- tadieno	Amaci- ante	Quant. Amaci- ante (partes em peso)	Quant. negro de fumo (parte em peso)	Resistên- cia ao surgimento de aparas (tensão fixa em 100%)	Proprieda- de de baixa formação de calor (tensão fixa a 3%)
Exemplo 2	A	D	4	50	177	100
Exemplo 6	A	D	4	30	123	62
Exemplo Comp. 2	BR-01	D	4	50	89	110
Exemplo Comp. 6	BR-01	D	4	30	68	75

Conforme mostrado nas Tabelas 4 e 5, as composições de borracha da presente invenção (Exemplos 1 a 6) foram providas com excelente resistência ao surgimento de aparas enquanto aplicabilidade suficiente foi exibida, as quais podem ser vantajosamente empregadas como composições de borracha para parte lateral externa de pneu.

Os doze tipos de composições de borracha nos Exemplos 1 a 6 e Exemplos Comparativos 1 a 6 foram empregados para uma parte lateral externa de um pneu radial para carro de passeio possuindo um tamanho de 195/60R14 de modo que a parte lateral externa fosse dividida em doze porções e um tipo de composição de borracha fosse usado para cada uma das porções. Um corte possuindo uma forma específica foi realizado em cada porção da parte lateral externa. O pneu foi acionado em um tambor rotatório a alta velocidade sob a condição de pressão interna baixa e o surgimento de aparas foi medido. As composições de borracha dos Exemplos 1 a 4 e 6 forneceram resistência melhorada ao surgimento de aparas em comparação às composições de borracha dos Exemplos Comparativos 1 a 6. A composição de borracha do Exemplo 5 forneceu a mesma resistência ao

surgimento de aparas que aquela composição de borracha do Exemplo Comparativo 1.

APLICAÇÃO INDUSTRIAL

5 A composição de borracha para parte lateral externa de pneu da presente invenção pode ser vantajosamente empregada para parte lateral externa de pneus para carros de passeio, carros de passeio leves, caminhões leves, caminhões, ônibus e veículos para construção.

REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha para parte lateral externa de pneu **caracterizada** por compreender um componente de borracha e 10 a 70 partes em peso de negro de fumo possuindo uma área superficial específica por absorção de nitrogênio de 20 a 100 m²/g por 100 partes em peso do componente de borracha e por não compreender um amaciante possuindo um ponto de anilina de 50 °C ou inferior, o componente de borracha compreendendo borracha de polibutadieno possuindo um teor de uma ligação cis-1,4 de 92% ou superior e um teor de uma ligação vinila de 1,5% ou inferior, e borracha natural e/ou pelo menos uma outra borracha sintética à base de dieno, em que a composição de borracha compreende 1 a 15 partes em peso de pelo menos um amaciante selecionado de um grupo consistindo em óleos de processo, que possuem uma viscosidade cinemática (40 °C) de 15 a 35 mm² e um ponto de anilina de 60 a 120 °C, resinas de petróleo à base de C5 e resinas de petróleo à base de C9, por 100 partes em peso de componente de borracha e em que a borracha de polibutadieno é obtida por polimerização de 1,3-butadieno empregando um catalisador compreendendo um composto possuindo um elemento de terras raras de uma série lantanídeo.

2. Composição de borracha para parte lateral externa, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizada** pelo fato de que o componente de borracha compreende 20 a 80 partes em peso da borracha de polibutadieno e 80 a 20 partes em peso da borracha natural e/ou pelo menos uma outra borracha sintética à base de dieno, por 100 partes em peso do componente de borracha.

3. Composição de borracha para parte lateral externa de pneu, de acordo com qualquer uma das

reivindicações 1 e 2, **caracterizada** pelo fato de que a borracha de polibutadieno satisfaz simultaneamente às seguintes relações (1) a (3):

(1) teor da ligação cis-1,4 $\geq 98,00$ (%)

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

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

4. Composição de borracha para parte lateral externa de pneu, de acordo com qualquer uma das
10 reivindicações 1 a 3, **caracterizada** pelo fato de que a borracha de polibutadieno possui um peso molecular médio numérico (Mn) de 100.000 a 500.000.

5. Composição de borracha para parte lateral externa de pneu, de acordo com qualquer uma das
15 reivindicações 1 a 4, **caracterizada** pelo fato de que a borracha de polibutadieno possui uma razão de peso molecular médio ponderal (Mw) para peso molecular médio numérico (Mn), (Mw/Mn), de 1,6 a 2,7.

6. Pneu **caracterizado** pelo fato de que utiliza
20 uma composição de borracha para parte lateral externa conforme definida em qualquer uma das reivindicações 1 a 5.