



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

(11) PI 0923820-4 B1



(22) Data do Depósito: 28/12/2009

(45) Data de Concessão: 10/03/2020

(54) Título: PNEUMÁTICO

(51) Int.Cl.: B60C 1/00; B60C 5/14; B60C 15/06; B60C 17/00; C08L 15/00.

(30) Prioridade Unionista: 26/12/2008 JP 2008-335143; 29/06/2009 JP 2009-154217.

(73) Titular(es): BRIDGESTONE CORPORATION.

(72) Inventor(es): HORIHISA KANO; RYUJI NAKAGAWA.

(86) Pedido PCT: PCT JP2009071796 de 28/12/2009

(87) Publicação PCT: WO 2010/074286 de 01/07/2010

(85) Data do Início da Fase Nacional: 24/06/2011

(57) Resumo: PNEUMÁTICO Descreve-se um pneumático que tem resistência de rolamento e qualidade de conforto de condução aperfeiçoadas durante situações de condução normal, sem danificar a durabilidade de rolagem sem pressão. O pneumático compreende um núcleo de talão, uma camada de carcaça, uma camada de borracha de banda de rodagem, um revestimento interno, uma camada lateral reforçada e um enchimento de talão, caracterizado pelo uso de (a) uma composição de borracha que compreende (A) um componente de borracha e (B) um enchimento e que tem tais propriedades físicas de borracha vulcanizada, cujo módulo de elasticidade dinâmico de armazenamento (E') é 10 MPa ou menos em uma tensão dinâmica de 1% e 25oC e o valor da tangente de perda ($\tan \delta$) é 5,0 ou menos a 28 a 150oC.

"PNEUMÁTICO"FUNDAMENTOS DA INVENÇÃO

[001] A presente invenção refere-se a um pneumático de resistência de rolamento aperfeiçoada e um conforto de condução em velocidade normal sem danificar uma durabilidade de rodagem com pneu vazio, onde uma composição de borracha tendo um módulo de armazenamento dinâmico (E') de um determinado valor ou menos e um valor Σ de certo valor ou menos em uma tangente de perda $\tan \delta$ a 28 a 150°C nas características da borracha vulcanizada, usada principalmente para uma camada de reforço lateral e/ou um enchimento de talão, e uma composição de borracha em que um coeficiente de permeabilidade ao ar a 60°C é um determinado valor ou mais baixo que aquele usado para um revestimento interno.

DESCRIÇÃO DO ESTADO DA TÉCNICA

[002] Um pneu de rodagem sem pressão de um tipo de reforço lateral, no qual uma camada de borracha de reforço lateral transversalmente lunar é disposta em um lado mais interno de uma carcaça em uma parte da parede lateral do pneu para aumentar uma rigidez da parte da parede lateral, tem sido até agora conhecido como um pneu capaz de rodar com segurança em certa distância, mesmo em um estado no qual uma pressão interna do pneu é reduzida por estouro e afins, um chamado pneu de rodagem sem pressão (refere-se aos documentos 1 e 2).

[003] Em pneumáticos, uma parte da parede lateral e um talão de enchimento dos pneus são deformados em grande medida, em um estado de

execução quando uma pressão interna dos pneus é reduzida por estouro e similares, a chamada execução de rodagem sem pressão, e a geração de calor é acelerada e atinge 200°C ou mais em um determinado caso. No estado acima, mesmo um pneu dotado de uma camada de reforço lateral excede os limites de ruptura da camada de reforço lateral e o enchimento de talão pode vir a ter problemas.

[004] Meios para estender o tempo gasto até que os problemas acima sejam causados incluem um método no qual uma composição de borracha usada para uma camada de reforço lateral e um enchimento de talão é misturado com uma grande quantidade de enxofre para ser provido com uma alta elasticidade para, assim, inibir uma quantidade de deformação da parte da parede lateral e o enchimento de talão do pneu. No entanto, está envolvido aqui o problema de o pneu ser elevado em uma resistência de rolamento em funcionamento normal e reduzido em um baixo consumo de combustível.

[005] Em contraste com isso, propõe-se em um documento 3, que uma composição de borracha contendo vários copolímeros de vinil de dieno aromático conjugado modificados, um agente de melhora da resistência ao calor e similares é usada para uma camada para reforçar a lateral e um enchimento de talão.

[006] Além disso, propõe-se em um documento 4 que uma composição de borracha contendo um polímero a base de dieno conjugado específico e uma resina a base de fenol seja usada para uma camada de reforço lateral e um

enchimento de talão.

[007] Todos eles têm um propósito de melhorar um módulo elástico das composições de borracha usado para uma camada de reforço lateral, um enchimento de talão, inibir uma redução no módulo elástico em altas temperaturas e uma melhora na resistência de rodagem sem pressão em grande medida é obtida, mas a resistência ao rolamento em funcionamento normal é notavelmente deteriorada.

[008] Por outro lado, os meios para estender o tempo gasto até que os problemas descritos acima sejam causados incluem o aumento de um volume da borracha como o aumento da espessura máxima de uma camada de reforço lateral montada e um enchimento de talão montado, mas quando o método acima é empregado, situações desfavoráveis, como a deterioração do conforto de condução em funcionamento normal, um aumento no peso e um aumento no nível de ruído são originadas.

[009] Se uma camada de reforço lateral montada e um enchimento de talão montado tiverem seus volumes reduzidos a fim de evitar as situações descritas acima, por exemplo, a deterioração do conforto de condução, os problemas acarretados com isso são o fato de que uma carga na rodagem não poderia ser suportada quando da deformação de uma parte da parede lateral do pneu para valores elevados na rodagem, e o fato de que um aumento no calor da composição da borracha acabaria resultando na possibilidade do pneu vir a causar problemas mais cedo.

[010] Além disso, quando a elasticidade da borracha utilizada é reduzida mudando os materiais misturados, que é a presente situação de uma carga em rodagem sem pressão também não poder ser suportada para deformar uma parte da parede lateral do pneu em grande medida e o fato de que um aumento no calor da composição da borracha acabar resultando na possibilidade do pneu vir a causar problemas mais cedo.

[011] Os pneus de rodagem sem pressão de um tipo de reforço lateral descritos acima são mais espessos em um medidor de uma parte lateral que pneus convencionais, e, portanto, uma composição de borracha com uma velocidade de vulcanização rápida é aplicada para a camada de borracha de reforço lateral para inibir que a produtividade seja reduzida. No entanto, se uma velocidade de vulcanização da composição de borracha para a camada de borracha de reforço lateral é acelerada, uma diferença em uma velocidade de vulcanização de um revestimento interno adjacente à camada de borracha de reforço lateral é aumentada, e uma propriedade de co-vulcanização da camada de borracha de reforço lateral e o revestimento interno é reduzido. Como resultado do mesmo, a camada de borracha de reforço lateral é facilmente arrancada do revestimento interno no funcionamento em um estado em que o pneu é reduzida em uma pressão interna por estouro e afins (a seguir denominado como funcionamento de rodagem sem pressão), e um problema tem sido envolvido na durabilidade da rodagem sem pressão.

[012] Em contraste com isso, uma mistura de borracha butílica e borracha natural é normalmente usada como um componente de borracha de uma composição de borracha para um revestimento interno, a fim de inibir uma camada de borracha de reforço lateral de ser arrancado de um revestimento interno. No caso acima, uma velocidade de vulcanização do revestimento interno pode ser relativamente acelerada, mas os problemas que o forro interno é reduzido em uma não-permeabilidade ao ar e que os respectivos membros do pneu são alterados nas propriedades físicas com o passar do tempo em grande medida, ou o cinto é reduzido em uma durabilidade estiveram envolvidos aqui.

[013] Documento 1: Pedido de Patente Japonês Publicado nº 310019/1999.

[014] Documento 2: Pedido de Patente Japonês Publicado nº 103925/2002.

[015] Documento 3: WO02/02356

[016] Documento 4: Pedido de Patente Japonês Publicado nº 74960/2004.

Descrição da Invenção

[017] Com a situação descrita acima, um objeto da presente invenção é prover um pneu que é aprimorado em uma resistência de rolamento e um conforto de condução em funcionamento normal sem danificar uma durabilidade de rodagem sem pressão.

[018] Intensas pesquisas repetidas pelos presentes inventores, a fim de desenvolver um pneu com as propriedades preferidas descritas acima, tem resultado na descoberta de que um pneu

preparado usando uma composição de borracha tendo um módulo de armazenamento dinâmico (E') de um determinado valor ou menos e um valor Σ de um determinado valor ou menos em uma tangente de perda $\tan \delta$ em 28 a 150°C nas propriedades físicas da borracha vulcanizada particularmente para uma camada de reforço lateral e/ou um enchimento de talão e aplicação de uma composição de borracha tendo um coeficiente de permeabilidade do ar específico a um revestimento interno pode ser adequado ao objeto descrito acima. A presente invenção foi concluída com base no conhecimento acima.

[019] Ou seja, a presente invenção prove:

[1] Um pneumático equipado com um núcleo de talão, uma camada de carcaça, uma camada de borracha de banda de rodagem, um revestimento interno, uma camada de reforço lateral e um enchimento de talão, caracterizado pela utilização de uma composição de borracha (a) que contém (A) um componente de borracha e (B) um enchimento e que tem um módulo de armazenamento dinâmico (E'), de 10 MPa ou menos em uma tensão dinâmica de 1% e 25°C e um valor Σ de 5,0 ou menos em uma tangente de perda $\tan \delta$ a 28 a 150°C nas propriedades físicas da borracha vulcanizada.

[2] O pneu de acordo com o item acima [1], onde uma composição de borracha (b) na qual um coeficiente de permeabilidade do ar a 60°C é $6,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ ou menos é usado para o revestimento interno.

[3] O pneu de acordo com o item acima

[1], em que 50 partes em massa ou menos do enchimento (B) está contido com base em 100 partes por massa do componente de borracha (A).

[4] O pneumático de acordo com o item acima [1] ou [3], em que na composição de borracha (a), o enchimento (B) é pelo menos um selecionado da negro de fumo, sílica e um enchimento inorgânico representado pela Fórmula (I):



onde M é pelo menos um selecionado a partir de metal selecionado de alumínio, magnésio, titânio, cálcio e zircônio, óxidos ou hidróxidos dos metais acima, hidratos dos mesmos e carbonatos dos metais descritos acima, e n, x, y e z são 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.

[5] O pneu de acordo com o item acima [1], [3] ou [4], em que o enchimento (B) é a negro de fumo.

[6] O pneu de acordo com o item acima [5], onde a negro de fumo é pelo menos um selecionado de um gradiente FEF, um gradiente GPF, um gradiente HAF, um gradiente ISAF e um gradiente SAF.

[7] O pneu de acordo com o item acima [6], em que a negro de fumo é o gradiente FEF.

[8] O pneumático de acordo com qualquer um dos itens acima [1] e [3] a [7], em que na composição de borracha (a), o componente de borracha (A) contém um polímero a base de dieno conjugado modificado.

[9] O pneu de acordo com o item acima [8], onde o polímero a base de dieno conjugado modificado é um polímero a base de dieno conjugado de amina modificado.

[10] O pneu de acordo com o item acima [9], onde o polímero a base de dieno conjugado de amina modificado é um polímero a base de dieno conjugado de amina conjugada prótica.

[11] O pneu de acordo com o item acima [9] ou [10], onde o polímero a base de dieno conjugado de amina modificado é um polímero a base de dieno conjugado de amina modificado primário.

[12] O pneu de acordo com o item acima [11], onde o polímero a base de dieno conjugado de amina modificado primário é um polímero obtido pela reação de uma extremidade ativa de um polímero a base de dieno conjugado com um composto de amina primário protegido.

[13] O pneu de acordo com o item acima [12], onde o polímero a base de dieno conjugado é um polímero obtido submetendo um composto de dieno conjugado isolado ou um composto de dieno conjugado e um composto de vinil aromático à polimerização aniônica em um solvente orgânico usando um composto de metal alcalino orgânico como um iniciador.

[14] O pneu de acordo com o item acima [13], onde o polímero a base de dieno conjugado é polibutadieno.

[15] O pneu, de acordo com qualquer um dos itens acima [12] a [14], onde o composto de amina primário protegido é N,N-

bis(trimetilsilil)aminopropiltriethoxisilano.

[16] O pneu de acordo com qualquer um dos itens acima [1] e [3] a [15], em que a composição de borracha (a) é usada para a camada de reforço lateral.

[17] O pneu de acordo com qualquer um dos itens acima [1] e [3] a [15], onde a composição de borracha (a) é usada para o enchimento de talão.

[18] O pneu de acordo com qualquer um dos itens acima [1] e [3] a [15], em que a composição de borracha (a) é usada para a camada de reforço lateral e o enchimento de talão.

[19] O pneu de acordo com o item acima [2], em que a composição de borracha (b) para o revestimento interno contém borracha de butila como o componente de borracha.

[20] O pneu de acordo com o item acima [19], onde a composição de borracha (b) para o revestimento interno, um teor de borracha de butila no componente de borracha é 80% em massa ou mais.

[21] O pneu de acordo com qualquer um dos itens acima [1] a [20], em que a composição de borracha (b) para o revestimento interno é misturada com 15 partes em massa ou mais de um enchimento inorgânico tendo uma relação de aspecto de 5 a 30 com base em 100 partes em massa do componente de borracha.

[22] O pneu de acordo com qualquer um dos itens acima [1] a [21], onde uma diferença de velocidade de vulcanização Δ representada pela seguinte Fórmula (II) entre a composição de

borracha (a) usada para a camada de borracha de reforço lateral e a composição de borracha (b) utilizada para o revestimento interno é de 13,5 ou menos a uma temperatura de vulcanização de 160°C:

$$\Delta = |\{Tc(90) - Tc(10)\}_I - \{Tc(90) - Tc(10)\}_S| \quad (II)$$

onde $Tc(90)$ é 90% do tempo de vulcanização (minuto) de uma composição de borracha; $Tc(10)$ é 10% do tempo de vulcanização (minuto) de uma composição de borracha, I é a composição de borracha para o revestimento interno, e S é a composição de borracha para a camada de borracha de reforço lateral.

[23] O pneu de acordo com qualquer um dos itens acima [1] a [22], onde uma tensão de descascamento entre a camada de borracha de reforço lateral e o revestimento interno é de 21,2 N/cm ou mais.

[020] De acordo com a presente invenção,

(1) um módulo de armazenamento dinâmico (E') a uma tensão dinâmica de 1% e 25°C é controlado para 1 a 10 MPa, de preferência 3 a 10 MPa e mais preferencialmente 3 a 8 MPa nas propriedades físicas da borracha vulcanizada, reduzindo (de preferência 50 partes em massa ou menos) um conteúdo do enchimento (principalmente a negro de fumo) contido na composição de borracha, em que a rigidez lateral pode ser amaciada para melhorar o conforto de condução em funcionamento normal.

[021] Além disso, a geração de calor pode ser reduzida através da redução do teor de

enchimento.

(2) Além disso, usando o polímero a base de dieno conjugado modificado (um polímero a base de dieno conjugado de amina modificada primário particularmente, de amina modificada) como o componente de borracha faz com que seja possível melhorar uma dispersabilidade da negro de fumo e inibir a geração de calor e torna possível controlar um valor Σ de uma tangente de perda $\tan \delta$ em 28 a 150°C de 1,0 a 5,0, de preferência 2,0 a 4,0.

(3) Como descrito acima, uma temperatura de uma borracha vulcanizada é elevada pelo funcionamento de rodagem sem pressão. Na medida em que a temperatura é elevada, as características mecânicas (tensão de ruptura, alongamento de ruptura e similar) da mesma são reduzidas em grande medida, e a borracha resulta em ser quebrada. No entanto, a composição da borracha usada para o pneu da presente invenção pode inibir a geração de calor no funcionamento de rodagem sem pressão, em grande medida pelos efeitos dos itens (1) e (2) descritos acima, e, portanto, uma medição da camada de borracha de reforço pode ser reduzida em espessura. Mesmo que a medição seja reduzida em espessura, a propriedade de rodagem sem pressão pode ser garantida, e o baixo consumo de combustível é reforçado também pela redução na geração de calor, bem como uma redução do peso. Um medidor da camada de borracha de reforço é definido como uma parte de espessura máxima da camada de borracha de reforço, e um medidor da camada de

borracha de reforço acima cai em uma faixa de preferência de 4 a 12 mm, mais preferencialmente de 5 a 10 mm.

(4) Além disso, embora não um requisito essencial, a composição de borracha na qual um coeficiente de permeabilidade ao ar a 60°C é de $6,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ ou menos é aplicada ao revestimento interno e, portanto, a não-permeabilidade ao ar é mantida em comparação com nenhuma anterior. Como resultado, uma propriedade de manutenção de pressão interna do pneu é ainda reforçada, e os membros do pneu são certamente inibidos de ser deteriorados com o passar do tempo.

(5) Além disso, embora não um requisito essencial, também, a diferença da velocidade de vulcanização Δ representada pela Fórmula (II) entre a composição de borracha (a) para a camada de borracha de reforço lateral e a composição de borracha (b) para o revestimento interno é de preferência 13,5 ou menos a uma temperatura de vulcanização de 160°C. Como resultado da mesma, uma propriedade de co-vulcanização da camada de borracha de reforço lateral e o revestimento interno são reforçadas, segundo o qual um estresse de descascamento entre a camada de reforço de borracha lateral e o revestimento interno é elevado no funcionamento de rodagem sem pressão para inibir ambos de serem descascadas, e uma durabilidade de rodagem sem pressão do pneu é aumentada.

[022] Como descrito acima, de acordo com os efeitos de (1) a (5), o uso da

composição de borracha (a) particularmente para a camada de borracha de reforço lateral e/ou o enchimento de talão e o uso da composição de borracha (b) para o revestimento interno torna possível prover um pneu no qual uma camada de borracha de reforço lateral é inibida de ser descascada de um revestimento interno, mantendo uma não-permeabilidade ao ar do revestimento interno para aumentar a durabilidade de rodagem sem pressão do mesmo e em que uma resistência ao rolamento e um conforto de condução no funcionamento normal são melhorados.

BREVE DESCRIÇÃO DOS DESENHOS

[023] A FIGURA 1 é um desenho esquemático mostrando um corte transversal em uma modalidade do pneu da presente invenção.

[024] A FIGURA 2 é um desenho esquemático mostrando um corte transversal em outra modalidade do pneu da presente invenção.

[025] A FIGURA 3 é um desenho explicativo para determinar $\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C) da composição de borracha nas propriedades físicas da borracha vulcanizada.

RELAÇÃO DAS REFERÊNCIAS NUMÉRICAS

- 1, 1' Núcleos de talão;
- 2 Camada de carcaça;
- 2 Lona de pneu da carcaça virada para cima;
- 2b Lona de pneu da carcaça inferior;
- 3 Camadas de borracha lateral;
- 4 Camada de borracha de banda de rodagem;
- 5 Camadas da correia;

- 6 Revestimento interno;
- 7 Enchimento de talão;
- 8 Camada de reforço lateral;
- 10 Zona de ombro;

MELHOR MODO PARA REALIZAR A INVENÇÃO

[026] Pneu:

[027] Primeiro, o pneu da presente invenção deve ser explicado abaixo com referência aos desenhos. A Figura 1 é um desenho esquemático mostrando uma seção transversal em uma modalidade do pneu da presente invenção.

[028] Na Figura 1, uma modalidade adequada do pneu da presente invenção é um pneu provido com uma camada de carcaça 2 que é estendida toroidalmente através de um espaço entre um par de núcleos de talão 1, 1' (1' não é ilustrado) e que compreende pelo menos uma lona de pneu de carcaça radial rolando o núcleo de talão acima 1 a partir de um interior do pneu para um exterior do mesmo em ambas as partes de extremidade, uma camada de borracha lateral 3 que é arranjada em uma parte externa de uma direção axial do pneu em uma região lateral da camada de carcaça acima 2 para formar uma parte externa, uma camada de borracha da banda de rodagem 4 que é arranjada em uma parte externa de uma direção de diâmetro de pneu em uma região de coroa da camada de carcaça acima 2 para formar uma parte de assentamento, de uma camada de correia 5 que é arranjada entre a camada de borracha da banda de rodagem acima 4 e a região de coroa da camada de carcaça acima 2 para formar uma correia de reforço, um revestimento interno 6 que é

arranjado sobre uma superfície inteira da camada de carcaça 2 em uma parte interior do pneu para formar uma película a prova de ar, um enchimento de talão 7 que é arranjado entre uma parte de corpo principal da camada de carcaça 2 que se estende de um núcleo de talão 1 para outro núcleo de talão 1' e uma parte de enrolamento enrolada no núcleo de talão acima 1 e pelo menos uma camada de reforço lateral 8 que é arranjada entre a camada de carcaça 2 e o revestimento interno 6 a partir de uma parte lateral do enchimento de talão 7 para uma zona de ombro 10 em uma região lateral da camada de carcaça acima e na qual uma forma transversal ao longo de um eixo de rotação do pneu é aproximadamente lunar.

[029] Ainda, no pneu mostrado no desenho (Figura 2), a carcaça radial 2 compreende uma lona de pneu de carcaça virada para cima 2a e uma lona de pneu de carcaça inferior 2b, e ambas as partes de extremidade da lona de pneu de carcaça virada para cima 2a são viradas para baixo em torno do núcleo de talão 1 para formar partes de extremidades viradas para cima. A estrutura e número de lona do pneu da carcaça radial 2 não devem ser restritos a isto.

[030] No pneu da presente invenção, a composição de borracha (a) que tem um módulo de armazenamento dinâmico (E') de 10 MPa ou menos em uma tensão dinâmica de 1% e 25°C e um valor Σ de 5,0 ou menos em uma tangente de perda $\tan \delta$ em 28 a 150°C nas propriedades físicas da borracha vulcanizada descritas em detalhe mais adiante, é utilizada principalmente para a camada de

borracha de reforço lateral 8 e/ou o enchimento de talão 7, cada um descrito acima, e a composição de borracha (b) tendo um coeficiente de permeabilidade ao ar específico é aplicada, se necessário, para o revestimento interno 6; a camada de borracha de reforço lateral é inibida de ser descascada do revestimento interno, mantendo uma não-permeabilidade ao ar, definindo uma tensão de descascamento entre o revestimento interno 6 e a camada de reforço lateral 8 para a faixa acima descrita, por meio da qual a durabilidade da rodagem sem pressão pode ser aperfeiçoada, e a resistência ao rolamento e o conforto de condução no funcionamento normal podem ser melhorados.

[031] Composição de Borracha (a):

[032] No pneu da presente invenção descrito acima, a composição de borracha que contém o componente de borracha (A) e o enchimento (B) e que tem um módulo de armazenamento dinâmico (E') de 10 MPa ou menos a uma tensão dinâmica de 1% e 25°C e um valor Σ de 5,0 ou menos em uma tangente de perda $\tan \delta$ em 28 a 150°C nas propriedades físicas da borracha vulcanizada pode ser usada para a camada de reforço lateral 8 e/ou o enchimento de talão 7.

[033] Componente de Borracha (A):

[034] Um polímero a base de dieno conjugado modificado obtido pela modificação de um polímero a base de dieno conjugado é usado como o componente de borracha (A) na composição de borracha de acordo com a presente invenção, e particularmente o componente de borracha contendo

um polímero a base de dieno conjugado de amina modificada pode ser preferencialmente utilizado. O componente de borracha contendo o polímero a base de dieno conjugado modificado em uma razão de aspecto de 30% em massa ou mais, de preferência de 50% em massa ou mais pode ser usado. Contendo 30% em massa ou mais do polímero a base de dieno conjugado modificado no componente de borracha torna possível reduzir a geração de calor da composição de borracha e diminuir a espessura de um medidor da borracha de reforço e torna possível prover um pneu melhorado em um conforto de condução no funcionamento normal sem danificar uma durabilidade da rodagem sem pressão.

[035] O polímero a base de dieno conjugado modificado acima contém pelo menos um de um átomo de estanho, um átomo de nitrogênio e um átomo de silício como um grupo funcional para a modificação em uma molécula.

[036] O composto acima, contendo pelo menos um átomo de estanho em uma molécula inclui de preferência tetracloreto de estanho, cloreto de tributilestanho, dicloreto de dioctilestanho, dicloreto de dibutilestanho e cloreto de trifenilestanho.

[037] O composto acima, contendo pelo menos um átomo de nitrogênio em uma molécula inclui compostos de isocianato, compostos de aminobenzofenona, derivados de ureia, 4-dimetilaminobenzilidenoanilina, dimetilimidazolidinona, N-metilpirrolidona e similares.

[038] O polímero a base de dieno

conjugado modificado é de preferência um polímero a base de dieno conjugado de amina modificada, e é de preferência um polímero no qual um grupo de amina prótico e/ou um grupo de amina protegido por um grupo liberável como um grupo funcional a base de amina são introduzidos em uma molécula como o grupo funcional para modificação. Ele inclui preferencialmente polímeros nos quais um grupo funcional contendo um átomo de silício é ainda introduzido.

[039] Um grupo de silano obtido pela combinação de um átomo de silício com um grupo hidrocarbiloxi e/ou um grupo hidroxil pode ser listado como o grupo funcional contendo um átomo de silício descrito acima.

[040] O grupo funcional acima para a modificação está presente de preferência em qualquer de uma extremidade de iniciação de polimerização, uma cadeia lateral e uma extremidade de polimerização ativa do polímero a base de dieno conjugado modificado. Na presente invenção é, de preferência, um polímero no qual um grupo de amina prótico e/ou um grupo de amina protegido por um grupo que pode ser desprendido e um átomo de silício ao qual um grupo hidrocarbiloxi e/ou um grupo hidroxila estão ligados, principalmente, de preferência, a um átomo de silício ao qual um ou dois grupos hidrocarbiloxi e/ou um grupo hidroxila ligados estão presentes, de preferência, em uma extremidade de polimerização, mais de preferência a mesma extremidade de polimerização ativa.

[041] Pelo menos um selecionado de

um grupo amino primário, um grupo amino secundário e seus sais podem ser listados como o grupo amino prótico descrito acima.

[042] Por outro lado, o grupo amino protegido por um grupo que pode ser desprendido inclui, por exemplo, um grupo N, N-bis(trihidrocarbilsilil)amino e um grupo N-bis(trihidrocarbilsilil)imino. Um grupo trialquilsilil no qual um grupo hidrocarbila é um grupo alquila tendo de 1 a 10 átomos de carbono pode ser de preferência listado, e um grupo trimetilsilil pode ser particularmente de preferência listado.

[043] Um grupo N, N-bis(trimetilsilil)amino pode ser listado como o exemplo do grupo amino primário (doravante designado como o grupo amino primário protegido) protegido por um grupo liberável e um grupo N-(trimetilsilil)imino pode ser listado como o exemplo do grupo amino secundário protegido por um grupo liberável. O grupo contendo o grupo N-(trimetilsilil)imino acima pode ser qualquer de um resíduo de imina não-cíclico e um resíduo de imina cíclico.

[044] Entre os polímeros a base de dieno conjugado de amina modificada descritos acima, o polímero a base de dieno conjugado de amina primária modificada modificados por um grupo amino primário é adequadamente um polímero a base de dieno conjugado de amina modificada primária modificado por um grupo amino primário protegido, que é obtido pela reação de uma extremidade ativa de um polímero a base de dieno

conjugado com um composto de amina primária protegido.

Polímero a base de dieno conjugado

[045] O polímero a base de dieno conjugado utilizado para a modificação pode ser tanto um homopolímero de composto a base de dieno conjugado ou um copolímero de um composto de dieno conjugado com um composto de vinil aromático.

[046] O composto de dieno conjugado descrito acima inclui, por exemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 1,3-hexadieno e similares. Eles podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais tipos do mesmo, e entre eles, 1,3-pentadieno é particularmente preferido.

[047] O composto de vinil aromático usado para a copolimerização com o composto de dieno conjugado inclui, por exemplo, estireno, α -metilestireno, 1-vinilnaftaleno, 3-viniltolueno, etilvinilbenzeno, divinilbenzeno, 4-ciclohexilestireno, 2,4,6-trimetilestireno e assim por diante. Eles podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais tipos do mesmo, e entre eles, o estireno é particularmente preferido.

[048] O polímero a base de dieno conjugado descrito acima é, de preferência, polibutadieno ou copolímeros de estireno-butadieno, e polibutadieno é particularmente preferido.

[049] A fim de reagir uma

extremidade ativa do polímero a base de dieno conjugado com a amina primária protegida para modificá-la, o polímero a base de dieno conjugado acima é provido de preferência com uma propriedade de subsistência ou uma propriedade de pseudo-subsistência em pelo menos 10% de uma cadeia polimérica. A reação de polimerização provendo a propriedade de subsistência acima inclui a reação na qual um composto de dieno conjugado isolado ou um composto de dieno conjugado e um composto de vinil aromático são submetidas à polimerização aniônica em um solvente orgânico usando um composto de metal alcalino orgânico como um iniciador ou reação na qual um composto de dieno conjugado sozinho ou um composto de dieno conjugado e um composto de vinil aromático são submetidos à polimerização coordenada aniônica em um solvente orgânico por um catalisador contendo um composto de elemento terroso raro da série de lantânio. O primeiro é o preferido, já que pode prover um polímero tendo um alto teor de uma ligação de vinil em uma parte de dieno conjugada, em comparação com o do último. A resistência ao calor pode ser aperfeiçoada através do aumento da quantidade de ligação de vinil.

[050] O composto de metal alcalino orgânico usado como iniciador para a polimerização aniônica descrita acima é de preferência um composto de lítio orgânico. O composto de lítio orgânico não deve ser especificamente restrito, e compostos de hidrocarbilitio e de amida de lítio são

preferencialmente utilizados. Quando hidroxicarbil-lítio da antiga é usada, um polímero dieno conjugado com base que tem um grupo hidrocarbila em uma extremidade de iniciação de polimerização e em que a outra extremidade é um sítio de polimerização ativo é obtido. Também, quando o composto de amida de lítio do último é usado, um polímero a base de dieno conjugado que tem um grupo contendo nitrogênio em uma extremidade de iniciação de polimerização e na qual a outra extremidade é um sítio de polimerização ativo é obtido.

[051] O hidroxicarbil-lítio descrito acima é de preferência um produto tendo um grupo hidroxicarbil tendo de 2 a 20 átomos de carbono, e inclui, por exemplo, etil-lítio, n-propil-lítio, isopropil-lítio, n-butil-lítio, sec-butil-lítio, tert-octil-lítio, n-decil-lítio, fenil-lítio, 2-naftil-lítio, 2-butilfenil-lítio, 4-fenilbutil-lítio, ciclohexil-lítio, ciclopentil-lítio e produtos da reação de diisopropenilbenzeno e butil-lítio. Dentre eles, n-butil-lítio é particularmente o mais adequado.

[052] Por outro lado, o composto de amida de lítio inclui, por exemplo, hexametilenoimida de lítio, pirrolidida de lítio, piperidida de lítio, heptametilenoimida de lítio, dodecametilenoimida de lítio, dimetilamida de lítio, dietilamida de lítio, dibutilamida de lítio, dipropilamida de lítio, diheptilamida de lítio, dihexilamida de lítio, dioctilamida de lítio, di-2-etilhexilamida de lítio, didecilamida de lítio, N-metilpiperazida de lítio,

etilpropilamida de lítio, etilbutilamida de lítio, etilbenzilamida de lítio, metilfenetilamida de lítio e similares. Dentre eles, a amida de lítio cíclica como a hexametilenoimida de lítio, pirrolidida de lítio, piperidida de lítio, heptametilenoimida de lítio, dodecametilenoimida de lítio e similares são preferidos a partir dos pontos de vista de um efeito de interação com a negro de fumo e uma habilidade de iniciação de polimerização, e hexametilenoimida de lítio e pirrolidida de lítio são particularmente mais adequados.

[053] Em geral, os compostos preparados antes a partir das aminas secundárias e compostos de lítio podem ser usados para os compostos de amida de lítio acima, e eles podem ser preparados como no sistema de polimerização (in-Situ). Também, uma quantidade de uso do iniciador de polimerização acima é selecionada de preferência em uma faixa de 0,2 a 20 milimoles por 100 g do monômero.

[054] Um método para produzir o polímero à base de dieno conjugado pela polimerização aniônica utilizando os compostos de lítio orgânicos descritos acima como o iniciador de polimerização não deve ser especificamente restrito, e os métodos que foram até agora conhecidos publicamente podem ser usados.

[055] Para ser mais específico, o composto de dieno conjugado ou o composto de dieno conjugado e o composto orgânico de vinil são submetidos à polimerização aniônica no solvente orgânico que é inativo para a reação,

por exemplo, um solvente a base de hidroxicarbono, como compostos de hidroxicarbono alifáticos, alicíclicos e aromáticos usando os compostos de lítio acima descritos como o iniciador de polimerização sob a presença de um aleatorizador utilizado se desejado, através do qual o polímero a base de dieno conjugado direcionado tendo uma extremidade ativa é obtido.

[056] Além disso, quando os compostos orgânicos de lítio são usados como o iniciador de polimerização, não só o polímero a base de dieno conjugado tendo uma extremidade ativa, mas também o copolímero do composto de dieno conjugado e o composto orgânico de vinil que tem uma extremidade ativa podem ser obtidos de forma eficiente, em comparação com um caso em que o catalisador contendo o composto de elemento terroso raro a base de lantânio descrito acima é usado.

[057] O solvente a base de hidroxicarbono descrito acima são de preferência hidroxicarbonos tendo de 3 a 8 átomos de carbono, e capazes de serem listados são, por exemplo, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, ciclohexano, propeno, 1-buteno, isobuteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, benzeno, tolueno, xileno, etilbenzeno e similares. Eles podem ser usados sozinhos ou em uma mistura de dois ou mais tipos do mesmo.

[058] Uma concentração do monômero no solvente e de preferência 5 a 50% em massa, mais de preferência 10 a 30% em massa. Quando o

composto de dieno conjugado e o composto de vinil aromático são usados para copolomerizá-los, um conteúdo do composto orgânico de vinil na mistura do monômero carregado cai de preferência em uma faixa de 55% em massa ou menos.

[059] O aleatorizador usado, se desejado, é um composto tendo ações como o controle de uma microestrutura dos polímeros a base de dieno conjugado, por exemplo, um aumento em uma 1,2-ligação de uma parte de butadieno em um copolímero de butadieno-estireno e 3,4-ligação em um polímero de isopreno, controle de uma distribuição de composição de uma unidade de monômero em um copolímero de composto de vinil aromático de composto de dieno conjugado, por exemplo, randomização de uma unidade de butadieno e uma unidade de estireno em um copolímero de butadieno-estireno. O aleatorizador acima não deve ser especificamente restrito, e compostos opcionais devidamente selecionados a partir de compostos conhecidos publicamente normalmente usados como um aleatorizador pode ser usado. Para serem específicos, capazes de serem listados são éteres e aminas terciárias, como dimetoxibenzeno, tetrahidroxifurano, dimetoxietano, glicol éter dietileno dibutil, éter de dietilene dimetil glicol, oligômeros de oxolanilpropano (particularmente oligômeros contendo 2,2-bis (2-tetrahidroxifuril)-propano), trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilenodiamina, 1,2-piperidinoetano e similares. Além disso, os sais de potássio como o tert-amilato de potássio, tert-butóxido de

potássio e similares e sais de sódio, tais como o tert-amilato de sódio e similares também podem ser usados.

[060] Os aleatorizadores acima podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais tipos do mesmo. Uma quantia de uso do mesmo é selecionada de preferência em um intervalo de 0,01 a 1000 equivalentes de mol por mol do composto de lítio.

[061] A temperatura na reação de polimerização acima é selecionada em uma faixa de preferência de 0 a 150°C, mais preferencialmente de 20 a 130°C. A reação de polimerização pode ser realizada sob pressão gerada e, normalmente, é operada de preferência a pressão que é suficiente para manter o monômero substancialmente em uma fase líquida. Ou seja, embora dependendo dos respectivos materiais submetidos à polimerização, o meio de polimerização utilizado e a temperatura de polimerização, a maior pressão pode ser usada se desejado, e a pressão acima pode ser obtida por um método adequado como a aplicação de pressão ao reator por gás que é inerte à reação de polimerização.

Agente Modificador

[062] Na presente invenção, um átomo de estanho pode ser introduzido em uma extremidade ativa do polímero a base de dieno conjugado tendo uma extremidade ativa obtida na maneira descrita acima por um composto de estanho como o tetracloreto de estanho, cloreto de tributilestanho, dicloreto de dioctilestanho, dicloreto de dibutilestanho, cloreto de

trifenilestanho e similares como um agente modificador. Um átomo de nitrogênio pode ser introduzido neste por compostos a base de isocianato como 2,4-tolilenodiisocianato, diisocianatodifenilmetano e similares; compostos de aminobenzofenona como 4,4'-bis(dietilamino)-benzofenona, 4-(dimetilamino)benzofenona e similares, derivados de ureia como 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidroxipirimiidina e similares, além disso, compostos contendo nitrogênio como 4-dimetilaminobenzilidenoanilina, dimetilimidazolidinona, N-metilpirrolidona e similares. Um átomo de silício pode ser introduzido neste por um agente modificador de extremidade como o alcoxisilano, aminoalcoxisilano e similares. Para ser específico, o composto de alcoxisilano contendo o grupo epóxi inclui, por exemplo, 2-glicidoxietiltrimetoxissilano, 2-glicidoxietiltriethoxissilano, (2-glicidoxietil)metildimetoxissilano, 3-glicidoxipropiltrimetoxissilano, 3-glicidoxipropiltriethoxissilano, (3-glicidoxipropil)metildimetoxissilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxissilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxissilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil(metil)dimetoxissilano e similares.

[063] O polímero a base de dieno de amina modificada primária conjugado pode ser produzido pela reação dos compostos acima com os compostos de amina primária protegidos como o

agente modificador particularmente preferido. Os compostos de amina primária protegidos descritos acima são adequadamente compostos de alcoxisilano tendo um grupo amino primário protegido.

[064] Os compostos de alcoxisilano tendo um grupo amino primário protegido que são usados como agentes modificadores acima incluem, por exemplo, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropilmetildimetoxisilano, 1-trimetilsilil-2,2-dimetoxi-1-aza-2-silaciclopentano, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropilmetiltrimetoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropilmetiltrietoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropilmetildietoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminoetiltrimetoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminoetiltrietoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminoetilmetildimetoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminoetilmetildietoxisilano e similares, e eles são de preferência N,N-bis(trimetilsilil)aminopropilmetildimetoxisilano, N,N-bis(trimetilsilil)aminopropilmetildietoxisilano ou 1-trimetilsilil-2,2-dimetoxi-1-aza-2-silaciclopentano.

[065] Além disso, os agentes modificadores incluem assim como compostos alcoxisilano tendo um grupo de amino secundário protegido como N-metil-N-trimetilsililaminopropil(metil)dimetoxisilano, N-metil-N-

trimetilsililaminopropil (metil) dietoxisilano, N-
 trimetilsilil (hexametilenoimina-2-
 il) propil (metil) dimetoxisilano, N-
 trimetilsilil (hexametilenoimina-2-
 il) propil (metil) dietoxisilano, N-
 trimetilsilil (pirrolidina-2-
 il) propil (metil) dimetoxisilano, N-
 trimetilsilil (pirrolidina-2-
 il) propil (metil) dietoxisilano, N-
 trimetilsilil (piperidina-2-
 il) propil (metil) dimetoxisilano, N-
 trimetilsilil (piperidina-2-
 il) propil (metil) dietoxisilano, N-
 trimetilsilil (imidazol-2-
 il) propil (metil) dimetoxisilano, N-
 trimetilsilil (imidazol-2-
 il) propil (metil) dietoxisilano, N-
 trimetilsilil (4,5-dihidroxiimidazol-5-
 il) propil (metil) dimetoxisilano, N-
 trimetilsilil (4,5-dihidroxiimidazol-5-
 il) propil (metil) dietoxisilano e similares;
 compostos alcóxissilano tendo um grupo imino como
 N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(triétoxisilil)-1-
 propanoamina, N-(1-metiletilideno)-3-
 (triétoxisilil)-1-propanoamina, N-etilideno-3-
 (triétoxisilil)-1-propanoamina, N-(1-
 metilpropilideno)-3-(triétoxisilil)-1-
 propanoamina, N-(4-N,N-dimetilaminobenzilideno)-
 3-(triétoxisilil)-1-propanoamina, N-
 (ciclohexilideno)-3-(triétoxisilil)-1-
 propanoamina e similares; compostos de
 alcóxissilano tendo um grupo amino como 3-
 dimetilaminopropil (triétoxi) silano, 3-

dimetilaminopropil(trimetoxi)silano,	3-
dietilaminopropil(trietoxi)silano,	3-
dietilaminopropil(trimetoxi)silano,	2-
dimetilaminoetil(trietoxi)silano,	2-
dimetilaminoetil(trimetoxi)silano,	3-
dimetilaminopropil(dietoxi)metilsilano,	3-

dibutilaminopropil(trietoxi)silano e similares.

[066] Os agentes modificadores acima podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais tipos do mesmo. Além disso, os agentes modificadores acima podem ser produtos de condensação parciais.

[067] Neste contexto, os produtos de condensação parciais significam os agentes modificadores incluídos nos quais uma parte (não todos) do SiOR é convertida em uma ligação de SiOSi por condensação.

[068] Na reação de modificação realizada pelo agente modificador descrito acima, uma quantidade de uso do agente modificador acima é de preferência 0,5 a 200 mmol/kg·polímero a base de dieno conjugado. A quantidade de uso acima é preferencialmente de 1 a 100 mmol/kg·polímero a base de dieno conjugado, particularmente preferencialmente de 2 a 50 mmol/kg·polímero a base de dieno conjugado. A este respeito, o polímero a base de dieno conjugado significa uma massa do polímero por si só que não contém aditivos, como um antioxidante e similares adicionados na produção ou após a produção. O controle de uma quantidade de uso do agente modificador para os intervalos descritos acima torna um enchimento, particularmente a

negro de fumo, excelente em uma dispersabilidade e permite que a característica de ruptura e a propriedade de baixa geração de calor após a vulcanização seja aperfeiçoada.

[069] Um método de adição dos agentes modificadores inclui o descrito acima e não deve ser especificamente restrito e inclui um método em que eles são adicionados em um lote, um método em que são adicionados em um lote dividido, um método em que são adicionados continuamente e similares , e o método em que são adicionados em um lote é o preferido.

[070] Além disso, o agente modificador pode ser ligado a qualquer de uma cadeia principal e uma cadeia lateral do polímero, além de uma extremidade de inicialização de polimerização e uma extremidade de término de polimerização do mesmo, e é introduzido de preferência na extremidade de iniciação de polimerização ou extremidade de término de polimerização do ponto de vista de que a energia pode ser inibida de desaparecer a partir de uma extremidade do polímero para melhorar a propriedade de baixa geração de calor.

Acelerador de condensação

[071] Na presente invenção, um acelerador de condensação é de preferência utilizado a fim de acelerar a reação de condensação na qual o composto de alcoxissilano tendo um grupo amino primário protegido usado como agente modificador descrito acima participa.

[072] Capazes de serem usados como o acelerador de condensação acima, são compostos

tendo um grupo de amino terciário ou compostos orgânicos tendo pelo menos um elemento pertencente a qualquer um de um 3° grupo, um 4° grupo, um 5° grupo, um 12° grupo, um 13° grupo, um 14° grupo e um 15° grupo na tabela periódica (tabela periódica longa). Além disso, o acelerador de condensação e de preferência alcóxidos, carboxilatos ou sais complexos de acetilacetato contendo pelo menos um metal selecionado do grupo consistindo em titânio (Ti), zircônio (Zr), bismuto (Bi), alumínio (Al) e estanho (Sn).

[073] O acelerador de condensação utilizado acima pode ser adicionado antes da reação de modificação descrita acima, mas é de preferência adicionado ao sistema de reação de modificação no meio da reação de modificação e/ou após o término da mesma. Quando é adicionado antes da reação de modificação, é reagido diretamente com a extremidade ativa, e o grupo hidroxycarbiloxi tendo um grupo amino primário protegido não é introduzido na extremidade ativa de um caso específico.

[074] Um tempo de adição do acelerador de condensação é geralmente após 5 minutos a 5 horas desde o início da reação de modificação, de preferência depois de 15 minutos à 1 hora desde o início da reação de modificação.

[075] Capazes de serem listados como o acelerador de condensação são, para ser específico, compostos contendo titânio, como tetrametoxititânio, tetraetoxititânio, tetra-n-propoxititânio, tetraisopropoxititânio, tetra-n-

butoxítitânio, oligômeros de tetra-n-
 butoxítitânio, tetra-sec-butoxítitânio, tetra-
 tert-butoxítitânio, tetra(2-etilhexil)titânio,
 bis(octanodioleato)bis(2-etilhexil)titânio,
 tetra(octanodioleato)titânio, lactate de titânio,
 dipropoxibis(trietanolaminato) de titânio,
 dibutoxibis(trietanolaminate) de titânio,
 tributoxiestearato de titânio,
 tripropoxiestearato de titânio, etilhexildioleato
 de titânio, tripropoxiacetilacetato de titânio,
 dipropoxibis(acetilacetato) de titânio,
 tripropoxietilacetato de titânio,
 propoxiacetilacetatobis(etilacetato) de
 titânio, tributoxiacetilacetato de titânio,
 dibutoxibis(acetilacetato) de titânio,
 tributoxiacetilacetato de titânio,
 butoxiacetilacetatobis(etilacetato) de
 titânio, tetraquis(acetilacetato) de titânio,
 diacetilacetatobis(etilacetato) de
 titânio, óxido de bis(2-etilhexanoato) de titânio,
 óxido de bis(laurato) de titânio, óxido de
 bis(naftenato) de titânio, óxido de
 bis(estearato) de titânio, óxido de bis(oleato)
 de titânio, óxido de bis(linoleato) de titânio,
 tetraquis(2-etilhexanoato) de titânio,
 tetraquis(laurato) de titânio,
 tetraquis(naftenato) de titânio,
 tetraquis(estearato) de titânio,
 tetraquis(oleato) de titânio,
 tetraquis(linoleato) de titânio e similares.

[076] Além disso, capazes de serem
 listados como o acelerador de condensação são,
 por exemplo, tris(2-etilhexanoato) de bismuto,

tris(laurato) de bismuto, tris(naftenato) de bismuto, tris(estearato) de bismuto, tris(oleato) de bismuto, tris(linoleato) de bismuto, tetraetoxizircônio, tetra-n-propoxizircônio, tetraisopropoxizircônio, tetra-n-butoxizircônio, tetra-sec-butoxizircônio, tetra-tert-butoxizircônio, tetra(2-etilhexil)zircônio, tributoxiestearato de zircônio, tributoxiacetilacetato de zircônio, dibutoxibis(acetilacetato) de zircônio, tributoxiacetilacetato de zircônio, butoxiacetilacetatobis(etilacetato) de zircônio, tetraquis(acetilacetato) de zircônio, diacetilacetatobis(etilacetato) de zircônio, óxido de bis(2-etilhexanoato) de zircônio, óxido de bis(laurato) de zircônio, óxido de bis(naftenato) de zircônio, óxido de bis(estearato) de zircônio, óxido de bis(oleato) de zircônio, óxido de bis(linoleato) de zircônio, tetraquis(2-etilhexanoato) de zircônio, tetraquis(laurato) de zircônio, tetraquis(naftenato) de zircônio, tetraquis(estearato) de zircônio, tetraquis(oleato) de zircônio, tetraquis(linoleato) de zircônio e similares.

[077] Além disso, capazes de serem listados são trietoxialumínio, tri-n-propoxialumínio, triisopropoxialumínio, tri-n-butoxialumínio, tri-sec-butoxialumínio, tri-tert-butoxialumínio, tri(2-etilhexil)alumínio, dibutoxiestearato de alumínio, dibutoxiacetilacetato de alumínio, butoxibis(acetilacetato) de alumínio,

dibutoxietilacetoacetato de alumínio,
tris(acetilacetato) de alumínio,
tris(etilacetoacetato) de alumínio, tris(2-
etilhexanoato) de alumínio, tris(laurato) de
alumínio, tris(naftenato) de alumínio,
tris(estearato) de alumínio, tris(oleato) de
alumínio, tris(linoleato) de alumínio e
similares.

[078] Entre os aceleradores de
condensação descrito acima, os compostos de
titânio são preferidos, e os alcóxidos de metal
de titânio, os carboxilatos de metal de titânio
ou os sais complexos de acetilacetato de metal
de titânio são particularmente preferidos.

[079] Uma quantidade de uso dos
aceleradores de condensação descritos acima, é de
preferência de 0,1 a 10, particularmente de
preferência de 0,5 a 5 em termos de uma razão
molar de um número de mol dos compostos descritos
acima para um número de mol inteiro dos grupos
hidroxycarbiloxy presentes no sistema da reação.
A reação de condensação é eficientemente
promovida pelo controle de uma quantidade de uso
dos aceleradores de condensação para as faixas
descritas acima.

[080] A reação de condensação na
presente invenção acontece sob a presença do
acelerador de condensação descrito acima e vapor
ou água. Um caso sob a presença de vapor inclui o
tratamento dissolvente realizado pelo destilação,
e a reação de condensação ocorre durante a
destilação.

[081] Além disso, a reação de

condensação pode ser realizada em uma solução aquosa, e a temperatura da reação de condensação e de preferência de 85 a 180°C, mais preferencialmente 100 a 170°C e em particular e de preferência de 110 a 150°C.

[082] O controle da temperatura na reação de condensação para as faixas acima descritas torna possível permitir que a reação de condensação seja eficientemente promovida e concluída e torna possível inibir uma qualidade do polímero a base de dieno conjugado modificado obtido seja reduzida pela reação de envelhecimento do polímero devido a uma mudança das mesmas com o passar do tempo.

[083] O tempo da reação de condensação é normalmente 5 minutos a 10 horas, de preferência de 15 minutos a 5 horas. O controle do tempo de reação de condensação para as faixas descritas acima faz com que seja possível completar sem problemas a reação de condensação.

[084] A pressão do sistema de reação na reação de condensação é normalmente ,0,01 a 20 MPa, de preferência 0,05 a 10 MPa.

[085] Um método na realização da reação de condensação em uma solução aquosa não deve ser especificamente restrito, e um reator do tipo batelada pode ser usado ou um equipamento, tal como um reator do tipo contínuo de multi-estágio e similares podem ser usados para realizar a reação de forma contínua. Além disso, a reação de condensação acima e dissolvente podem ser realizadas ao mesmo tempo.

[086] Um grupo de amino primário originário do agente modificador no polímero a base de dieno conjugado modificado da presente invenção é formado, como descrito acima, mediante a realização do tratamento de desproteção. Um exemplo específico adequado de tratamento de desproteção diferente do tratamento dissolvente utilizando vapor de água, como a destilação descrita acima será descrito a seguir.

[087] Isto é, um grupo de proteção em um grupo de amino primário é convertido em um grupo de amino livre pela hidroxilização do mesmo. Este é submetido a um tratamento dissolvente, através do qual um polímero a base de dieno conjugado modificado tendo um grupo amino primário pode ser obtido. Um grupo de amino protegido originário do agente modificador pode ser submetido, se necessário, ao tratamento de desproteção em qualquer estágio a partir de um estágio incluindo o tratamento de condensação acima para um polímero seco obtido por dissolvente.

[088] <Polímero a base de dieno conjugado modificado>

[089] O polímero a base de dieno conjugado modificado obtido pela maneira descrita acima tem uma viscosidade de Mooney (ML_{1+4} , 100°C) de preferência de 10 a 150, mais preferencialmente de 15 a 100. Quando a viscosidade de Mooney é inferior a 10, as propriedades físicas da borracha incluindo a característica resistente à ruptura não são suficientemente obtidas e, quando superior a 150,

a operabilidade é inferior para dificultar a mistura do polímero com os agentes de mistura.

[090] Também, a composição de borracha não vulcanizada, de acordo com a presente invenção que é misturada com o polímero a base de dieno conjugado modificado descrito acima tem uma viscosidade de Mooney (ML_{1+4} , 130°C) de preferência de 10 a 150, mais preferencialmente de 30 a 100.

[091] No polímero a base de dieno conjugado modificado usada para a composição de borracha de acordo com a presente invenção, uma razão (M_w/M_n) de um peso molecular médio de peso (M_w) para um peso molecular médio de número (M_n), isto é, uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) é de preferência de 1 a 3, mais preferencialmente 1,1 a 2,7.

[092] O controle de uma distribuição de peso molecular (M_w/M_n) do polímero a base de dieno conjugado modificado dentro das faixas descritas acima faz com que seja fácil amassá-los sem reduzir uma operacionalidade da composição de borracha quando se mistura o polímero a base de dieno conjugado modificado com a composição de borracha e faz com que seja possível melhorar suficientemente as propriedades físicas da composição de borracha.

[093] Também, o polímero a base de dieno conjugado modificado usado para a composição de borracha, de acordo com a presente invenção tem um peso molecular médio de número (M_n) de preferência de 100.000 a 500.000, mais preferencialmente de 150.000 a 300.000. O

controle de um peso molecular médio de número do polímero a base de dieno conjugado modificado dentro das faixas descritas acima inibe a redução em um módulo elástico da matéria vulcanizada e uma elevação na perda de histerese para obter a característica resistente a ruptura excelente e prove a composição de borracha contendo o polímero a base de dieno conjugado modificado com uma operacionalidade de amassamento excelente.

[094] O polímero a base de dieno conjugado modificado usado para a composição de borracha, de acordo com a presente invenção pode ser usado sozinho ou em combinação com dois ou mais tipos do mesmo.

Outros Componentes de Borracha

[095] Um componente de borracha usado em combinação com o polímero a base de dieno conjugado modificado descrito acima no componente de borracha (A) inclui borracha natural e outras borrachas sintéticas a base de dieno. As outras borrachas sintéticas a base de dieno incluem, por exemplo, copolímeros de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), copolímeros de estireno-isopreno (SIR), borracha de butila (IIR), borracha de butila halogenada, copolímeros ternários de etileno-propileno-dieno (EPDM) e suas misturas. Uma parte ou todas as outras borrachas sintéticas a base de dieno é/são, de preferência, borracha(s) modificada(s) a base de dieno que é/são provida(s) com uma estrutura ramificada usando um agente modificador multifuncional, por exemplo, um agente

modificador, como tetracloreto de zinco.

[096] Enchimento (B):

[097] Na composição de borracha de acordo com a presente invenção, um enchimento como o componente (B) é usado preferencialmente em uma razão de aspecto de 50 partes em massa ou menos com base em 100 partes em massa do componente de borracha (A) descrito acima.

[098] Se uma quantidade do enchimento supera 50 partes em massa, os efeitos da baixa geração de calor satisfatória, a baixa elasticidade e similares não são exibidos, e um módulo de armazenamento dinâmico (E') a uma tensão dinâmica de 1% e 25°C que será explicada mais tarde não é 10 MPa ou menos em um determinado caso nas propriedades físicas da borracha vulcanizada da composição de borracha obtida para prover a possibilidade de que o conforto de condução seja deteriorado.

[099] Além disso, se uma quantidade do enchimento é muito grande, um valor Σ de uma tangente de perda $\tan \delta$ de 28 a 150°C, que será explicada mais tarde, não é de 5,0 ou menos em um determinado caso nas propriedades físicas da borracha vulcanizada da composição de borracha obtida. Assim, uma quantidade de enchimento acima é de preferência de 50 a 30 partes em massa, preferencialmente de 45 a 40 partes em massa. Se uma quantidade do enchimento é de 30 partes em massa ou menos, a borracha é reduzida em uma força de frenagem e, notavelmente, danificada em uma durabilidade da rodagem sem pressão.

[100] O enchimento acima é, pelo

menos, um selecionado a partir da negro de fumo, sílica e o enchimento inorgânico representado pela Fórmula (I):



onde M é pelo menos um selecionado a partir de metal selecionado de alumínio, magnésio, titânio, cálcio e zircônio, óxidos ou hidróxidos dos metais acima, hidratos do mesmos e carbonatos dos metais descritos acima, e n, x, y e z são 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.

[101] A este respeito, a fim de permitir que a propriedade física da borracha vulcanizada da composição de borracha obtida satisfaça a propriedade física da borracha vulcanizada descrita acima, fuligens de vários gradientes, tais como SAF, HAF, ISAF, FEF e GPF podem ser usados sozinhos ou em uma mistura. Entre eles, fuligens de um gradiente FEF e de um gradiente GPF são preferidas, e negro de fumo de um gradiente de FEF é particularmente preferida.

[102] A sílica não deve ser especificamente restrita, e a sílica molhada, sílica seca e sílica coloidal são as preferidas. Elas podem ser usadas sozinhas ou em mistura das mesmas.

[103] Capazes de serem usados como o enchimento inorgânico representados pela Fórmula (I) descrita acima são, para ser específico, alumina (Al_2O_3) como a γ -alumina, α -alumina e similares, monohidrato de alumina ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) como boehmita, diaspora e similares, hidróxido de

alumínio ($\text{Al}(\text{OH})_3$) como gibbsita, bayerita e similares, 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 preto (TiO_{2n-1}), óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), óxido de magnésio alumínio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), argila ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), caolína ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pirofilito ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), 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 , $\text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ e similares), silicato de magnésio (Mg_2SiO_4 , MgSiO_3 e similares), silicato de cálcio ($\text{Ca}_2 \cdot \text{SiO}_4$ e similares), silicato de cálcio alumínio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ e similares), silicato de cálcio magnésio (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 ($\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$), aluminosilicatos cristalinos contendo hidroxigênio, metais alcalinos ou metais alcalinos terrosos que corrigem uma carga, como os vários zeólitos.

[104] O enchimento inorgânico representado pela Fórmula (I) e de preferência um enchimento em que M é pelo menos um selecionado de metal, óxido ou hidróxido de alumínio e carbonato de alumínio.

[105] Entre eles, negro de fumo e sílica são preferidas como o enchimento, e o negro de fumo é particularmente preferida.

[106] Além disso, vários produtos químicos normalmente utilizados na indústria da borracha, por exemplo, um agente de vulcanização,

um agente de aceleração de vulcanização, um óleo de processo, um antioxidante, um inibidor de queima, óxido de zinco, ácido esteárico e similares podem ser adicionados, se necessário, à composição de borracha de acordo com a presente invenção, enquanto os efeitos da presente invenção não são danificados.

[107] O agente de vulcanização descrito acima inclui enxofre e similares, e uma quantidade de uso do mesmo é de preferência 0,1 a 10,0 partes em massa, mais preferencialmente 1,0 a 5,0 partes em massa em termos de um teor de enxofre com base em 100 partes em massa do componente de borracha (A). Se for inferior a 0,1 parte em massa, a borracha vulcanizada é susceptível a ser reduzida em uma força de ruptura, uma resistência à abrasão e uma propriedade de baixa geração de calor, e se for superior a 10,0 partes em massa, causa a perda da elasticidade da borracha.

[108] O agente de aceleração de vulcanização que pode ser usado na presente invenção não deve ser especificamente restrito, e capazes de serem listados são, por exemplo, agentes de aceleração de vulcanização de uma base de tiazol, como M(2-mercaptobenzotiazol), DM (dissulfeto de dibenzotiazila), CZ (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenoamida) e similares, uma base de guanidina, como DGP (difetilguanidina) e similares e uma base de tiuram como TOT (tetraquis (2-etilhexil)dissulfeto de tiuram) e similares. Uma quantidade de uso da mesma é de preferência 0,1 a 5,0 partes em massa, mais

preferencialmente de 0,2 a 3,0 partes em massa com base em 100 partes por massa do componente de borracha (A).

[109] Além disso, os compostos a base de parafina, compostos à base de nafteno, compostos a base de aromáticos e similares podem ser listados como o óleo de processo usado como um agente de amolecimento que pode ser usado na composição de borracha de acordo com a presente invenção. Os compostos a base de aromáticos são usados para aplicações nas quais grande importância é colocada na resistência à tração e a resistência à abrasão, e os compostos a base de nafteno e de parafina são usados para aplicações nas quais grande importância é colocada sobre a perda de histerese e as características de baixa temperatura. Uma quantidade de uso do mesmo é de preferência 0 a 100 partes em massa com base em 100 partes em massa do componente de borracha (A), e se for de 100 partes em massa ou menos, a borracha vulcanizada pode ser inibida de ser deteriorada em uma força de tração e uma propriedade de baixa geração de calor (baixo consumo de combustível).

[110] Além disso, 3C(N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 6C(N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina), AW(6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroxiquinolina), produtos de condensação em alta temperatura de difenilamina e acetona e similares podem ser listados como o antioxidante usado na composição de borracha de acordo com a presente invenção. Uma quantidade de uso do mesmo é de preferência

0,1 a 5,0 partes em massa, mais preferencialmente de 0,3 a 3,0 partes em massa com base em 100 partes por massa do componente de borracha (A).

[111] Propriedades físicas da borracha vulcanizada da composição de borracha (a):

[112] A composição de borracha de acordo com a presente invenção tem que ter um módulo de armazenamento dinâmico (E'), de 10 MPa ou menos a uma tensão dinâmica de 1% e 25°C nas propriedades físicas da borracha vulcanizada. Se o módulo de armazenamento dinâmico acima (E') a uma tensão dinâmica de 1% e 25°C for superior a 10 MPa, o pneu em funcionamento normal é menos passível de ser dobrado, e o conforto de condução é reduzido. O módulo de armazenamento dinâmico (E') é de preferência 1 a 10 MPa, mais preferencialmente de 3 a 10 MPa e em particular de preferência 3 a 8 MPa.

[113] O módulo de armazenamento dinâmico (E') descrito acima é um valor medido pelo método a seguir.

Método de medição do módulo de armazenamento dinâmico (E')

[114] Uma folha com uma largura de 5 mm e um comprimento de 40 mm é cortada a partir de uma folha de laje com uma espessura de 2 mm, que é obtida pela vulcanização de uma composição de borracha da camada interna lateral nas condições de 160°C e 12 minutos, e é usada como uma amostra. Um módulo de armazenamento dinâmico (E') do exemplo acima é medido nas condições de uma distância mandril-a-

mandril de 10 mm, uma tensão inicial de 200 um, uma tensão dinâmica de 1%, uma frequência de 52 Hz e uma temperatura de medição de 25°C por meio de um espectrômetro fabricado pela Ueshima Seisakusho Co., Ltd.

[115] Além disso, um valor Σ ($\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C)) da tangente de perda $\tan \delta$ em 28 a 150°C nas propriedades físicas da borracha vulcanizada descrita acima tem que ser 5,0 ou menos. Se um valor Σ da $\tan \delta$ acima excede 5,0, o pneu gera uma grande quantidade de calor em uma durabilidade do funcionamento de rodagem sem pressão do pneu é reduzida. Um valor de $\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C) cai em uma faixa de preferência de 1,0 a 5,0, particularmente de preferência de 2,0 a 4,0.

[116] $\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C) descrito acima é um valor medido pelo método a seguir.

Método de medição de $\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C)

[117] Uma folha com uma largura de 5 mm e um comprimento de 40 mm é cortada a partir de uma folha de laje com uma espessura de 2 mm, que é obtida submetendo uma composição de borracha ao tratamento de vulcanização nas condições de 160°C e 12 minutos, e é usada como uma amostra. A tangente de perda $\tan \delta$ da amostra acima é medida nas faixas de temperatura de 28°C, 29°C, 30°C, ---- 150°C, como mostrado na Figura 3, por cada 1° nas condições de uma distância de mandril-a-mandril de 10 mm, uma tensão inicial de 200 um, uma tensão dinâmica de 1%, uma frequência de 52 Hz e uma temperatura

de iniciação de medição de 25 a 200°C por meio de um espectrômetro fabricado pela Ueshima Seisakusho Co., Ltd. A relação da temperatura e $\tan \delta$ em termos de um somatório do mesmo é mostrada por um gráfico para determinar uma área de uma parte sombreada, e seu valor é definido como $\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C).

[118] Composição de borracha (b):

[119] No pneu da presente invenção, um coeficiente de permeabilidade ao ar da composição de borracha (b) para um revestimento interno a 60°C tem que ser $6,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ ou menos, e uma tensão de descascamento entre a camada de reforço lateral (composição de borracha (a)) e o revestimento interno descrito acima é preferencialmente de 21,2 N/cm ou mais.

[120] A composição de borracha (b) na qual um coeficiente de permeabilidade ao ar a 60°C é $6,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ ou menos é aplicada ao revestimento interno descrito acima, e portanto, uma não-permeabilidade ao ar é mantida em comparação com nenhuma anterior. Neste sentido, se um coeficiente de permeabilidade ao ar da composição de borracha para um revestimento interno a 60°C excede $6,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$, uma não-permeabilidade ao ar do revestimento interno é reduzida em comparação com nenhuma anterior, e o pneu é deteriorado em uma propriedade de manutenção do ar. Além disso, as propriedades físicas dos respectivos membros no

pneu são alteradas em grande medida com o passar do tempo, e a correia é reduzida em uma durabilidade. Do ponto de vista de melhoria adicional de uma propriedade de manutenção do ar do pneu e certamente inibição dos membros do pneu de serem deteriorados com o passar do tempo, um coeficiente de permeabilidade ao ar da composição de borracha para um revestimento interno a 60°C é de preferência $5,0 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ ou menos, preferencialmente de $2,5 \times 10^{-10} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$ ou menos. Um valor limite inferior do coeficiente de permeabilidade ao ar não deve ser especificamente restrito, e é cerca de $50 \times 10^{-12} \text{ cm}^3 \cdot \text{cm} / \text{cm}^2 \cdot \text{s} \cdot \text{cm Hg}$.

[121] Além disso, uma tensão de descascamento entre a camada de reforço lateral e o revestimento interno, cada um descrito, acima é preferencialmente de 21,2 N/cm ou mais. O descascamento entre a camada de reforço lateral e o revestimento interno é suficientemente inibido, e o pneu é melhorado em uma durabilidade de rodagem sem pressão. A este respeito, do ponto de vista da certeza de inibição de descascamento entre a camada de reforço lateral e o revestimento interno e melhoria adicional da durabilidade da rodagem sem pressão do pneu, uma tensão de descascamento entre a camada de reforço lateral e o revestimento interno, cada um descrito acima, é preferencialmente de 27,0 N/cm ou mais.

Componente de Borracha

[122] O componente de borracha da composição de borracha (b) utilizado

para o acima inclui a borracha natural (NR) e borrachas sintéticas, tais como borracha de butila (IIR), polibutadieno (BR), copolímeros de estireno-butadieno (SBR), copolímeros de acrilonitrila-butadieno (NBR), borracha de cloropreno (CR) e similares. A borracha de butila descrita acima pode ser halogenada. Os componentes de borracha acima podem ser usados sozinhos ou em uma mistura de dois ou mais tipos do mesmo. Neste contexto, o componente de borracha da composição de borracha (b) para um revestimento interno descrito acima contém de preferência a borracha de butila. Quando o componente de borracha da composição de borracha (b) para um revestimento interno contém a borracha de butila, a composição de borracha acima pode ser aperfeiçoada em uma não-permeabilidade ao ar. Além disso, do ponto de vista da certeza de melhoria de uma não-permeabilidade ao ar da composição de borracha (b) para um revestimento interno, um teor da borracha de butila no componente de borracha da composição de borracha acima é mais de preferência 80% em massa ou mais.

Enchimento Inorgânico

[123] A composição de borracha (b) para um revestimento interno descrito acima é misturada de preferência com 15 partes em massa ou mais de um enchimento inorgânico tendo uma razão de aspecto de 5 a 30 com base em 100 partes em massa do componente de borracha. A composição de borracha preparada pela mistura dos componentes de borracha com o enchimento

inorgânico plano tendo uma razão de aspecto de 5 a 30 tem uma não-permeabilidade ao ar alta já que o enchimento inorgânico plano acima evita que o ar seja permeado. Se o enchimento inorgânico tem uma razão de aspecto inferior a 5, o efeito de aumento de uma não-permeabilidade ao ar do revestimento interno descrito acima é pequeno, e se for superior a 30, a composição de borracha é deteriorada em uma processabilidade. Do ponto de vista de melhorar uma não-permeabilidade ao ar do revestimento interno e boa manutenção de uma processabilidade da composição de borracha, uma razão de aspecto do enchimento inorgânico é mais preferencialmente 5 a 20. Neste contexto, a razão de aspecto descrita acima mostra uma razão de um diâmetro maior do enchimento inorgânica plano para uma espessura do mesmo. Além disso, se uma quantidade misturada do enchimento inorgânico plano é inferior a 15 partes por massa com base em 100 partes por massa do componente de borracha, o efeito de aumento de uma não-permeabilidade ao ar do revestimento interno descrito acima é pequeno. Do ponto de vista da certeza de melhoria de uma não-permeabilidade ao ar do revestimento interno, uma quantidade de mistura do enchimento inorgânico plano é preferencialmente de 20 partes por massa ou mais com base em 100 partes por massa do componente de borracha.

[124] O enchimento inorgânico plano descrito acima não deve ser especificamente restrito, desde que seja um mineral estratificado ou tabular e tem uma razão de aspecto de 5 a 30,

e isso pode ser um produto natural ou um produto sintético. O mineral acima inclui, argila de caulin, mica, feldspato, um complexo de hidrato de sílica e alumina, montmorilonita, saponita, hectorita, beidelita, estevensita, nontronita, vermiculita, haloisita e similares. Entre eles, argila de caulin e mica são preferidos, e argila de caulin é particularmente preferida. Os minerais acima podem ser usados sozinhos ou em combinação de dois ou mais tipos do mesmo, e produtos comerciais podem ser usados adequadamente. O enchimento inorgânico plano descrito acima tem de preferência um diâmetro de partícula de geralmente 0,2 a 2 um.

[125] Além do componente de borracha e enchimento inorgânico plano, cada um descrito acima, os agentes de mistura normalmente usados na indústria da borracha, incluindo um enchimento tais como negro de fumo e similares, um agente de vulcanização, um agente de aceleração de vulcanização, um antioxidante, um inibidor de queima, um agente de amolecimento, óxido de zinco, ácido esteárico, um agente de acoplamento de silano e similares podem adequadamente ser selecionados e misturados com a composição de borracha (b) para um revestimento interno descrito acima, enquanto os objetos da presente invenção não são danificados. Produtos comerciais podem ser usados adequadamente para os agentes de mistura acima.

Diferença na velocidade de vulcanização Δ

[126] Uma diferença de velocidade de vulcanização Δ representada pela seguinte Fórmula

(II) entre a composição de borracha (a) para a camada de borracha de reforço lateral e a composição de borracha (b) para o revestimento interno, cada uma descrita acima, é de preferência de 13,5 ou menos a uma temperatura de vulcanização de 160°C:

$$\Delta = |\{T_c(90) - T_c(10)\}_I - \{T_c(90) - T_c(10)\}_S| \quad (\text{II})$$

(onde $T_c(90)$ é 90% do tempo de vulcanização (minuto) de uma composição de borracha; $T_c(10)$ é 10% do tempo de vulcanização (minuto) de uma composição de borracha, I é a composição de borracha para o revestimento interno, e S é a composição de borracha para a camada de borracha de reforço lateral).

[127] Se a diferença da velocidade de vulcanização Δ entre a composição de borracha (a) para a camada de borracha de reforço lateral e a composição de borracha (b) para o revestimento interno excede 13,5 a uma temperatura de vulcanização de 160°C, uma propriedade de co-vulcanização da camada de borracha de reforço lateral e o revestimento interno é reduzida, e como resultado disso, a camada de borracha de reforço lateral e o revestimento interno são prontamente descascados no funcionamento de rodagem sem pressão para reduzir uma durabilidade de rodagem sem pressão do pneu. A este respeito, a diferença da velocidade de vulcanização Δ descrita acima é mais de preferência 13 ou menos a 160°C do ponto de vista de melhoria adicional da durabilidade da rodagem sem pressão do pneu. A velocidade de vulcanização pode ser alterada adequadamente pelo

controle dos tipos e as quantidades de mistura do agente de vulcanização, o agente de aceleração de vulcanização, o enchimento e outros agentes de mistura.

[128] Preparação da composição de borracha e produção do pneu:

[129] A composição de borracha de acordo com a presente invenção pode ser obtida pelo amassamento dos componentes de acordo com a formulação de mistura descrita acima por meio de um equipamento de amassamento, como um misturador Banbury, um rolo, um misturador interno e similares, e depois submetida ao processamento de molde, é vulcanizada e utilizada para a camada de reforço lateral 8 e/ou o enchimento de talão 7 e o revestimento interno 6 no pneu mostrado na Figura 1.

[130] O pneu da presente invenção é produzido por um método de produção normal de pneus de rodagem sem pressão usando a composição de borracha de acordo com a presente invenção para a camada de reforço lateral 8 e/ou o enchimento de talão 7 e o revestimento interno 6. Ou seja, a composição de borracha de acordo com a presente invenção preparada pela adição de vários produtos químicos na forma acima descrita é transformada em respectivos membros em uma fase de não-vulcanização, e os membros são presos e moldados em um equipamento de molde de pneu por um método convencional, em que um pneu bruto é moldado. O pneu bruto acima é aquecido e pressurizado em um equipamento de vulcanização para obter um pneu.

[131] O pneu de rodagem sem pressão da presente invenção obtido na maneira descrita acima é reforçado em uma resistência ao rolamento e um conforto de condução no funcionamento normal sem danificar uma durabilidade de rodagem sem pressão.

EXEMPLOS

[132] A seguir, a presente invenção deve ser explicada em mais detalhes com referência aos exemplos, mas a presente invenção não deve de forma alguma ser restringida pelos exemplos abaixo.

[133] As respectivas características foram medidas de acordo com os seguintes métodos.

Propriedades físicas do polímero a base de dieno conjugados não modificado ou modificado

Método analítico de micro estrutura

[134] Um conteúdo (%) de ligação de vinil foi medido por um método de infravermelho (método Morello).

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

[135] Medido por meio de GPC (HLC-8020, fabricado por Tosoh Corp.) usando um refratômetro como um detector e mostrado em termos de poliestireno utilizando o poliestireno monodisperso como um padrão. A coluna é GMHXL (fabricada por Tosoh Corp), e o eluente é tetrahidroxifurano.

Medição do teor do grupo de amino primário (mmol/kg)

[136] Primeiro, o polímero

foi dissolvido em tolueno, e então ele foi precipitado em uma grande quantidade de metanol para separar um composto contendo o grupo amino que não estava ligado ao polímero a partir da borracha, seguido pela secagem do mesmo. O polímero submetido ao tratamento acima foi usado como uma amostra para determinar quantitativamente um conteúdo de grupo amino inteiro do mesmo por "um método de teste de valor de amina inteiro" descrito em JIS K7237. Posteriormente, o polímero submetido ao tratamento descrito acima foi usado como uma amostra para determinar quantitativamente o conteúdo de um grupo amino secundário e um grupo amino terciário por um "método bloqueado de acetilacetona". O o-nitrotolueno foi usado para a dissolução do solvente da amostra, e a acetilacetona foi adicionada para realizar a titulação potenciométrica de uma solução de ácido perclórico. O conteúdo de um grupo amino secundário e um grupo amino terciário foi deduzido a partir do conteúdo do grupo amino inteiro para determinar um conteúdo do grupo amino primário (mmol), e foi dividido por uma massa do polímero usada para a análise para, assim, determinar um conteúdo (mmol/kg) de um grupo de amino primário ligado ao polímero.

Avaliação da borracha não-vulcanizada

Velocidade de vulcanização

[137] Uma curva de vulcanização da composição de borracha foi medida a 160°C de acordo com JIS K6300-2:2001 por meio de Curelastometer fabricado pela JSR Corporation.

Um valor máximo (F_{max}) e um valor mínimo (F_{min}) de um torque na curva de vulcanização foram medidos, no qual o tempo (minutos) gasto até que um torque de $\{(F_{max} - F_{min}) \times 0,1 + F_{min}\}$ atingido foi definido para 10% do tempo de vulcanização ($T_c(10)$) e o tempo (minuto) gasto até que um torque de $\{(F_{max} - F_{min}) \times 0.9 + F_{min}\}$ atingido foi definido como tempo de vulcanização a 90% ($T_c(90)$), e uma diferença do mesmo foi fixada a um índice da velocidade de vulcanização.

Propriedades físicas da borracha vulcanizada da composição de borracha

[138] O módulo de armazenamento dinâmico (E') e um valor Σ ($\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C)) da tangente de perda $\tan \delta$ em 28 a 150°C foram medidos de acordo com os métodos descritos na presente especificação.

Permeabilidade ao Ar

[139] As respectivas composições de borracha para um revestimento interno foram vulcanizadas a 160°C por 30 minutos para obter amostras, e os coeficientes de permeabilidade ao ar das mesmas a 60°C foram medidas por meio de um equipamento de teste de permeabilidade ao ar M-C1 (fabricado por Toyo Seiki Co ., Ltd.).

Avaliação do pneu

Durabilidade de Rodagem sem Pressão

[140] Os respectivos pneus de teste (pneus radiais de automóveis de passageiros, tendo um tamanho de pneu de 215/45ZR17, foram construídos em aros de roda e carregados com uma pressão interna de 230 kPa, e

depois que eles foram deixados em uma sala de 38°C por 24 horas, um núcleo da válvula foi removido para permitir que a pressão interna ficasse em uma pressão atmosférica. Eles foram submetidos a um teste de funcionamento de tambor nas condições de uma carga de 4,17 KN (425 kg), uma velocidade de 89 km/hora e uma temperatura ambiente de 38°C. As distâncias dos respectivos pneus de teste até os problemas serem causados foram medidas e mostradas por um índice de acordo com a seguinte equação, onde uma distância de funcionamento de um pneu no Exemplo Comparativo 1 foi definida como 100. Quanto maior o índice, melhor a durabilidade da rodagem sem pressão.

[141] Durabilidade da rodagem sem pressão (índice) = (distância de execução do pneu de teste/distância de execução do pneu no Exemplo Comparativo 1) × 100.

Conforto de Condução

[142] Os respectivos pneus de teste foram montados em um veículo de passageiros para efetuar um teste de sensibilidade do conforto de condução por dois motoristas profissionais, e uma pontuação de 1 a 10 foi dada para determinar um valor médio do mesmo. Quanto maior o valor, melhor será o conforto de condução. Uma linha de aceitação do conforto de condução é de 7 ou mais.

Tensão de descascamento

[143] A camada de borracha de reforço lateral e o revestimento interno foram presos juntos e vulcanizados para preparar uma amostra em forma de faixa com uma largura de 20 mm. Um teste de descascamento foi realizado em

uma interface entre a camada de borracha de reforço lateral e o revestimento interno para medir uma força necessária para descascar.

Propriedade de manutenção de pressão interna

[144] Os respectivos pneus de teste foram carregados com uma pressão interna prescrita de 100%, e um fator de retenção da pressão interna do mesmo após 30 dias foi mostrado por um índice para avaliar a propriedade de manutenção de pressão interna, onde aquela do pneu no Exemplo Comparativo 1 foi definido para 100. É mostrado que quanto maior o valor, mais excelente é a taxa de manutenção de pressão interna.

Exemplo de Produção 1 polibutadieno de amina modificada primário

(1) Produção de polibutadieno

[145] Uma autoclave 5 L substituída com nitrogênio foi carregada com 1,4 kg de ciclohexano, 250 g de 1,3-butadieno e 2,2-ditetrahidroxifurilpropano (0,0285 mmol) na forma de uma solução de ciclohexano sob fluxo de nitrogênio, e depois 2,85 mmol de n-butil-lítio (BuLi) foi adicionado à mesma, a polimerização foi realizada por 4,5 horas em um banho de água morna de 50°C equipado com um dispositivo de agitação. A taxa de conversão de reação de 1,3-butadieno foi quase 100%. A solução de polímero acima foi colocada em uma solução de metanol contendo 1,3g de 2,6-di-tert-butil-p-cresol para terminar a polimerização, e, em seguida, o solvente foi removido por destilação. A matéria sólida resultante foi seca em um rolo de 110°C

para obter polibutadieno. O polibutadieno assim obtido foi usado para medir uma micro estrutura (quantidade de ligações de vinil), um peso molecular médio de peso (Mw) e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn). Os respectivos resultados mostraram uma quantidade de ligação de vinil de 14%, Mw de 150.000 e Mw/Mn de 1,1.

(2) Produção de polibutadieno de amina modificada primário

[146] A solução de polímero obtida em (1) acima descrito foi mantida a uma temperatura de 50°C, sem desativar o catalisador de polimerização e 1129 mg (3,364 mmol) de N, N-bis (trimetilsilil) aminopropilmetildietoxisilano, no qual um grupo amino primário foi protegido foi adicionado para realizar a reação de modificação por 15 minutos. Por último, 2,6-di-tert-butil-p-cresol foi adicionado à solução de polímero após a reação. Depois, o dissolvente e a desproteção do grupo amino primário protegido foram realizadas por meio da destilação, e a borracha foi seca por um rolo quente, que foi controlada a uma temperatura de 110°C para obter o polibutadieno de amina modificada primário. O polibutadieno de amina modificada primário assim obtido foi usado para medir uma micro estrutura (quantidade de ligações de vinil), um peso molecular médio de peso (Mw) e uma distribuição de peso molecular (Mw/Mn) e um conteúdo do grupo amino primário. Os respectivos resultados mostraram uma quantidade de ligação de vinil de 14%, Mw de 150.000, Mw/Mn de 1,2 e um conteúdo do grupo amino primário de 4,0 mmol/kg.

Exemplo de produção 2 produção de polibutadieno de amina modificada secundário

[147] N-metil-N-(trimetilsilil)aminopropilmetildietoxi

[148] -silano que era amina secundária foi utilizada como agente modificador para realizar a reação de modificação com base em (2) descrito acima, e polibutadieno de amina modificada secundário foi obtido.

Exemplo de produção 3 produção de polibutadieno de amina modificada terciário

[149] DMAPES: 3-dimetilaminopropil(dietoxi)metilsilano foi utilizado como agente modificador para realizar a reação de modificação com base em (2) descrito acima, e polibutadieno de amina modificada terciário foi obtido.

Exemplo de produção 4 produção de polibutadieno de estanho modificado

[150] Um recipiente a prova de pressão de 800 ml, que foi seco e substituído com nitrogênio foi carregado com uma solução de ciclohexano (16%) de butadieno para que o monômero de butadieno fosse 50g, e 0,44 mmol de ditetrahidroxifurilpropano foi adicionado ao mesmo. Além disso, 0,48 mmol de n-butil-lítio (BuLi) foi adicionado ao mesmo, e depois a polimerização foi realizada a 50°C por 1,5 horas. A taxa de conversão de polimerização foi quase 100%.

[151] O tetracloreto de estanho 0,43 mmol foi adicionado ao sistema de polimerização anterior, e depois a polimerização

de modificação foi ainda realizada a 50°C por 30 minutos. Depois, 0,5 ml de uma solução de isopropanol 5% em peso de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) foi adicionado ao sistema de polimerização para terminar a polimerização, e a matéria sólida resultante foi seca adicionalmente por um método convencional para assim obter polibutadieno modificado de tetracloreto de estanho. Mn deste, após a modificação foi de 570.000.

Exemplos 1 a 12 e Exemplos Comparativos 1 a 5

[152] Dezessete tipos de composições de borracha tendo formulações de mistura mostradas nas Tabelas 1-1 e 1-2 foram preparadas para determinar as propriedades físicas das borrachas vulcanizada das mesmas, respectivamente, ou seja, um módulo de armazenamento dinâmico (E') e uma $\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C).

[153] Em seguida, 17 tipos das composições de borracha acima foram usados para prover uma camada de reforço lateral 8 e um enchimento de talão 7 cada mostrado na Figura 1 para produzir pneus radiais para automóveis de passageiros com um tamanho de pneus 215/45ZR17, respectivamente, por um método convencional, e os pneus acima foram utilizados para avaliar uma durabilidade de rodagem sem pressão e um conforto de condução. Os respectivos resultados são mostrados nas Tabelas 1-1 e 1-2. A espessura máxima da camada de reforço lateral foi determinada como um indicador da borracha de reforço e mostrada nas Tabelas 1-1 e 1-2.

Tabela 1-1

		Exemplo											
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12
Composição da mistura (parte de massa)	Borracha natural ¹⁾	30	30	30	30	30	50	55	30	30	30	30	30
	Polibutadieno não-modificado ²⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Polibutadieno de amina modificada primário ³⁾	70	70	70	70	70	50	45	70	70	-	-	-
	Polibutadieno de amina modificada secundário ⁴⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-	-
	Polibutadieno de amina modificada terciário ⁵⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70	-
	Óxido de estanho modificado ⁶⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	70
	Negro de fumo FEF ⁷⁾	45	45	-	40	40	45	45	50	50	45	45	45
	Negro de fumo GPF ⁸⁾	-	-	55	-	-	-	-	-	-	-	-	-
	Óleo de processo ⁹⁾	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
	Óxido de zinco	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
	Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Antioxidante 6C ¹⁰⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
	Acelerador de vulcanização CZ ¹¹⁾	3	3	3	3	3	3	3	3	3,9	3	3	3
	Acelerador de vulcanização TOT ¹²⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1,3	1	1	1
	Enxofre	5	5	5	5	5	5	5	5	6,5	5	5	5
Medidor de borracha reforçada		6,3	5,7	5,7	6,3	5,7	5,7	5,7	6,3	5,7	6,3	6,3	6,3

Avaliação	Módulo de armazenamento (E') em 1 % de alongamento	8	8	8,4	7,2	7,2	8,5	8,8	9	9,9	8,7	9	8,6
	$\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C)	4,03	4,03	4,41	3,71	3,71	4,86	4,96	4,58	4,12	4,37	4,68	4,28
	Durabilidade de rodagem sem pressão	170	120	110	150	100	105	105	190	130	140	120	150
	Conforto de condução	7,5	8	8	8	8,5	7,5	7,5	7	7,5	7,5	7	7,5

[154] Comentários:

- 1) Borracha natural: TSR20
- 2) Polibutadieno não-modificado: obtido no Exemplo de Produção 1, (1) Produção de polibutadieno
- 3) Polibutadieno de amina modificada primário: obtido no Exemplo de Produção 1
- 4) Polibutadieno de amina modificada secundário: obtido no Exemplo de Produção 2
- 5) Polibutadieno de amina modificada terciário: obtido no Exemplo de Produção 3
- 6) Polibutadieno de estanho modificado: obtido no Exemplo de Produção 4
- 7) Negro de fumo: FEF (N550), "Asahi #60" fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd.
- 8) Negro de fumo: GPF (N660), "Asahi #55" fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd.
- 9) Óleo de processo: óleo aromático, "Aromax #3" fabricado por Fuji Kosan Co., Ltd.
- 10) Antioxidante 6C: N-(1,3-dimetil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, "Nocrac 6C" fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.
- 11) Acelerador de vulcanização CZ: N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfeneamida, "Nocceler CZ" fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.
- 12) Acelerador de vulcanização TOT: dissulfeto de tetraquis(2-etilhexil)-tiuram, "Nocceler TOT-N" fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Tabela 1

	Exemplo Comparativo				
	1	2	3	4	5

Formulação de Mistura (parte em massa)	Borracha natural ¹⁾	30	30	30	30	30
	Polibutadieno não-modificado ²⁾	70	70	-	-	-
	Polibutadieno de amina modificada primário ³⁾	-	-	70	70	70
	Polibutadieno de amina modificada secundário ⁴⁾	-	-	-	-	-
	Polibutadieno de amina modificada terciário ⁵⁾	-	-	-	-	-
	Polibutadieno de estanho modificado ⁶⁾	-	-	-	-	-
	Negro de fumo FEF ⁷⁾	45	45	60	60	55
	Negro de fumo GPF ⁸⁾	-	-	-	-	-
	Óleo de processo ⁹⁾	3	3	3	3	3
	Óxido de zinco	5	5	5	5	5
	Ácido esteárico	1	1	1	1	1
	Antioxidante 6C ¹⁰⁾	1	1	1	1	1
	Acelerador de vulcanização CZ ¹¹⁾	3	3	3	3	3
	Acelerador de vulcanização TOT ¹²⁾	1	1	1	1	1
	Enxofre	5	5	5	5	5
Medidor de borracha reforçada		6,3	5,7	6,3	5	6,3
Avaliação	Módulo de armazenamento (E') em 1 % de alongamento	9,5	9,5	12,5	12,5	10,8
	$\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C)	6,51	6,51	5,06	5,06	4,75
	Durabilidade de rodagem sem pressão	100	60	200	100	120
	Conforto de condução	7	7,5	6	7	6,5

Composições de borracha de A a D para a borracha de reforço lateral e composições de borracha E a I para o revestimento interno:

Quatro tipos de composições de borracha foram preparadas de acordo com as formulações de mistura das composições de borracha A a D para a borracha de reforço lateral mostrada na Tabela 2. As características de vulcanização (TS = Tc(90) - Tc(10) minuto) da mesma foram determinadas respectivamente, e as respectivas características da borracha vulcanizadas, que é, um módulo de armazenamento dinâmico (E') e um $\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C) foram determinadas. Os resultados da avaliação da mesma foram mostrados na Tabela 2.

Tabela 2

Divisão fundamental		Exemplo		Exemplo Comparativo	
Tipo de composições de borracha para a borracha de reforço lateral		A	B	C	D
Formulação de Mistura (parte em massa)	Borracha natural ¹⁾	30	30	30	30
	Polibutadieno não-modificado ²⁾	-	-	70	70
	Polibutadieno de amina modificada primário ³⁾	70	-	-	-
	Polibutadieno de amina modificada secundário ⁴⁾	-	70	-	-
	Negro de fumo ⁷⁾	45	45	45	60
	Óleo de processo ⁹⁾	3	3	3	3
	Óxido de zinco	5	5	5	5
	Ácido esteárico	1	1	1	1
	Antioxidante 6C ¹⁰⁾	1	1	1	1
	Acelerador de vulcanização CZ ¹¹⁾	3	3	3	3
	Acelerador de vulcanização TOT ¹²⁾	1	1	1	1
	Enxofre	5	5	5	5
Medidor de borracha reforçada		6,3	6,3	6,3	6,3
Avaliação	Módulo de armazenamento (E') em 1 % de alongamento	8	8,7	9,5	10,7
	$\Sigma \tan \delta$ (28 a 150°C)	4,03	4,37	6,51	7,32
	TS = Tc(90) - Tc(10) minute	1,22	1,27	1,1	1,05

Depois, 4 tipos de composições de borracha tendo formulações de mistura das composições de borracha E a I para um revestimento interno mostrado na Tabela 3 foram preparados para determinar uma característica de vulcanização (TI = Tc(90) - Tc(10) minuto) e uma permeabilidade ao ar respectivamente. Os resultados da avaliação das mesmas foram mostrados na Tabela 3.

Tabela 3

Divisão fundamental		Exemplo	Exemplo Comparativo	Exemplo		Exemplo Comparativo
Tipos de composições de borracha para revestimento interno		E	F	G	H	I
Formulação de Mistura (parte em massa)	Borracha natural ¹⁾	20	40	10	-	25
	Borracha de bromobutil ¹³⁾	80	60	90	100	75
	Negro de fumo ⁷⁾	70	65	45	45	70
	Argila de caolina ¹⁵⁾	-	-	30	20	-
	Óleo do eixo ¹⁶⁾	10	10	5	5	10
	Ácido esteárico	1	0,5	2	2	1
	Óxido de zinco	2	0,5	3	3	2
	Melhoradores de adesividade ¹⁷⁾	2	1	2	2	2
	Acelerador de vulcanização MBTS ¹⁸⁾	1	1,1	1,5	1,5	1
	Enxofre	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Avaliação	TI = Tc(90) - Tc(10) minute	14,65	12,54	7,73	7,7	14,65
	Permeabilidade ao Ar (cm ³ ·cm/cm ² ·s·cm Hg)	5×10 ⁻¹⁰	7,5×10 ⁻¹⁰	2,5×10 ⁻¹⁰	2,0×10 ⁻¹⁰	6,2×10 ⁻¹⁰

[155] Comentários:

13) Butil brominado: fabricado por JSR Corporation

7) Negro de fumo FEF (N550): "Asahi #60" fabricado por Asahi Carbon Co., Ltd.

14) Argila de caolina: "POLYFIL DL", razão do aspecto = 25, fabricada por J.M Huber Corporation

15) Óleo do eixo: "Óleo do eixo No. 2", fabricado por Idemitsu Kosan Co., Ltd.

16) Melhoradores de adesividade: "Nisseki Neo Resin", fabricado por Nippon Petrochemicals Co., Ltd.

17) Acelerador de vulcanização MBTS: dissulfeto de 2,2'-dibenzotiazil, "Nocceler DM-P" fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Exemplos 13 a 24 e Exemplos Comparativos 6 a 14

[156] De acordo com as formulações de mistura mostradas nas Tabelas 4-1 e -2, 4 tipos de composições de borracha para a borracha de reforço lateral foram usados para prover uma camada de borracha de reforço lateral 7 e um enchimento de talão 9, cada um mostrado na Figura 2, e 5 tipos de borrachas foram usados para prover um revestimento interno 6 no qual um medidor de revestimento interno foi modificado, nos quais pneus radiais para carros de passageiros tendo um tamanho de pneu de 215/45ZR17 foram produzidos respectivamente por um método convencional.

[157] Vinte e um tipos de pneus assim obtidos foram usados para avaliar uma

propriedade de manutenção de pressão interna, uma diferença da velocidade de vulcanização (TI - TS), uma tensão de descascamento, um conforto de condução e uma durabilidade de rodagem sem pressão. Os resultados da avaliação dos mesmos são mostrados na Tabela 4-1 e Tabela 4-2.

Tabela 4-1

	Exemplo			Exemplo Comparativo				Exemplo	
	13	14	15	6	7	8	9	16	17
Composição de borracha para reforço lateral	A	A	A	C	C	C	C	A	B
Composição de borracha para revestimento interno	E	G	H	E	F	G	H	G	G
Medição do revestimento interno mm	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,0	1,0
Propriedade de manutenção da pressão interna INDEX	100	186	245	100	67	190	239	126	122
Diferença da velocidade de vulcanização (TI - TS)	13,43	6,15	6,48	13,55	11,44	6,27	6,60	6,15	6,10
Tensão de descamamento N/cm	20,1	34,4	30,1	12,7	23,9	33,6	31,7	34,0	34,7
Conforto de condução	7,5	7,5	7,0	6,5	6,5	6,5	6,5	7,5	7,5
Durabilidade de rodagem sem pressão INDEX	110	158	149	69	83	103	100	178	148

Tabela 4-2

	Exemplo Comparativo			Exemplo						Exemplo Comparativo		Exemplo
	10	11	12	18	19	20	21	22	23	13	14	24
Composição de borracha para reforço lateral	C	B	C	A	A	A	B	B	B	D	D	A

Composição de borracha para revestimento interno	G	F	F	H	H	G	H	H	G	E	E	I
Medição do revestimento interno mm	1,0	1,0	1,0	0,8	0,6	0,8	0,8	0,6	0,8	1,5	0,8	1,5
Propriedade de manutenção da pressão interna INDEX	121	45	45	131	100	101	130	101	102	130	78	98
Diferença da velocidade de vulcanização (TI - TS)	6,27	11,28	11,49	6,48	6,48	6,15	6,43	6,43	6,1	13,6	13,6	13,5
Tensão de descamamento N/cm	33,2	25,5	24,7	31,7	32,0	32,8	32,4	32,8	35,1	12,0	12,0	21,6
Conforto de condução	6,5	7,0	6,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	7,5	5	5	7,5
Durabilidade de rodagem sem pressão INDEX	104	103	104	180	185	182	150	157	156	115	128	112

[158] Pode ser descoberto a partir dos resultados mostrados na Tabela 1 que os pneus da presente invenção preparados pelo uso das composições de borracha de acordo com a presente invenção para uma camada de reforço lateral e um enchimento de talão podem ser melhorados em uma resistência de rolamento e um conforto de condução no funcionamento normal sem danificar uma durabilidade de rodagem sem pressão.

APLICAÇÃO INDUSTRIAL

[159] No pneu da presente invenção, uma composição de borracha que tem um módulo elástico de um determinado valor ou mais em 100 % de alongamento e um valor Σ de um certo valor ou menos em uma tangente de perda $\tan \delta$ a 28 a 150°C nas propriedades físicas da borracha vulcanizada e que contém uma pequena quantidade de negro de fumo é usado particularmente para uma camada de reforço lateral e/ou um enchimento de talão, através do qual é capaz de ser provido o pneu que é melhorado em uma resistência de rolamento e um conforto de condução no funcionamento normal sem danificar a durabilidade de rodagem sem pressão e no qual uma camada de borracha de reforço lateral é inibida de ser descascada a partir de um revestimento interno enquanto mantém uma não-permeabilidade ao ar do revestimento interno para melhorar a durabilidade de rodagem sem pressão.

REIVINDICAÇÕES

1. Pneumático, provido com um núcleo de talão (1), uma camada de carcaça (2), uma camada de borracha de banda de rodagem, um revestimento interno, uma camada de reforço lateral (8) e um enchimento de talão (7), caracterizado pelo fato de usar uma composição de borracha (a) na lateral da camada de reforço e/ou o enchimento de talão que contém (A) um componente de borracha e (B) um enchimento e que tem módulo de armazenamento dinâmico (E') de 10 MPa ou menos em uma deformação dinâmica de 1% a 25°C e um valor Σ de 5,0 ou menos em uma tangente de perda $\tan \delta$ em 28°C a 150°C nas propriedades físicas da borracha vulcanizada, o componente de borracha (A) contendo um polímero a base de dieno conjugado modificado com amina.

2. Pneumático, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que uma composição de borracha (b) em que um coeficiente de permeabilidade ao ar a 60°C é de $6,0 \times 10^{-10}$ cm³·cm/cm²·s·cmHg ou menos é usado para o revestimento interno.

3. Pneumático, de acordo com a reivindicação 1 ou 2, caracterizado pelo fato de que 50 partes em massa ou menos do enchimento (B) estão contidas baseadas em 100 partes em massa do componente de borracha (A).

4. Pneumático, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 3, caracterizado pelo fato de que o enchimento (B) é pelo menos um dentre um negro de fumo de um grau FEF e um GPF.

5. Pneumático, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 4, caracterizado pelo

fato de que o polímero a base de dieno conjugado modificado com amina está presente em uma proporção de 30% por massa ou mais.

6. Pneumático, de acordo com a reivindicação 1, caracterizado pelo fato de que o polímero a base de dieno conjugado modificado com amina é um polímero a base de dieno conjugado modificado com amina prótica.

7. Pneumático, de acordo com a reivindicação 6, caracterizado pelo fato de que o polímero a base de dieno conjugado modificado com amina é um polímero a base de dieno conjugado modificado com amina primária.

8. Pneumático, de acordo com a reivindicação 7, caracterizado pelo fato de que o polímero a base de dieno conjugado modificado com amina primária é um polímero obtido pela reação de uma extremidade ativa de um polímero a base de dieno conjugado com um composto de amina primária protegida.

9. Pneumático, de acordo com a reivindicação 8, caracterizado pelo fato de que o composto de amina primária protegida é

N,N-

bis(trimetilsilil)aminopropilmetildimetoxisilano,

1-trimetilsilil-2,2-dimetoxi-1-aza-2-

silaciclopentano,

N,N-

bis(trimetilsilil)aminopropilmetiltrimetoxisilano,

N,N-

bis(trimetilsilil)aminopropilmetiltrietoxisilano,

N,N-

bis(trimetilsilil)aminopropilmetildietoxisilano,

N,N-bis(trimetilsilil)aminoetiltrimetoxisilano,
 N,N-bis(trimetilsilil)aminoetiltriétoxisilano,
 N,N-bis(trimetilsilil)aminoetilmetildimetoxisilano
 e N,N-bis(trimetilsilil)aminoetilmetildietoxisilano.

10. Pneumático, de acordo com a reivindicação 2, caracterizado pelo fato de que a composição de borracha (b) para o revestimento interno contém borracha butílica como componente de borracha.

11. Pneumático, de acordo com a reivindicação 10, caracterizado pelo fato de que, na composição de borracha (b) para o revestimento interno, um conteúdo da borracha butílica no componente de borracha é 80% em massa ou mais.

12. Pneumático, de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 11, caracterizado pelo fato de que a composição de borracha (b) para o revestimento interno é misturada com 15 partes em massa ou mais de um enchimento inorgânico tendo uma razão de aspecto de 5 a 30 com base em 100 partes em massa do componente de borracha.

13. Pneumático, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 12, caracterizado pelo fato de que uma diferença de velocidade de vulcanização Δ representada pela seguinte fórmula (II) entre a composição de borracha (a) usada para a camada de borracha de reforço lateral e a composição de borracha (b) utilizada para o revestimento interno é de 13,5 ou menos a uma temperatura de vulcanização de 160°C:

$$\Delta = |\{Tc(90) - Tc(10)\}_I - \{Tc(90) - Tc(10)\}_S| \quad (II)$$

em que Tc(90) é o tempo de vulcanização a

90% (em minutos) de uma composição de borracha; $T_c(10)$ é o tempo de vulcanização a 10% (em minutos) de uma composição de borracha; I é a composição de borracha para o revestimento interno; e S é a composição de borracha para a camada de borracha de reforço lateral.

14. Pneumático, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 13, caracterizado pelo fato de que uma tensão de descascamento entre a camada de borracha de reforço lateral e o revestimento interno é de 2,2 kgf/cm ou mais.

Fig. 1

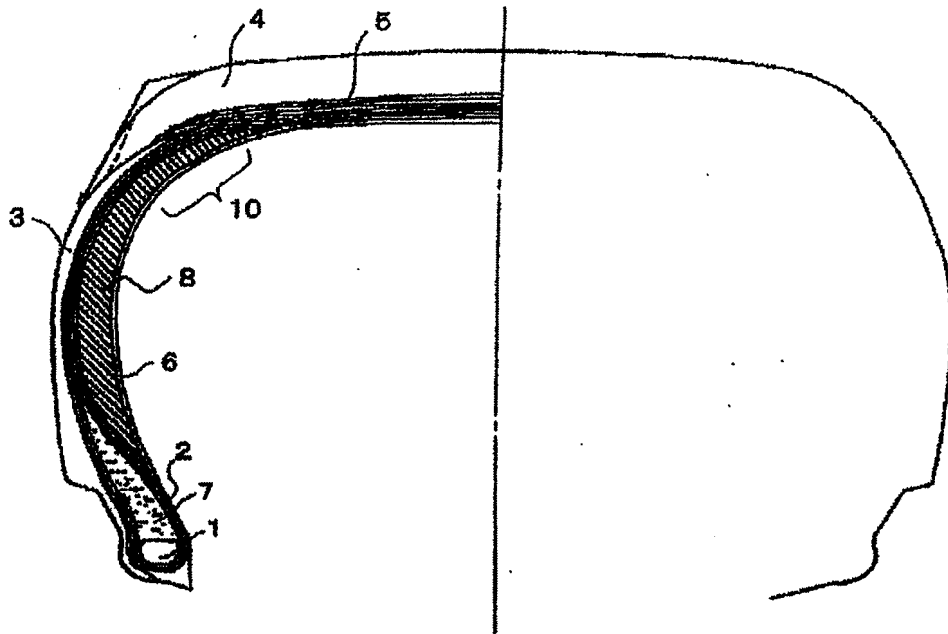


Fig. 2

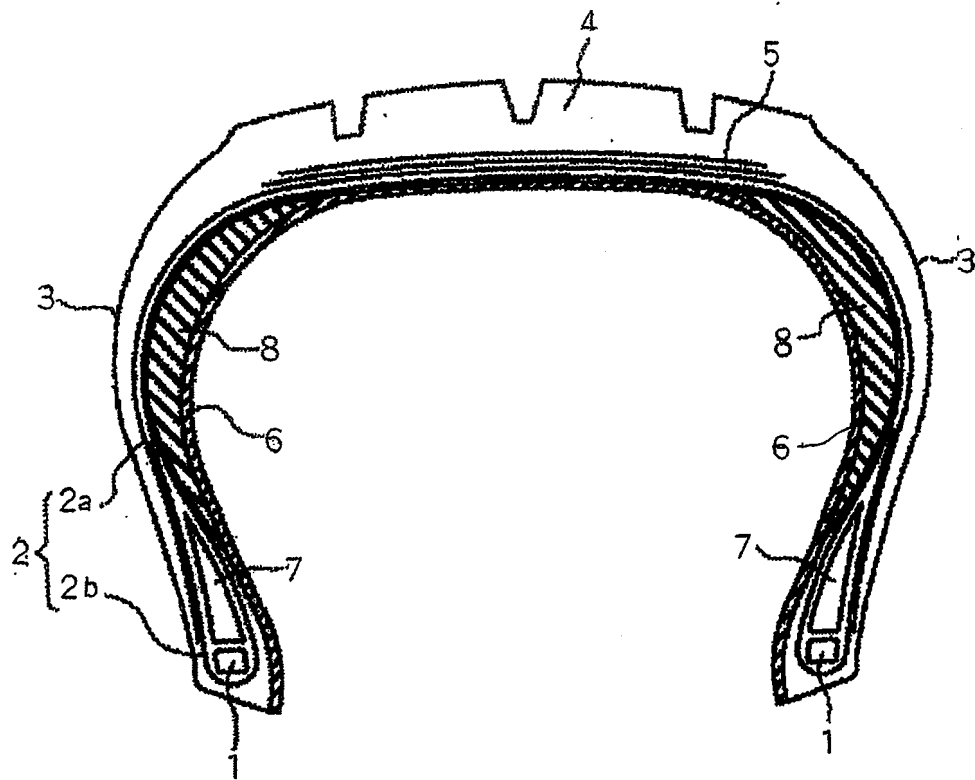


Fig. 3

