



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

(21) **PI0707151-5 A2**

(22) Data de Depósito: 19/01/2007  
(43) Data da Publicação: 19/04/2011  
(RPI 2102)



**(51) Int.Cl.:**

C08L 15/00  
B60C 1/00  
C08C 19/44  
C08K 3/04  
C08L 7/00  
C08L 9/00

(54) Título: **COMPOSIÇÃO DE BORRACHA  
CONTENDO BORRACHA DE POLIBUTADIENO  
MODIFICADO E PNEU**

(30) Prioridade Unionista: 20/01/2006 JP 2006-012129

(73) Titular(es): Bridgestone Corporation

(72) Inventor(es): Junko Kurazumi, Kouji Masaki

(74) Procurador(es): Montauray Pimenta, Machado &  
Lloce

(86) Pedido Internacional: PCT JP2007050834 de 19/01/2007

(87) Publicação Internacional: WO 2007/083765 de 26/07/2007

(57) Resumo: COMPOSIÇÃO DE BORRACHA CONTENDO BORRACHA DE POLIBUTADIENO MODIFICADO E PNEU. Uma composição de borracha que compreende 10 a 70 partes em massa de negro de fumo possuindo 20 a 100 m<sup>2</sup>/g de área superficial específica por adsorção de nitrogênio, por 100 partes em massa de um componente de borracha compreendendo 20 a 80 partes em massa de uma borracha de polibutadieno modificado e 80 a 20 partes em massa de borracha natural e/ou pelo menos uma outra borracha sintética à base de dieno, em que o polibutadieno modificado é obtido por polimerização de 1,3-butadieno em um solvente orgânico usando um composto possuindo um elemento de terra rara da série dos lantanídeos, seguido por modificação do polibutadieno obtido e possuindo um teor de ligação de cis-1,4 de 92% ou maior, um teor de ligação de vinila de 1,5% ou menor e uma fração da extremidade de cadeia modificada de 20% ou maior; e um pneu usando a composição de borracha para um costado. A composição de borracha exibe excelente propriedade de baixo acúmulo de calor e resistência à ruptura.

## **"COMPOSIÇÃO DE BORRACHA CONTENDO BORRACHA DE POLIBUTADIENO MODIFICADO E PNEU"**

### **Campo Técnico**

A presente invenção se refere a uma composição de  
5 borracha contendo uma borracha de polibutadieno modificado  
e a um pneu. Mais especificamente, a presente invenção se  
refere a uma composição de borracha compreendendo uma  
borracha de polibutadieno modificado, que é obtida por  
modificação de um polímero possuindo extremidades de cadeia  
10 ativa obtidas pelo uso de um catalisador compreendendo um  
composto possuindo um elemento de terra rara da série dos  
lantanídeos, com um composto específico exibindo interação  
com negro de fumo e possuindo uma grande fração da  
extremidade da cadeia modificada e um grande conteúdo de  
15 ligação cis-1,4, e exibindo excelente propriedade de baixo  
acúmulo de calor e resistência à ruptura e a um pneu usando  
a composição de borracha em um costado.

### **Histórico da técnica**

Recentemente, uma diminuição extremamente maior no  
20 consumo de combustíveis está sendo requerida pelos  
automóveis com relação à regulação global para descarga de  
dióxido de carbono, com base na necessidade social  
crescente em economia de energia e no interesse crescente  
pelos problemas ambientais. Para satisfazer a necessidade,  
25 a diminuição na resistência do rolamento é necessária com  
relação ao desempenho de um pneu. A composição de borracha  
para um costado precisa exibir, não apenas resistência  
aperfeiçoada à ruptura porém, também, uma propriedade de  
baixo acúmulo de calor aperfeiçoada.

30 O polibutadieno possuindo um grande teor de  
ligação cis-1,4 obtido pela polimerização usando um  
composto possuindo um elemento de terra rara da série dos

lantanídeos é, em geral, um polímero linear possuindo um pequeno teor de estrutura ramificada e exibindo resistência muito melhor à ruptura, propriedade de baixo acúmulo de calor e resistência à fadiga, que aquelas de polibutadieno convencional possuindo um grande teor de ligação cis-1,4 obtida pela polimerização usando um catalisador contendo cobalto, níquel ou titânio como o componente principal, e o uso do polibutadieno acima para o componente de borracha na composição de borracha para um costado tem sido estudado.

10           Para obter uma composição de borracha exibindo uma propriedade de baixo acúmulo de calor, várias tecnologias para dispersão aperfeiçoada das cargas usadas para a composição de borracha vêm sendo desenvolvidas. Entre as tecnologias, o processo onde as extremidades de cadeia  
15   ativa de um polímero à base de dieno, obtido por polimerização aniônica usando um composto organolítico é modificado com um grupo funcional exibindo interação com a carga, é mais amplamente conduzido.

          Como o processo acima, por exemplo, são revelados  
20   um processo onde o negro de fumo é usado como a carga e a extremidade de cadeia ativa do polímero é modificada com um composto de estanho (por exemplo, vide Referência de Patente 1) e um processo onde o negro de fumo é usado como uma carga e grupo amino é introduzido na extremidade de  
25   cadeia ativa (por exemplo, vide Referência de Patente 2).

          Por outro lado, sabe-se que um polímero existente é formado também pela polimerização por coordenação usando um catalisador contendo um composto possuindo um elemento de terra rara da série dos lantanídeos. A modificação da  
30   extremidade de cadeia ativa viva do polímero obtido com um agente de acoplamento específico ou modificador foi examinada (por exemplo, vide Referências de Patente 3 a 6).

Contudo, para se obter a diminuição do consumo de combustível ao grau necessário para o mercado, são desejados aperfeiçoamentos adicionados no processo para modificação da extremidade de cadeia ativa da molécula de polibutadieno possuindo um grande teor de ligação cis-1,4, o que é obtido por polimerização usando um catalisador contendo um composto possuindo um elemento de terra rara da série dos lantanídeos, com um grupo funcional.

Referência de Patente 1 - Publicação do Pedido de Patente Japonês número Heisei 5(1993)-87530.

Referência de Patente 2 - Pedido de Patente Japonês Aberto ao Público número Showa 62(1987)-207342.

Referência de Patente 3 - Pedido de Patente Japonês Aberto ao Público número Showa 62(1988)-178102.

Referência de Patente 4 - Pedido de Patente Japonês Aberto ao Público número Heisei 5(1993)-59103.

Referência de Patente 5 - Pedido de Patente Japonês Aberto ao Público número Showa 63(1988)-297403.

Referência de Patente 6 - Fanfleto do Pedido de Patente Internacional Aberto ao Público número WO 95/04090.

#### **Revelação da Invenção**

Sob as circunstâncias acima, a presente invenção tem o objetivo de prover uma composição de borracha exibindo excelente propriedade de baixo acúmulo de calor e resistência à ruptura e um pneu usando a composição de borracha para um costado.

Como resultado de estudos intensos dos presentes inventores para alcançar o objetivo acima, foi verificado que uma composição de borracha compreendendo uma borracha de polibutadieno modificado, que foi obtida por modificação de um polímero possuindo extremidades de cadeia ativa obtido por polimerização de 1,3-butadieno em um solvente

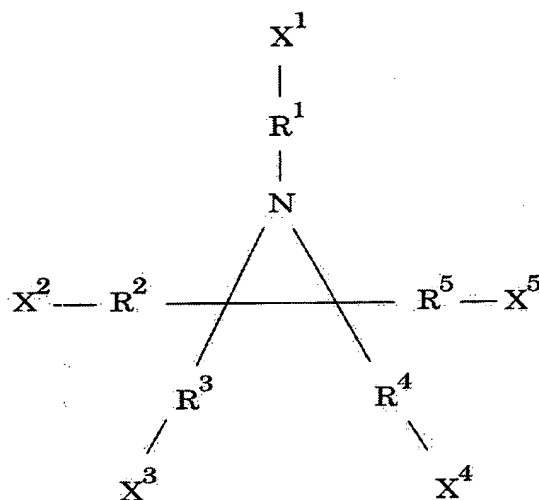
orgânico com um composto específico, tinha uma fração específica ou maior de extremidade de cadeia modificada e um teor específico ou maior de ligação cis-1,4 e exibiu excelente interação com negro de fumo e cargas inorgânicas, o que forneceu um pneu possuindo excelente propriedade de baixo acúmulo de calor e resistência à fratura. A presente invenção foi completada com base no conhecimento.

A presente invenção apresenta:

1. Uma composição de borracha compreendendo um componente de borracha, que compreende 20 a 80 partes em massa de uma borracha de polibutadieno modificado possuindo um teor de ligação cis-1,4 de 92% ou maior, um teor de ligação de vinila de 1,5% ou menor e uma fração de extremidade de cadeia modificada de 20% ou maior e 80 a 20 partes em massa de borracha natural e/ou pelo menos uma outra borracha sintética à base de dieno, e 10 a 70 partes em massa de negro de fumo possuindo uma área superficial específica por adsorção de nitrogênio de 20 a 100 m<sup>2</sup>/g por 100 partes em massa do componente de borracha;

2. Uma composição de borracha descrita acima em 1, em que o polibutadieno modificado é obtido mediante a modificação de um polímero possuindo extremidades de cadeia ativa, que é obtido por polimerização de 1,3-butadieno em um solvente orgânico usando um catalisador que compreende um composto que possui um elemento de terra rara da série dos lantanídeos, com um modificador que possui átomo de nitrogênio, átomo de oxigênio e/ou átomo de enxofre;

3. Uma composição de borracha descrita acima em 2, em que o modificador é pelo menos um composto selecionado a partir dos compostos do Componente (a) representados pela fórmula geral (I):



... (I)

em que  $X^1$  a  $X^5$  individualmente representam um grupo funcional monovalente que possui átomo de hidrogênio ou pelo menos um átomo ou grupo selecionado a partir dos

5 átomos de halogênio, grupo carbonila, grupo tiocarbonila, grupo isocianato, grupo tioisocianato, grupo epóxi, grupo tioepóxi, grupo silila halogenado, grupo hidrocarbiloxisilila e grupo sulfonilóxi e não possui qualquer próton ativo e sais de ônio, átomos e grupos

10 representados por  $X^1$  a  $X^5$  podendo ser os mesmos ou diferentes um do outro, e pelo menos um dentre  $X^1$  a  $X^5$  não representa átomo de hidrogênio;  $R^1$  a  $R^5$  individualmente independentemente apresentando uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto divalente possuindo 1 a 18 átomos de

15 carbono; e uma variedade de anéis aziridina podem ser ligados por meio de qualquer um dos grupos representados por  $X^1$  a  $X^5$  e  $R^1$  a  $R^5$ ;

4. Uma composição de borracha descrita acima em 3, em que o composto do Componente (a) é um composto

20 representado pela fórmula geral (I), no qual  $X^1$  não apresenta átomo de hidrogênio quando  $R^1$  apresenta uma

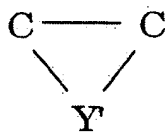
ligação simples, e  $R^1$  não apresenta uma ligação simples quando  $X^1$  apresenta átomo de hidrogênio;

5. Uma composição de borracha descrita acima em 2, em que o modificador é pelo menos um composto selecionado dos compostos seguintes dos Componentes (b) a (h):

Componente (b): um composto organometálico halogenado, um composto metálico halogenado ou um composto organometálico representado por uma das fórmulas:  $R^6_n M' Z_{x-n}$ ,  $R^7_n M' (-R^8 - COOR^9)_{x-n}$  e  $R^7_n M' (-R^8 - COR^9)_{x-n}$ , em que  $R^6$  a  $R^8$  individualmente representam um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono e pode representar os mesmos grupos ou grupos diferentes,  $R^9$  representa um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono que pode ter grupo carbonila ou grupo éster em uma cadeia lateral,  $M'$  representa átomo de estanho, átomo de silício, átomo de germânio ou átomo de fósforo,  $Z$  representa um átomo de halogênio,  $x$  representa a valência do átomo representado por  $M'$  e  $n$  representa um inteiro de 0 a  $(x-1)$ ;

Componente (c): um composto heterocumuleno possuindo ligação  $Y=C=Y'$  em uma molécula, em que  $Y$  representa átomo de carbono, átomo de oxigênio, átomo de nitrogênio ou átomo de enxofre e  $Y'$  representa átomo de oxigênio, átomo de nitrogênio ou átomo de enxofre;

Componente (d): um composto heterocíclico com três membros representado pela fórmula geral (II):

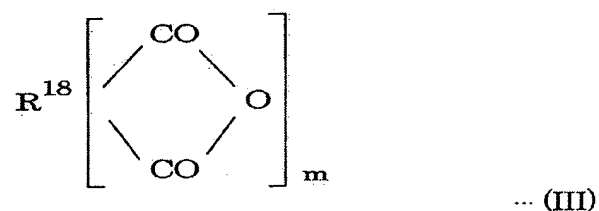


.. (II)

onde  $Y'$  representa  $-O-$ ,  $-NH-$  ou  $-S-$ ;

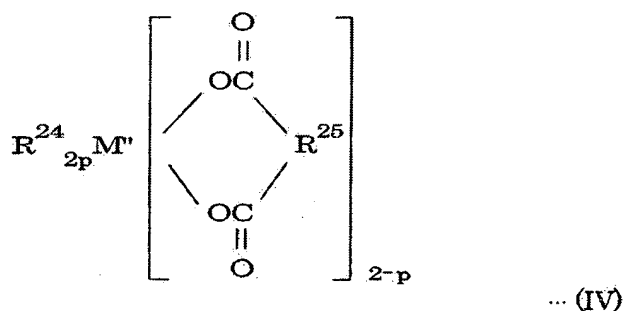
Componente (e): um composto isociano halogenado;

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



em que  $R^{10}$  a  $R^{18}$  representam individualmente um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 50 átomos de carbono e pode representar os mesmos grupos ou grupos diferentes, Z representa um átomo de halogênio e m representa um inteiro  
 10 de 1 a 5;

Componente (g): um sal de metal de um ácido carboxílico representado por qualquer uma das fórmulas:  $R^{19}_k M'' (OCOR^{20})_{4-k}$ ,  $R^{21}_k M'' (OCO-R^{22}-COOR^{23})_{4-k}$  e fórmula geral (IV):



15 em que  $R^{19}$  a  $R^{25}$  representam independentemente um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono e pode representar os mesmos grupos ou grupos diferentes,  $M''$  representa átomo de estanho, átomo de silício ou átomo de germânio, k representa um inteiro de 0 a 3, e p representa  
 20 0 ou 1; e

Componente (h): uma aminocetona N-substituída, uma aminotiocetona N-substituída, um aminoaldeído N-substituído, um aminotioaldeído N-substituído ou um composto possuindo ligação  $-C-(=Y^1)-N<$  em uma molécula,  $Y^1$  representando átomo de oxigênio ou átomo de enxofre.

6. Uma composição de borracha descrita acima em qualquer um de 2 a 5, em que o polímero possuindo extremidades de cadeia ativa é obtido por polimerização de 1,3-butadieno usando um sistema de catalisador compreendendo:

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

Componente (B): um composto de organoalumínio representado por  $AlR^{26}R^{27}R^{28}$ , em que  $R^{26}$  e  $R^{27}$  representam individualmente átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 10 átomos de carbono e pode representar um mesmo átomo ou grupo ou átomo e grupos diferentes e  $R^{28}$  representa um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 10 átomos de carbono, que pode ser o mesmo ou diferente dos grupos representados por  $R^{26}$  e  $R^{27}$ ; e

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

7. Uma composição de borracha descrita acima em 6, em que o composto possuindo um elemento de terra rara de uma série de lantanídeos do Componente (A) é um sal de neodímio solúvel em um solvente de hidrocarboneto;

8. Uma composição de borracha descrita acima em 7, em que o composto possuindo um elemento de terra rara de

uma série de lantanídeos do Componente (A) é um sal de neodímio com um ácido carboxílico ramificado ou um produto de reação do sal com uma base de Lewis;

5 9. Uma composição de borracha descrita acima em qualquer um de 6 a 8, em que o sistema de catalisador compreende, adicionalmente, um aluminoxano como Componente (D);

10 10. Uma composição de borracha descrita acima em 9, em que o sistema de catalisador é preparado preliminarmente na presença do Componente (A), Componente (B), Componente (C), Componente (D) e 1,3-butadieno;

15 11. Uma composição de borracha descrita acima em qualquer um de 1 a 10, em que o polibutadieno modificado possui uma razão de peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ) para peso molecular médio numérico ( $M_n$ ),  $(M_w)/(M_n)$  de 1,6 a 3,5;

12. Uma composição de borracha descrita acima em qualquer um de 1 a 11, em que a borracha de polibutadieno modificado possui um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) de 100.000 a 500.000;

20 13. Uma composição de borracha descrita acima em 12, em que a borracha de polibutadieno modificado possui um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) de 150.000 a 300.000;

25 14. Uma composição de borracha descrita acima em qualquer um de 1 a 13, que pode ser reticulada com enxofre; e

15. Um pneu que utiliza uma composição de borracha descrita em qualquer um de 1 a 14 para um costado.

30 De acordo com a presente invenção, a composição de borracha exibindo excelente propriedade de baixo acúmulo ao calor e resistência a fratura e o pneu usando a composição de borracha para um costado podem ser fornecidos.

### Breve Descrição dos Desenhos

A Figura 1 mostra um diagrama exibindo a curva de calibração para cálculo da fração da extremidade de cadeia modificada em uma modalidade da presente invenção.

#### 5                   Modalidade Mais Preferida para Realizar a Invenção

A borracha de polibutadieno modificado usada na composição de borracha da presente invenção é obtida, preferivelmente, por modificação de um polímero possuindo  
10 extremidades de cadeia ativa, que é obtido por polimerização de 1,3-butadieno em um solvente orgânico usando um catalisador que compreende um composto possuindo um elemento de terra rara da série dos lantanídeos, com um modificador, e sendo necessário que a borracha de  
15 polibutadieno modificado tenha um teor de ligação de cis-1,4 de 92% ou maior, um teor de ligação de vinila de 1,5% ou menor e uma fração de extremidade de cadeia modificada de 20% ou maior. Quando o teor da ligação cis-1,4 for menor que a 92% ou o teor da ligação de vinila exceder 1,5%, a  
20 resistência à ruptura e a resistência ao crescimento de corte da borracha de polibutadieno modificado diminuem marcadamente. Quando a fração da extremidade de cadeia modificada for menor que 20%, o objetivo de aperfeiçoar a propriedade de baixo acúmulo de calor e resistência à  
25 ruptura não é satisfeito.

A fração da extremidade de cadeia modificada da borracha de polibutadieno modificado usada na composição de borracha da presente invenção é a fração da quantidade por mol do grupo introduzido para a modificação, com base na  
30 quantidade em mol do polímero. A fração da extremidade de cadeia modificada é de 20% ou maior, preferivelmente de 40% ou maior, mais preferivelmente de 60% ou maior, ainda mais

preferivelmente de 80% ou maior e mais preferivelmente de 95% ou maior. O teor da ligação cis-1,4 na borracha de polibutadieno modificado é de 92% ou maior, preferivelmente 94% ou maior, mais preferivelmente, 97% ou maior e, mais  
5 preferivelmente 98% ou maior. Conforme descrito acima, a composição de borracha e o pneu exibem excelente propriedade de acúmulo de calor e resistência à ruptura que podem ser obtidas mediante o uso da borracha de polibutadieno modificado possuindo o maior teor de ligação  
10 cis-1,4 e a maior fração de extremidade de cadeia modificada.

A fração da extremidade de cadeia modificada será descrita especificamente a seguir com referência à Figura 1.

15 Na Figura 1, o eixo vertical mostra o valor de UV/RI obtido por medição de acordo com a cromatografia de permeação em gel (GPC). UV significa o valor da área de pico obtido da absorbância de UV cedida ao modificador que reagiu com o polímero. RI significa o valor da área de pico  
20 obtido do índice de refração diferencial (RI) do polímero propriamente.

O eixo horizontal mostra o valor de  $(1/M_n) \times 10^3$ , em que  $M_n$  significa o peso molecular absoluto (o peso molecular médio numérico). Na Figura 1, CisBR baixo  
25 significa borracha de polibutadieno obtida de acordo com a polimerização aniônica usando um catalisador à base de Li e modificado com um modificador que é 4,4'-bis(dietilaminobenzofenona) (referido como DEAB, doravante). Três pontos são mostrados em valores diferentes  
30 de UV/RI correspondendo aos valores diferentes do peso molecular médio numérico. Os três pontos podem ser colocados aproximadamente em uma linha reta. Uma vez que a

modificação de 100% pode ser obtida no caso da polimerização aniônica, o valor de UV/RI para CisBR baixo corresponde à modificação de 100%. O valor de UV/RI para CisBr baixo é representado por A que é definido pela  
 5 equação que se segue:

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

Por outro lado, para CisBr alto, que significa que a borracha de polibutadieno da presente invenção obtida de acordo com a polimerização por coordenação usando um  
 10 catalisador compreendendo um composto possuindo um elemento de terra rara da série dos lantanídeos (Nd) e modificado com DEAB, são mostrados cinco pontos com valores diferentes de UV/RI correspondendo ao valor diferente do peso molecular médio numérico. Os cinco pontos podem ser  
 15 colocados aproximadamente em uma linha reta similarmente ao caso do CisBr baixo. No caso da polimerização por coordenação, uma porção da extremidade viva é desativada durante a polimerização, e é difícil que 100% da modificação seja obtida. O valor de UV/RI é representado  
 20 por B que é definido pela equação que se segue:

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

Usando A e B definidos acima, a fração da extremidade de cadeia modificada na presente invenção é definida como se segue:

$$\text{Fração da extremidade de cadeia modificada} = B/A \times 100(\%)$$

A fração da extremidade de cadeia modificada na presente invenção é calculada a partir dos valores de A e B obtidos mediante o uso de CisBR baixo e CisBR alto, respectivamente, possuindo o mesmo peso molecular absoluto  
 30 (o peso molecular médio numérico).

A fração da extremidade de cadeia modificada de um polímero sem modificação que é obtida pela reação com isopropanol é ajustada em 0. O valor de UV/RI obtido por subtração do valor da linha sem modificação mostrada na Figura 1 é usado como o valor verdadeiro.

Os valores de A e B são mostrados na Figura 1.

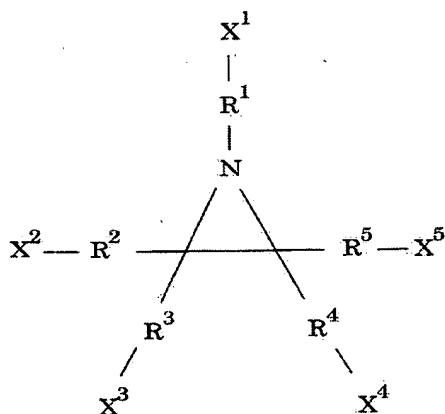
As três linhas retas mostradas na Figura 1 podem ser usadas como as linhas de calibração. Por exemplo, a fração da extremidade de cadeia modificada na presente invenção pode ser calculada quando o peso molecular absoluto Mn (o peso molecular médio numérico) de CisBR alto for conhecido.

É mostrado na Figura 1 que, conforme o peso molecular absoluto Mn (o peso molecular médio numérico) aumenta, a fração da extremidade de cadeia modificada diminui e a alteração com um modificador se torna mais difícil.

Quando um modificador diferente é usado, é necessário que as linhas de calibração específicas para o modificador usado sejam obtidas.

Os compostos dos Componentes (a) a (h) usados como os modificadores na presente invenção serão descritos a seguir.

Na presente invenção, o Componente (a) que é colocado em reação com a extremidade de cadeia ativa do polímero é um modificador possuindo uma estrutura representada pela fórmula geral (I):



... (I)

Na fórmula geral (I) acima,  $X^1$  a  $X^5$  independentemente representam um grupo funcional monovalente que possui átomo de hidrogênio ou pelo menos um  
5 átomo ou grupo selecionado a partir dos átomos de halogênio, grupo carbonila, grupo tiocarbonila, grupo isocianato, grupo tioisocianato, grupo epóxi, grupo tioepóxi, grupo silila halogenado, grupo hidrocarbilo-silila e grupo sulfonilo e não possui  
10 qualquer próton ativo e sais de ônio, átomos e grupos representados por  $X^1$  a  $X^5$  podendo ser os mesmos ou diferentes um do outro e pelo menos um dentre  $X^1$  a  $X^5$  não representa átomo de hidrogênio.

$R^1$  a  $R^5$  individualmente representa  
15 independentemente uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto divalente possuindo 1 a 18 átomos de carbono. Exemplos de grupo hidrocarboneto divalente incluem grupos alquilenos possuindo 1 a 18 átomos de carbono, grupos alquilenos possuindo 2 a 18 átomos de carbono, grupos  
20 arilenos possuindo 6 a 18 átomos de carbono e grupos aralquilenos possuindo 7 a 18 átomos de carbono. Entre esses grupos, os grupos alquilenos possuindo 1 a 18 átomos de carbono são preferíveis e grupos alquilenos possuindo 1 a 10 átomos de carbono são os mais preferidos. O grupo alquilenos  
25 pode ser qualquer um dos grupos linear, ramificado e cíclico. É preferível que o grupo alquilenos seja um grupo alquilenos linear. Exemplos de grupo alquilenos linear incluem grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo  
30 hexametileno, grupo octametileno e grupo decametileno.

Vários anéis de aziridina podem ser ligados através de qualquer um dos grupos representados por  $X^1$  a  $X^5$  e  $R^1$  a  $R^5$ .

É preferível que o composto do componente (a) seja um composto representado pela fórmula geral (I) onde  $X^1$  não representa átomo de hidrogênio quando  $R^1$  representa uma ligação simples e  $R^1$  não representa uma ligação simples quanto  $X^1$  representa átomo de hidrogênio.

Exemplos de modificadores representados pela fórmula geral (I) incluem 1-acetilaziridina, 1-propionilaziridina, 1-butilaziridina, 1-isobutilaziridina, 1-valerilaziridina, 1-isovalerilaziridina, 1-pivaloilaziridina, 1-acetil-2-metilaziridina, 2-metil-1-propionilaziridina, 1-butil-2-metilaziridina, 2-metil-1-isobutilaziridina, 2-metil-1-valerilaziridina, 1-isovaleril-2-metilaziridina, 2-metil-1-pivaloilaziridina, 3-(1-aziridinil)propionato de etila, 3-(1-aziridinil)propionato de propila, 3-(1-aziridinil)propionato de butila, bis[3-(1-aziridinil)propionato] de etileno glicol, tris[3-(1-aziridinil)propionato] de trimetilpropano, 3-(2-metil-1-aziridinil)propionato de etila, 3-(2-metil-1-aziridinil)propionato de propila, 3-(2-metil-1-aziridinil)propionato de butila, bis[3-(2-metil-1-aziridinil)propionato] de etileno glicol, tris[3-(2-metil-1-aziridinil)propionato] de trimetilpropano, bis[3-(1-aziridinil)propionato] de neopentil glicol, bis[3-(2-metil-1-aziridinil)propionato] de neopentil glicol, di(1-aziridinilcarbonil)-metano, 1,2-di(1-aziridinilcarbonil)etano, 1,3-di(1-aziridinilcarbonil)propano, 1,4-di(1-aziridinilcarbonil)butano, 1,5-di(1-aziridinilcarbonil)pentano, di(2-metil-1-

aziridinilcarbonil)metano, 1,2-di(2-metil-1-  
 aziridinilcarbonil)etano, 1,3-di(2-metil-1-  
 aziridinilcarbonil)propano e 1,4-di(2-metil-1-  
 aziridinilcarbonil)butano. Contudo, o modificador  
 5 representado pela fórmula geral (I) não está limitado aos  
 compostos descritos acima como o exemplo.

Na presente invenção, o componente (b) que é  
 colocado em reação com a extremidade de cadeia ativa do  
 polímero é um modificador que é um composto organometálico  
 10 halogenado ou um composto de metal halogenado representado  
 pela fórmula geral (V):



Na fórmula acima,  $R^6$  representa um grupo  
 hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono,  $M'$   
 15 representa um átomo de estanho, átomo de silício, átomo de  
 germânio ou átomo de fósforo,  $Z$  representa um átomo de  
 halogênio,  $x$  representa a valência do átomo representado  
 por  $M'$  e  $n$  representa um inteiro de 0 a  $(x-1)$ .

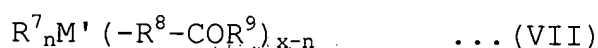
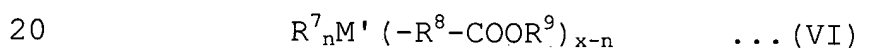
Quando  $M'$  representa átomo de estanho na fórmula  
 20 geral (V) acima, os exemplos de Componente (b) incluem  
 cloreto de trifenilestanho, cloreto de tributilestanho,  
 cloreto de triisopropilestanho, cloreto de trihexilestanho,  
 cloreto de trioctilestanho, dicloreto de difenilestanho,  
 dicloreto de dibutilestanho, dicloreto de dihexilestanho,  
 25 dicloreto de dioctilestanho, tricloreto de fenilestanho,  
 tricloreto de butilestanho, tricloreto de octilestanho e  
 tetracloreto de estanho.

Quando  $M'$  representa átomo de silício na fórmula  
 geral (V) acima, exemplos de componente (b) incluem  
 30 trifenilclorossilano, trihexilclorossilano,  
 trioctilclorossilano, tributilclorossilano,  
 trimetilclorossilano, difenildiclorossilano,

dihexildiclorossilano, dioctildiclorossilano,  
 dibutildiclorossilano, dimetildiclorossilano,  
 metildiclorossilano, fenilclorossilano,  
 hexiltriclorossilano, octiltriclorossilano,  
 5 butiltriclorossilano, metiltriclorossilano e tetracloreto  
 de silício.

Quando M' representa átomo de germânio na fórmula  
 geral (V) acima, exemplos de componente (b) incluem cloreto  
 de trifenilgermânio, dicloreto de dibutilgermânio,  
 10 dicloreto de difenilgermânio, tricloreto de butilgermânio e  
 tetracloreto de germânio. Quando M' representa átomo de  
 fósforo na fórmula geral (V) acima, exemplos de componente  
 (b) incluem tricloreto de fósforo.

Na presente invenção, como componente (b),  
 15 compostos organometálicos possuindo grupos éster  
 representados pela seguinte fórmula geral (VI) na molécula  
 e compostos organometálicos possuindo grupo carbonila  
 representados pela fórmula geral que se seguem (VII) na  
 molécula podem ser usados como o modificador.



Nas fórmulas gerais acima,  $R^7$  a  $R^8$  representam  
 individualmente um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20  
 átomos de carbono e podem representar os mesmos grupos ou  
 grupos diferentes,  $R^9$  representa um grupo hidrocarboneto  
 25 possuindo 1 a 20 átomos de carbono que pode ter grupo  
 carbonila ou grupo éster em uma cadeia lateral, M'  
 representa átomo de estanho, átomo de silício, átomo de  
 germânio ou átomo de fósforo, x representa a valência do  
 30 átomo representado por M', e n representa um inteiro de 0 a  
 (x-1).

Vários Componentes (b) podem ser usados em combinação com quaisquer quantidades relativas desejadas.

Na presente invenção, o composto heterocumuleno do Componente (c) que é colocado em reação com a  
5 extremidade de cadeia ativa do polímero é um modificador possuindo uma estrutura representada pela fórmula geral (VIII):



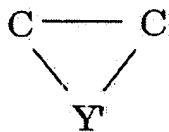
Na fórmula geral acima, Y representa átomo de  
10 carbono, átomo de oxigênio, átomo de nitrogênio ou átomo de enxofre e Y' representa átomo de oxigênio, átomo de nitrogênio ou átomo de enxofre.

O componente (c) é um composto ceteno quando Y representa átomo de carbono e Y' representa átomo de  
15 oxigênio; um composto tioceteno quando Y representa átomo de carbono e Y' representa átomo de enxofre; um composto isocianato quando Y representa átomo de nitrogênio e Y' representa átomo de oxigênio; um composto tioisocianato quando Y representa átomo de nitrogênio e Y' representa  
20 átomo de enxofre; um composto carbodiimida quando Y e Y' ambos representam átomo de nitrogênio; dióxido de carbono, quando Y e Y' ambos representam átomo de oxigênio; sulfeto de carbonila quando Y representa átomo de oxigênio e Y' representa átomo de enxofre; e dissulfeto de carbono quando  
25 Y e Y' ambos representam átomo de enxofre. Contudo, o composto (c) não está limitado às combinações descritas acima.

Entre os compostos acima, os exemplos de compostos ceteno incluem etil ceteno, butil ceteno, fenil  
30 ceteno e toluil ceteno. Exemplos de compostos tioceteno incluem etileno tioceteno, buti tioceteno, fenil tioceteno e toluil tioceteno. Exemplos de compostos isocianato

incluem isocianato de fenila, diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de 2,6-tolileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianatos de difenilmetano do tipo polimérico e diisocianato hexametileno. Exemplos de  
 5 composto tioisocianato incluem tioisocianato de fenila, ditioisocianato de 2,4-tolileno e ditioisocianato de hexametileno. Exemplos de composto carbodiimida incluem N,N'-difenilcarbodiimida e N,N'-dietilcarbodiimida.

Na presente invenção, o composto heterocíclico de  
 10 três membros do Componente (d) que é colocado em reação com a extremidade de cadeia ativa do polímero é um modificador possuindo uma estrutura representada pela fórmula geral (II):



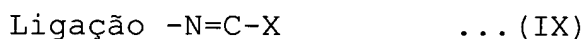
(II)

em que Y' representa -O-, -NH- ou -S-.

15 O componente (d) é, por exemplo, um composto epóxi quando Y' representa átomo de oxigênio; um derivado de etilenoimina quando Y' representa átomo de nitrogênio; e um composto tiirano quando Y' representa átomo de enxofre. Exemplos de composto epóxi incluem óxido de etileno, óxido  
 20 de propileno, óxido de cicloexeno, óxido de estireno, óleo de soja epoxidado e borracha natural epoxidada. Exemplos de derivado de etilenoimina incluem etilenoimina, propilenoimina, N-feniletilenoimina e N-(β-cianoetil)etilenoimina. Exemplos de composto tiirano  
 25 incluem tiirano, metiltiirano e feniltiirano.

Na presente invenção, o composto isociano halogenado do Componente (e) que é colocado na reação com a extremidade de cadeia ativa do polímero é um modificador

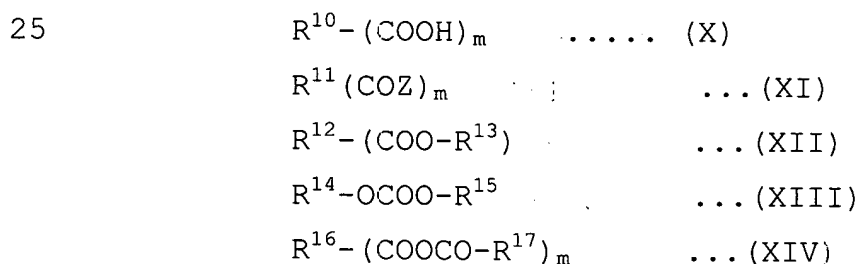
possuindo uma estrutura representada pela fórmula geral (IX):

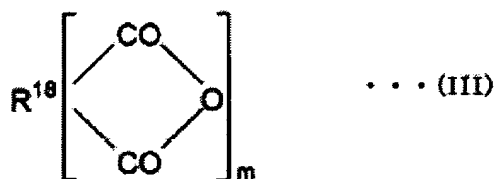


Em que X representa um átomo de halogênio.

5           Exemplos de composto isociano halogenado do componente (e) incluem 2-amino-6-cloropiridina, 2,5-dibromopiridina, 4-cloro-2-fenil-quinazolina, 2,4,5-tribromoimidazol, 3,6-dicloro-4-metilpiridazina, 3,4,5-tricloropiridazina, 4-amino-6-cloro-2-mercaptopirimidina, 10 2-amino-4-cloro-6-metilpirimidina, 2-amino-4,6-dicloropirimidina, 6-cloro-2,4-dimetoxipirimidina, 2-cloropirimidina, 2,4-dicloro-6-metilpirimidina, 4,6-dicloro-2-(metiltio)pirimidina, 2,4,5,6-tetracloropirimidina, 2,4,6-tricloropirimidina, 2-amino-6- 15 cloro-pirazina, 2,6-dicloropirazina, 2,4-bis(metiltio)-6-cloro-1,3,5-triazina, 2,4,6-tricloro-1,3,5-triazina, 2-bromo-5-nitrotiazol, 2-clorobenzotiazol e 2-clorobenzoxazol.

Na presente invenção, o ácido carboxílico, o 20 haleto de ácido, o composto de éster, o composto de éster de ácido carbônico e o anidrido ácido do componente (f) que são colocados em reação com a extremidade de cadeia ativa do polímero são modificadores possuindo as estruturas representadas pelas fórmulas gerais (X) a (XIV) e (III):





em que  $R^{10}$  a  $R^{18}$  individualmente representam um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 50 átomos de carbono e podem representar os mesmos grupos ou grupos diferentes, Z  
 5 representa um átomo de halogênio e m representa um inteiro de 1 a 5.

Entre o Componente (f), exemplos de ácido carboxílico representados pela fórmula geral (X) incluem ácido acético, ácido esteárico, ácido adípico, ácido  
 10 maléico, ácido benzóico, ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido ftálico, ácido isoftálico, ácido tereftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico, ácido melítico e produtos de hidrólise parcial ou completa dos compostos de éster de ácido polimetacrílico e compostos de ácido poliacrílico.

15 Exemplos de haleto de ácido representados pela fórmula geral (XI) incluem cloreto de acetila, cloreto de propionila, cloreto de butiroila, cloreto de isobutiroila, cloreto de octanoila, cloreto de acrilóila, cloreto de benzoila, cloreto de estearoila, cloreto de ftaloila,  
 20 cloreto de ácido maléico, cloreto de ácido oxafosfórico, iodeto de acetila, iodeto de benzoila, fluoreto de acetila e fluoreto de benzoila.

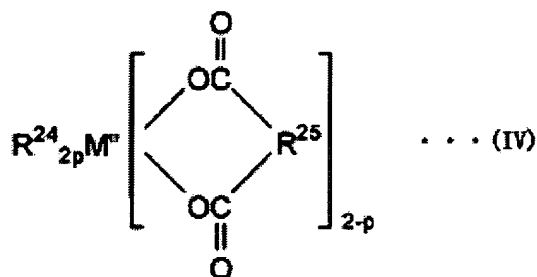
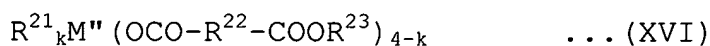
Exemplos de composto de éster representado pela fórmula geral (XII) incluem acetato de etila, estearato de  
 25 etila, adipato de dietila, malato de dietila, benzoato de metila, acrilato de etila, metacrilato de etila, ftalato de dietila, tereftalato de dimetila, trimelitato de tributila, piromelitato de tetraoctila, melitato de hexaetila, acetato de fenila, metacrilato de polimetila, acrilato de polietila

e acrilato de poliisobutila. Exemplos de composto de éster de ácido carbônico representados pela fórmula geral (XIII) incluem carbonato de dimetila, carbonato de dietila, carbonato de dipropila, carbonato de dihexila e carbonato de difenila. Exemplos de anidrido de ácido incluem anidridos de ácido entre as moléculas dos ácidos representadas pela fórmula geral (XIV), tais como, anidrido acético, anidrido propiônico, anidrido isobutírico, anidrido isovalérico, anidrido heptanóico, anidrido benzóico e anidrido cinâmico; e anidridos de ácidos dentro da molécula de um ácido representados pela fórmula geral (III), tais como, anidrido succínico, anidrido metilsuccínico, anidrido maléico, anidrido glutárico, anidrido citracônico, anidrido ftálico e copolímeros de estireno e anidrido maléico.

Os compostos do Componente (f) podem ser um agente de acoplamento possuindo um grupo polar não protônico, tal como, grupo éter e grupo amino terciário na molécula à medida que o objetivo da presente invenção não seja afetado de modo adverso. O componente (f) pode ser usado simplesmente ou como uma mistura de dois ou mais. O componente (f) pode compreender compostos possuindo grupo álcool livre ou grupo fenol como impurezas. O Componente (f) pode ser usado como uma mistura compreendendo o composto acima de modo simples ou em combinação com dois ou mais.

Na presente invenção, o sal de metal de um ácido carboxílico do Componente (g) que é colocado em reação com a extremidade de cadeia ativa do polímero é um modificador possuindo uma estrutura representada por uma das fórmulas gerais (XV), (XVI) e (IV):





em que  $R^{19}$  a  $R^{25}$  individualmente representam um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono e podem  
 5 representar os mesmos grupos ou grupos diferentes,  $M''$  representa átomo de estanho, átomo de silício ou átomo de germânio,  $k$  representa um inteiro de 0 a 3, e  $p$  representa 0 ou 1.

Exemplos de compostos representados pela fórmula  
 10 geral (V) entre os compostos de Componente (g) incluem laurato de trifenilestanho, 2-etilhexanoato de trifenilestanho, naftenato de trifenilestanho, acetato de trifenilestanho, acrilato de trifenilestanho, laurato de tri-n-butilestanho, 2-etilhexanoato de tri-n-butilestanho,  
 15 naftenato de tri-n-butilestanho, acetato de tri-n-butilestanho, acrilato de tri-n-butilestanho, laurato de tri-t-butilestanho, 2-etilhexanoato de tri-t-butilestanho, naftenato de tri-t-butilestanho, acetato de tri-t-butilestanho, acrilato de tri-t-butilestanho, laurato de  
 20 triisobutilestanho, 2-etilhexanoato de triisobutilestanho, naftenato de triisobutilestanho, acetato de triisobutilestanho, acrilato de triisobutilestanho, laurato de triisopropilestanho, 2-etilhexanoato de triisopropilestanho, naftenato de triisopropilestanho,  
 25 acetato de triisopropilestanho, acrilato de triisopropilestanho, laurato de trihexilestanho, 2-etilhexanoato de trihexilestanho, acetato de trihexilestanho, acrilato de trihexilestanho, laurato de

trioctilestanho, 2-etilhexanoato de trioctilestanho,  
 naftenato de trioctilestanho, acetato de trioctilestanho,  
 acrilato de trioctilestanho, laurato de tri-2-  
 etilhexilestanho, 2-etilhexanoato de tri-2-  
 5 etilhexilestanho, naftenato de tri-2-etilhexilestanho,  
 acetato de tri-2-etilhexilestanho, acrilato de tri-2-  
 etilhexilestanho, laurato de triestearilestanho, 2-  
 etilhexanoato de triestearilestanho, naftenato de  
 triestearilestanho, acetato de triestearilestanho, acrilato  
 10 de triestearilestanho, laurato de tribenzilestanho, 2-  
 etilhexanoato de tribenzilestanho, naftenato de  
 tribenzilestanho, acetato de tribenzilestanho, acrilato de  
 tribenzilestanho, dilaurato de difenilestanho, di-2-  
 etilhexanoato de difenilestanho, diestearato de  
 15 difenilestanho, dinaftenato de difenilestanho, diacetato de  
 difenilestanho, diacrilato de difenilestanho, dilaurato de  
 di-n-butilestanho, di-2-etilhexanoato de di-n-butilestanho,  
 diestearato de di-n-butilestanho, dinaftenato de di-n-  
 butilestanho, diacetato de di-n-butilestanho, diacrilato de  
 20 di-n-butilestanho, dilaurato de di-t-butilestanho, di-2-  
 etilhexanoato de di-t-butilestanho, distearato de di-t-  
 butilestanho, dinaftenato de di-t-butilestanho, diacetato  
 de di-t-butilestanho, diacrilato de di-t-butilestanho,  
 dilaurato de diisobutilestanho, di-2-etilhexanoato de  
 25 diisobutilestanho, distearato de diisobutilestanho,  
 dinaftenato de diisobutilestanho, diacetato de  
 diisobutilestanho, diacrilato de diisobutilestanho,  
 dilaurato de diisopropilestanho, 2-etilhexanoato de  
 diisopropilestanho, distearato de diisopropilestanho,  
 30 dinaftenato de diisopropilestanho, diacetato de  
 diisopropilestanho, diacrilato de diisopropilestanho,  
 dilaurato de dihexilestanho, di-2-etilhexanoato de

dihexilestanho, distearato de dihexilestanho, dinaftenato  
de dihexilestanho, diacetato de dihexilestanho, diacrilato  
de dihexilestanho, dilaurato de di-2-etilhexilestanho, 2-  
etilhexanoato de di-2-etilhexilestanho, distearato de di-2-  
5 etilhexilestanho, dinaftenato de di-2-etilhexilestanho,  
diacetato de di-2-etilhexilestanho, diacrilato de di-2-  
etilhexilestanho, dilaurato de dioctilestanho, di-2-  
etilhexanoato de dioctilestanho, diestearato de  
dioctilestanho, dinaftenato de dioctilestanho, diacetato de  
10 dioctilestanho, diacrilato de dioctilestanho, dilaurato de  
diestearilestanho, di-2-etilhexanoato de diestearilestanho,  
diestearato de diestearilestanho, dinaftenato de  
diestearilestanho, diacetato de diestearilestanho,  
diacrilato de diestearilestanho, dilaurato de  
15 dibenzilestanho, di-2-etilhexanoato de dibenzilestanho,  
distearato de dibenzilestanho, dinaftenato de  
dibenzilestanho, diacetato de dibenzilestanho, diacrilato  
de dibenzilestanho, trilaurato de fenilestanho, tri-2-  
etilhexanoato de fenilestanho, trinaftenato de  
20 fenilestanho, triacetato de fenilestanho, triacrilato de  
fenilestanho, trilaurato de n-butilestanho, tri-2-  
etilhexanoato de n-butilestanho, trinaftenato de n-  
butilestanho, triacetato de n-butilestanho, triacrilato de  
n-butilestanho, trilaurato de t-butilestanho, tri-2-  
25 etilhexanoato de t-butilestanho, trinaftenato de t-  
butilestanho, triacetato de t-butilestanho, triacrilato de  
t-butilestanho, trilaurato de isobutilestanho, tri-2-  
etilhexanoato de isobutilestanho, trinaftenato de  
isobutilestanho, triacetato de isobutilestanho, triacrilato  
30 de isobutilestanho, trilaurato de isopropilestanho, tri-2-  
etilhexanoato de isopropilestanho, trinaftelanato de  
isopropilestanho, triacetato de isopropilestanho,

triacrilato de isopropilestanho, trilaurato de  
 hexilestanho, tri-2-etilhexanoato de hexilestanho,  
 trinaftenato de hexilestanho, triacetato de hexilestanho,  
 triacrilato de hexilestanho, trilaurato de octilestanho,  
 5 tri-2-etilhexanoato de octilestanho, trinaftenato de  
 octilestanho, triacetato de octilestanho, triacrilato de  
 octilestanho, trilaurato de 2-etilhexil-estanho, tri-2-  
 etilhexanoato de 2-etilhexilestanho, trinaftenato de 2-  
 etilhexilestanho, triacetato de 2-etilhexilestanho,  
 10 triacrilato de 2-etilhexilestanho, trilaurato de  
 estearilestanho, tri-2-etilhexanoato de estearilestanho,  
 trinaftenato de estearilestanho, triacetato de  
 estearilestanho, triacrilato de estearilestanho, trilaurato  
 de benzilestanho, tri-2-etilhexanoato de benzilestanho,  
 15 trinaftenato de benzilestanho, triacetato de benzilestanho  
 e triacrilato de benzilestanho.

Exemplos do composto representado pela fórmula  
 geral (XVI) incluem bismetilmalato de difenilestanho, bis-  
 2-etilhexanoato de difenilestanho, bisoctilmalato de  
 20 difenilestanho, bisbenzilmalato de difenilestanho,  
 bismetilmalato de di-n-butilestanho, bis-2-etilhexanoato de  
 di-n-butilestanho, bisoctilmalato de di-n-butilestanho,  
 bisbenzil-malato de di-n-butilestanho, bismetilmalato de  
 di-t-butilestanho, bis-2-etilhexanoato de di-t-  
 25 butilestanho, bisoctilmalato de di-t-butilestanho,  
 bisbenzilmalato de di-t-butilestanho, bismetilmalato de  
 diisobutilestanho, bis-2-etilhexanoato de  
 diisobutilestanho, bisoctilmalato de diisobutilestanho,  
 bisbenzilmalato de diisobutilestanho, bismetilmalato de  
 30 diisopropilestanho, bis-2-etilhexanoato de  
 diisopropilestanho, bisoctilmalato de diisopropilestanho,  
 bisbenzilmalato de diisopropilestanho, bismetilmalato de

dihexilestanho, bis-2-etilhexanoato de dihexilestanho,  
 bisoctilmalato de dihexilestanho, bisbenzilmalato de  
 dihexilestanho, bismetilmalato de di-2-etilhexilestanho,  
 bis-2-etilhexanoato de di-2-etilhexilestano, bisoctilmalato  
 5 de di-2-etilhexilestanho, bisbenzilmalato de di-2-  
 etilhexilestanho, bismetilmalato de dioctilestanho, bis-2-  
 etilhexanoato de dioctilestanho, bisoctilmalato de  
 dioctilestanho, bisbenzilmalato de dioctilestanho,  
 bismetilmalato de diestearilestanho, bis-2-etilhexanoato de  
 10 diestearilestanho, bisoctilmalato de diestearilestanho,  
 bisbenzilmalato de diestearilestanho, bismetilmalato de  
 dibenzilestanho, bis-2-etilhexanoato de dibenzilestanho,  
 bisoctilmalato de dibenzilestanho, bisbenzilmalato de  
 dibenzilestanho, bismetiladipato de difenilestanho, bis-2-  
 15 etilhexanoato de difenilestanho, bisoctiladipato de  
 difenilestanho, bisbenziladipato de difenilestanho,  
 bismetiladipato de di-n-butilestanho, bis-2-etilhexanoato  
 de di-n-butilestanho, bisoctiladipato de di-n-butilestanho,  
 bisbenziladipato de di-n-butilestanho, bismetiladipato de  
 20 di-t-butilestanho, bis-2-etilhexanoato de di-t-  
 butilestanho, bisoctiladipato de di-t-butilestanho,  
 bisbenziladipato di-t-butilestanho, bismetiladipato de  
 diisobutilestanho, bis-2-etilhexanoato de  
 diisobutilestanho, bisoctiladipato de diisobutilestanho,  
 25 bisbenziladipato de diisobutilestanho, bismetiladipato de  
 diisopropilestanho, bis-2-etilhexanoato de  
 diisopropilestanho, bisoctiladipato de diisopropilestanho,  
 bisbenziladipato de diisopropilestanho, bismetiladipato de  
 dihexilestanho, bis-2-etilhexanato de dihexilestanho,  
 30 bismetiladipato de dihexilestanho, bisbenziladipato de  
 dihexilestanho, bismetiladipato de di-2-etilhexilestanho,  
 bis-2-etilhexanato de di-2-etilhexilestanho,

bisocetiladipato de di-2-etilhexilestanho, bisbenziladipato de di-2-etilhexilestanho, bismetiladipato de dioctilestanho, bis-2-etilhexanato de dioctilestanho, bisocetiladipato de dioctilestanho, bisbenziladipato de dioctilestanho, bismetiladipato de diestearilestanho, bis-2-etilhexanato de diestearilestanho, bisocetiladipato de diestearilestanho, bisbenziladipato de diestearilestanho, bismetiladipato de dibenzilestanho, bis-2-etilhexanato de dibenzilestanho, bisocetiladipato de dibenzilestanho e bisbenziladipato de dibenzilestanho.

Exemplos de composto representado pela fórmula geral (IV) incluem malato de difenilestanho, malato de di-n-butilestanho, malato de di-t-butilestanho, malato de diisobutilestanho, malato de diisopropilestanho, malato de dihexilestanho, malato de di-2-etilhexilestanho, malato de dioctilestanho, malato de diestearilestanho, malato de dibenzilestanho, adipato de difenilestanho, adipato de di-n-butilestanho, adipato de di-t-butilestanho, adipato de diisobutilestanho, adipato de diisopropilestanho, diacetato de dihexilestanho, adipato de di-2-etilhexilestanho, adipato de dioctilestanho, adipato de diestearilestanho e adipato de dibenzilestanho.

Na presente invenção, o sal de metal de um ácido carboxílico do Componente (h) que é colocado em reação com a extremidade de cadeia ativa do polímero é um modificador compreendendo uma aminocetona N-substituída, uma aminotiocetona N-substituída, um aminoaldeído N-substituído, um aminotioaldeído N-substituído ou um composto possuindo ligação  $-C-(=M)-N<$  em uma molécula, M representando átomo de oxigênio ou átomo de enxofre.

Exemplo de Componente (h) inclui aminocetonas N-substituídas, tais como, 4-dimetilaminoacetofenona, 4-

dietilaminoacetofenona, 1,3-bis(difenilamino)-2-propanona,  
 1,7-bis(metiletilamino)-4-heptanona, 4-  
 dimetilaminobenzofenona, 4-dietilaminobenzofenona, 4-di-t-  
 butilaminobenzofenona, 4-difenilaminobenzofenona, 4,4'-bis-  
 5 (dimetilaminobenzofenona, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona  
 e 4,4'-bis(difenilamino)benzofenona; aminotiocetonas N-  
 substituídas correspondendo a aminocetonas N-substituídas;  
 aminoaldeídos N-substituídos, tais como, 4-  
 dimetilaminobenzaldeído, 4-difenilaminobenzaldeído e 4-  
 10 divinilaminobenzaldeído; aminotioaldeídos N-substituídos  
 correspondendo aos aminoaldeídos N-substituídos; e  
 compostos possuindo ligação  $-C(=Y^1)-N<$  em uma molécula,  $Y^1$   
 representando átomo de oxigênio ou átomo de enxofre,  
 exemplos dos quais incluem lactamas N-substituídas, tais  
 15 como, N-metil- $\beta$ -propiolactama, N-fenil- $\beta$ -propiolactama, N-  
 metil-2-pirrolidona, N-fenil-2-pirrolidona, N-t-butil-2-  
 pirrolidona, N-fenil-5-metil-2-pirrolidona, N-metil-2-  
 piperidona, N-fenil-2-piperidona, N-metil- $\epsilon$ -caprolactama,  
 N-fenil- $\epsilon$ -caprolactama, N-metil- $\omega$ -caprolactama, N-fenil- $\omega$ -  
 20 caprolactama, N-metil- $\omega$ -laurilolactama e N-vinil- $\omega$ -  
 laurilolactama; tiolactamas N-substituídas correspondendo  
 às lactamas N-substituídas; uréias cíclicas N-substituídas  
 tais como, 1,3-dimetiletilenouréia, 1,3-  
 diviniletilenouréia, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, 1-metil-  
 25 3-etil-2-imidazolidinona e 1,3-dimetil-2-imidazolidinona; e  
 tiouréias cíclicas N-substituídas correspondendo às uréias  
 cíclicas N-substituídas.

Os modificadores dos Componentes (a) a (h) podem  
 ser usados individualmente ou como uma mistura de dois ou  
 30 mais.

Como para a quantidade de modificador, a taxa da  
 quantidade por mol do modificador para a quantidade por

mol do Componente (A) do sistema de polimerização descrito abaixo é de 0,1 a 100 e preferivelmente de 1,0 a 50, embora a razão seja diferente dependendo da fração da extremidade de cadeia modificada do polímero modificado obtido. Quando  
 5 a quantidade do modificador está na faixa acima, a reação de modificação prossegue e a borracha de polibutadieno não forma fração insolúvel em tolueno (gel) e pode ser obtida excelente propriedade de baixo acúmulo de calor e resistência à ruptura.

10 A reação de modificação é conduzida sob agitação, em geral, a uma temperatura em torno da temperatura ambiente a 100°C de 5 minutos a 2 horas e, preferivelmente, de 3 minutos à 1 hora. Uma borracha de polibutadieno possuindo uma fração grande de extremidade de cadeia  
 15 modificada pode ser obtida por condução da reação de modificação imediatamente após a polimerização ser conduzida usando um catalisador sob uma condição, tal que, uma fração grande da extremidade de cadeia viva possa ser obtida.

20 O sistema de catalisador usado para a polimerização prover o polímero possuindo extremidades de cadeia ativa na presente invenção será descrito a seguir.

É preferível que 1,3-butadieno seja polimerizado usando um sistema de catalisador compreendendo:

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

30 Composto (B): um composto de organoalumínio representado pela fórmula que segue (XVII):



em que  $R^{26}$  e  $R^{27}$  representam individualmente, átomo de hidrogênio ou um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 10 átomos e carbono e podem representar o mesmo átomo ou grupo ou átomo diferente e grupos e  $R^{28}$  representa um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 10 átomos de carbono, que pode ser o mesmo ou diferente dos grupos representados por  $R^{26}$  e  $R^{27}$ ; e

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

Na presente invenção, é preferível que o sistema de catalisador usado para a polimerização que fornece o polímero possuindo extremidades de cadeia ativa compreenda, adicionalmente, um composto organoaluminóxi, que é um assim chamado aluminóxano, como Componente (D) em combinação com os Componentes (A) a (C) descritos acima. É mais preferível que o sistema de catalisador seja preparado preliminarmente na presença do Componente (A), Componente (B), Componente (C), Componente (D) e do monômero de dieno conjugado.

Na presente invenção, o componente (A) do sistema de catalisador usado para a polimerização provendo o polímero possuindo extremidades de cadeia ativa é um composto possuindo um elemento de terra rara possuindo um número atômico de 57 a 71 na Tabela Periódica ou um produto de reação do dito composto com uma base de Lewis. Entre os membros de terra rara possuindo um número atômico de 57 a 71, neodímio, praseodímio, cério, lantânio, gadolínio e misturas desses membros são preferíveis, o neodímio sendo o mais preferido.

Como o composto possuindo um elemento de terra rara, são preferidos os sais solúveis em solventes de

hidrocarboneto. Exemplos de sal incluem sais de ácido carboxílico, alcóxidos, compostos de complexo  $\beta$ -dicetona, sais de ácido fosfórico e sais de ácido fosfórico dos membros de terra rara acima. Entre esses sais, os sais de

5 ácido carboxílico e sais de ácido fosfórico são preferidos além dos sais de ácido carboxílico que são os mais preferidos.

Exemplos de solventes de hidrocarboneto incluem hidrocarbonetos alifáticos saturados possuindo 4 a 10

10 átomos de carbono, tais como, butano, pentano, hexano e heptano, hidrocarbonetos alicíclicos saturados possuindo 5 a 20 átomos de carbono, tais como, ciclopentano e ciclohexano, monoolefinas, tais como, 1-buteno e 2-buteno, hidrocarbonetos aromáticos, tais como, benzeno, tolueno e

15 xileno, e hidrocarbonetos halogenados, tais como, cloreto de metileno, clorofórmio, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenzeno, bromobenzeno e clorotolueno.

Exemplos de sal de ácido carboxílico do elemento

20 de terra rara incluem compostos representados pela fórmula geral que se segue (XVIII):



em que,  $R^{29}$  representa um grupo de hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono e M representa um elemento de

25 terra rara possuindo um número atômico de 57 a 71 na Tabela Periódica.  $R^{29}$  pode representar um grupo saturado ou um grupo insaturado. É preferível que  $R^{29}$  represente um grupo alquila ou um grupo alquenila, que pode ser qualquer um dentre os grupos linear, ramificado e cíclico. O grupo

30 carboxila é ligado a um átomo de carbono primário, secundário ou terciário. Exemplos de sal de ácido carboxílico incluem sais de ácido octanóico, ácido 2-

etilhexanóico, ácido oléico, ácido neodecanóico, ácido esteárico, ácido benzóico, ácido naftênico, ácido Versático [marca registrada, fabricado pela SHELL KAGAKU Co. Ltd., um ácido carboxílico no qual o grupo carboxila é  
 5 ligado a um átomo de carbono terciário]. Entre esses sais, os sais de ácido 2-etil-hexanóico, ácido neodecanóico, ácido naftênico e ácido Versático são preferíveis.

Exemplos de alcóxido do elemento de terra rara incluem compostos representados pela fórmula geral que  
 10 segue (XIX):



em que  $R^{30}$  representa um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono, e M representa um elemento de terra rara possuindo um número atômico de 57 a 71 na Tabela  
 15 Periódica. Exemplos do grupo alcóxi representados por  $R^{30}O$  incluem grupo 2-etilhexilóxi, grupo oleilóxi, grupo estearilóxi, grupo fenóxi e grupo benzilóxi. Entre esses grupos, grupo 2-etilhexilóxi e grupo benzilóxi são preferíveis.

Exemplos do complexo  $\beta$ -dicetona do elemento de terra rara incluem compostos complexos de acetilacetona, compostos complexos de benzoilacetona, compostos complexos de propionitrilacetona, compostos de complexo valerilacetona e compostos complexos de etilacetilacetona  
 25 dos membros de terra rara descritos acima. Entre esses compostos, os complexos de complexo de acetilacetona e compostos de complexos de etilacetilacetona são preferíveis.

Exemplos do sal de ácido fosfórico e sal de ácido  
 30 fosforoso dos elementos de terra rara descritos acima incluem sais de membros de terra rara descritos acima com fosfato de bis (2-etilhexil), fosfato de bis(1-

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

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

O Componente (A) pode ser um produto de reação do composto possuindo um elemento de terra rara descrito acima e uma base de Lewis. Quando o produto de reação é usado como um Componente (A), a solubilidade do composto possuindo um elemento de terra rara nos solventes é aperfeiçoada pela base de Lewis, e o produto de reação pode ser armazenado por um longo tempo com estabilidade. A base de Lewis para provisão de solubilidade fácil e estabilidade durante armazenamento por um longo tempo ao composto possuindo um elemento de terra rara é usada como uma mistura contendo 0 a 30 moles e preferivelmente 1 a 10 moles da base de Lewis por 1 mol de elemento de terra rara

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

Os compostos possuindo um elemento de terra rara ou o produto de reação do composto possuindo um elemento de terra rara com a base de Lewis do Componente (A) pode ser usado individualmente ou como uma mistura de dois ou mais.

Na presente invenção, os exemplos do composto de organoalumínio representados pela fórmula (XVII) que é o Componente (B) no sistema de catalisador usado para a polimerização para provisão do polímero possuindo extremidades de cadeia ativa incluem trimetilalumínio, trietilalumínio, tri-n-propilalumínio, triisopropilalumínio, tri-n-butilalumínio, triisobutilalumínio, tri-t-butilalumínio, tripentilalumínio, trihexilalumínio, triclohexilalumínio, trioctilalumínio, hidreto de dietilalumínio, hidreto de di-n-propilalumínio, hidreto de di-n-butilalumínio, hidreto de diisobutilalumínio, hidreto de dihexilalumínio, hidreto de diisohexilalumínio, hidreto de dioctilalumínio, hidreto de diisooctilalumínio, dihidreto de etilalumínio, dihidreto de n-propilalumínio e dihidreto de isobutilalumínio. Entre esses compostos, são preferidos o trietilalumínio, triisobutilalumínio, hidreto de dietilalumínio e hidreto de diisobutilalumínio. O composto de organoalumínio do Componente (B) descrito acima pode ser usado individualmente ou como uma mistura de dois ou mais.

Na presente invenção, o Componente (C) do sistema de catalisador usado para a polimerização para provisão do

polímero possuindo extremidades de cadeia ativa é pelo menos um composto de halogênio selecionado do grupo consistindo em ácidos de Lewis, compostos complexos de haletos de metal e bases de Lewis e compostos orgânicos possuindo um halogênio ativo.

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

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

Exemplos de haleto de metal constituindo o composto complexo do haleto de metal e a base de Lewis descrita acima incluem cloreto de berílio, brometo de berílio, iodeto de berílio, cloreto de magnésio, brometo de magnésio, iodeto de magnésio, cloreto de cálcio, brometo de

cálcio, iodeto de cálcio, cloreto de bário, brometo de bário, iodeto de bário, cloreto de zinco, brometo de zinco, iodeto de zinco, cloreto de cádmio, brometo de cádmio, iodeto de cádmio, cloreto de mercúrio, brometo de mercúrio, iodeto de mercúrio, cloreto de manganês, brometo de manganês, iodeto de manganês, cloreto de rênio, brometo de rênio, iodeto de rênio, cloreto de cobre, iodeto de cobre, cloreto de prata, brometo de prata, iodeto de prata, cloreto de ouro, iodeto de ouro e brometo de ouro. Entre  
 10 esses haletos de metal, cloreto de magnésio, cloreto de cálcio, cloreto de bário, cloreto de manganês, cloreto de zinco e cloreto de cobre são os preferidos, o cloreto de magnésio, cloreto de manganês, cloreto de zinco e cloreto de cobre sendo os mais preferidos.

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

Entre esses compostos, fosfato de tri-2-etilhexila, fosfato de tricresila, acetilacetona, ácido 2-etilhexanóico, ácido Versático, álcool 2-etilhexílico, 1-decanol e álcool laurílico são os preferidos.

5           A base de Lewis descrita acima é colocada na reação, em geral, em uma quantidade de 0,01 a 30 moles e preferivelmente em uma quantidade de 0,5 a 10 moles por 1 mol de haleto de metal descrito acima. Quando o produto de reação com a base de Lewis é usado, a quantidade do metal  
10   restante no polímero pode ser diminuída.

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

Exemplos de aluminoxano do Composto (D) incluem metilaluminoxano, etilaluminoxano, propilaluminoxano,  
15   butilaluminoxano e cloroaluminoxano. Por adição do aluminoxano do Componente (D), a distribuição de peso molecular se torna aguda e a atividade do catalisador é aumentada.

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

A razão da quantidade por mol do Componente (A)  
30   para a quantidade por mol do Componente (B) [Componente (A):Componente (B)] é em geral, de 1:1 a 1:700 e, mais preferivelmente, de 1:3 a 1:500.

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

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

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

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

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

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

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

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

O tempo de envelhecimento não é especificamente  
15 limitado. O envelhecimento pode ser obtido suficientemente por colocação dos componentes em contato um com o outro na linha antes de serem adicionados ao reator de polimerização. Em geral, um tempo de envelhecimento de 0,5 minutos ou mais é suficiente e o catalisador preparado é  
20 estável por vários dias.

Na preparação do polímero possuindo extremidades de cadeia ativa, o polímero pode ser obtido pela polimerização em solução de 1,3-butadieno em um solvente orgânico usando o catalisador compreendendo o composto  
25 possuindo o elemento de terra rara da série dos lantanídeos descrito acima. Como o solvente orgânico, é usado um solvente orgânico inerte. Exemplos de solventes orgânicos inertes incluem hidrocarbonetos alifáticos saturados possuindo 4 a 10 átomos de carbono tais como, butano,  
30 pentano, hexano e heptano, hidrocarbonetos alicíclicos saturados possuindo 5 a 20 átomos de carbono, tais como, ciclopentano e ciclohexano, monoolefinas, tais como, 1-

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

Entre os solventes acima, os hidrocarbonetos alifáticos e hidrocarbonetos alicíclicos que possuem 5 ou 6 átomos de carbono são preferidos. O solvente pode ser usado individualmente ou como uma mistura de dois ou mais. É  
10 preferível que a concentração de 1,3-butadieno do monômero usado na polimerização do solvente seja de 5 a 50% em massa e mais preferivelmente de 10 a 30% em massa.

Na presente invenção é preferível que a temperatura na polimerização para provisão do polímero possuindo extremidades de cadeia ativa seja selecionada na  
15 faixa de -80 a 150°C e mais preferivelmente na faixa de -20 a 120°C. A polimerização pode ser conduzida sob a pressão formada pela reação. Em geral, é preferível que a operação seja conduzida sob uma pressão que é suficiente  
20 para manter o monômero no estado substancialmente líquido. A pressão é diferente dependendo das substâncias usadas para polimerização, do solvente usado para polimerização e da temperatura. Uma pressão maior pode ser usada, caso desejado. A pressão pode ser obtida de acordo com um método  
25 apropriado, tal como adição de pressão ao reator com um gás inerte à polimerização. Na polimerização, é preferível que todas as matérias-primas que fazem parte da polimerização, tais como o catalisador de polimerização, o solvente e o monômero, sejam usadas após substâncias que afetam  
30 adversamente a reação, tais como, água, oxigênio, dióxido de carbono e compostos protônicos, que são removidas.

A preparação do polímero possuindo extremidades de cadeia ativa pode ser conduzida tanto por reação em batelada quanto por reação contínua.

Na presente invenção, o modificador selecionado dos Componentes (a) a (h) é adicionado ao polímero possuindo extremidades de cadeia ativa obtidas conforme descrito acima, preferivelmente na quantidade estequiométrica ou mais e colocado em reação com as extremidades de cadeia ativa do polímero.

Na presente invenção, os antioxidantes convencionais e um álcool para terminação da polimerização podem ser adicionados após a modificação, caso necessário.

Após a modificação descrita acima, pós tratamentos convencionais, tais como, remoção do solvente são conduzidos e a borracha de polibutadieno modificado da substância objeto pode ser obtida.

É preferível que a viscosidade Mooney ( $ML_{1+4}, 100^{\circ}C$ ) do polibutadieno modificado seja 10 a 150 e mais preferivelmente 15 a 100. Quando a viscosidade Mooney é inferior a 10, as propriedades físicas suficientes, tais como, excelente resistência à fratura não são obtidas. Quando a viscosidade Mooney excede 150, a trabalhabilidade se torna menor e a mistura com os ingredientes de compostagem se torna difícil.

É preferível que a borracha de polibutadieno modificado usada na composição da borracha da presente invenção tenha uma razão de peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ) para peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) [ $(M_w/M_n)$ ], isto é, a distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ), na faixa de 1,6 a 3,5 e mais preferivelmente na faixa de 1,6 a 2,7.

Quando a distribuição de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) da borracha de polibutadieno modificado está na faixa acima, a

trabalhabilidade da composição de borracha não é afetada adversamente pelo emprego da borracha de polibutadieno modificado na composição de borracha e a mistura pode ser conduzida facilmente. Portanto, as propriedades físicas da  
5 composição de borracha podem ser suficientemente aperfeiçoadas.

É preferível que a borracha de polibutadieno modificado usada na composição de borracha da presente invenção tenha um peso molecular médio numérico na faixa de  
10 100.000 a 500.000 e mais preferivelmente na faixa de 150.000 a 300.000. Quando o peso molecular médio numérico da borracha de polibutadieno modificado está na faixa acima, excelente resistência à abrasão pode ser obtida enquanto a diminuição no módulo e o aumento na perda de  
15 histerese do vulcanizado são suprimidos, e excelente trabalhabilidade pode ser obtida na mistura da composição de borracha compreendendo a borracha de polibutadieno modificado. Quando o peso molecular médio numérico excede 500.000, existe a possibilidade de o requisito essencial da  
20 presente invenção, de que a fração da extremidade de cadeia modificada da borracha de polibutadieno modificado seja de 20% ou maior, não ser satisfeito.

Na composição de borracha da presente invenção, é necessário que o componente de borracha compreenda a  
25 borracha de polibutadieno modificado em uma quantidade de 20 a 80 partes em massa por 100 partes em massa do componente de borracha. Quando o conteúdo da borracha de polibutadieno modificado no componente de borracha é 20 partes em massa ou maior por 100 partes em massa do  
30 componente de borracha, a excelente interação com as cargas pode ser exibida. Quando o teor da borracha natural e/ou pelo menos uma outra borracha sintética à base de dieno for

20 partes em massa ou maior, o efeito de combinação com essas borrachas pode ser exibido. É preferível que a quantidade de borracha de polibutadieno modificado no componente de borracha seja de 30 a 80 partes em massa e  
5 mais preferivelmente de 40 a 80 partes em massa por 100 partes em massa do componente de borracha.

A borracha de polibutadieno modificado pode ser usada individualmente ou em combinação com duas ou mais. Exemplos de borrachas usadas em combinação com a borracha  
10 de polibutadieno modificado incluem borracha natural e outras borrachas sintéticas à base de dieno. Exemplos de outra borracha sintética à base de dieno incluem copolímeros de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), borracha de butila (IIR),  
15 copolímeros de etileno propileno e misturas dessas borrachas. É mais preferível que pelo menos uma porção da outra borracha sintética à base de dieno seja uma borracha modificada à base de dieno possuindo uma estrutura ramificada obtida por emprego de um modificador do tipo  
20 polifuncional, tal como, tetracloreto de estanho.

A composição de borracha da presente invenção pode compreender negro de fumo ou uma combinação de negro de fumo e cargas inorgânicas, onde necessário, como a carga de reforço. Negro de fumo não é especificamente limitado e  
25 pode ser selecionado caso desejado, dos negros de fumo convencionalmente usados como carga de reforço de borracha. Exemplos de negro de fumo incluem GPF, FEF, SRF, HAF e IISAF. A área superficial específica por absorção de nitrogênio de negro de fumo é de 20 a 100 m<sup>2</sup>/g,  
30 preferivelmente de 20 a 90 m<sup>2</sup>/g e mais preferivelmente de 30 a 90 m<sup>2</sup>/g. A quantidade de negro de fumo é de 10 a 70 partes em massa e preferivelmente 30 a 65 partes em massa

por 100 partes em massa do componente de borracha. O efeito do aperfeiçoamento das propriedades físicas pode ser exibido por emprego de negro de fumo na quantidade na faixa acima. HAF e FEF exibindo excelente resistência à fratura  
5 são preferíveis.

Como a carga inorgânica, sílica e/ou compostos representados pela fórmula geral que segue (XVIII):



podem ser usados.

10 Na fórmula geral acima (XVIII),  $M^1$  representa, pelo menos uma substância selecionada de metais de alumínio, magnésio, titânio, cálcio e zircônio, óxidos e hidróxidos de metais, hidratos dos mesmos e carbonatos dos metais, m, x, y e z representam um inteiro de 1 a 5, um  
15 inteiro de 0 a 10, um inteiro de 2 a 5 e um inteiro de 0 a 10, respectivamente. Quando ambos x e z representam 0 na fórmula geral acima, o composto inorgânico é pelo menos um metal selecionado de alumínio, magnésio, titânio, cálcio e zircônio, óxido de metal ou hidróxido de metal.

20 Como a carga inorgânica representada pela fórmula (XVIII), alumina ( $Al_2O_3$ ) tal como  $\gamma$ -alumina e  $\alpha$ -alumina, hidratos de alumina ( $Al_2O_3 \cdot H_2O$ ), tais como, behmita, diasporo, hidróxido de alumínio [ $Al(OH)_3$ ] tais como, gibbsita e bialita, carbonato de alumínio [ $Al_2(CO_3)_2$ ],  
25 hidróxido de magnésio [ $Mg(OH)_2$ ], óxido de magnésio (MgO), carbonato de magnésio ( $MgCO_3$ ), talco ( $3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ), atapulgita ( $5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$ ), branco de titânio ( $TiO_2$ ), negro de titânio ( $TiO_{2n-1}$ ), óxido de cálcio (CaO), hidróxido de cálcio [ $Ca(OH)_2$ ], óxido de alumínio magnésio ( $MgO \cdot Al_2O_3$ ),  
30 argila ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$ ), caulim ( $Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), pirofilita ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$ ), bentonita ( $Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$ ), silicato de alumina ( $Al_2SiO_6$ ,  $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ , etc.), silicato de

magnésio ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$ , etc.), silicato de cálcio ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , etc.), silicato de alumínio e cálcio ( $\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2$ , etc.), silicato magnésio e cálcio ( $\text{CaMgSiO}_4$ ), carbonato de cálcio ( $\text{CaCO}_3$ ), óxido de zircônio ( $\text{ZrO}_2$ ), hidróxido de zircônio [ $\text{ZrO}(\text{OH})_2\cdot n\text{H}_2\text{O}$ ], carbonato de zircônio [ $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ ] e aluminossilicatos cristalinos possuindo hidrogênio, um metal alcalino ou um metal alcalino terroso para modificação da carga elétrica, tais como vários tipos de zeólito, podem ser usados. É preferível que  $\text{M}^1$  na fórmula geral acima (XVIII) represente pelo menos uma substância selecionada dos metais de alumínio, magnésio, titânio, cálcio e zircônio, óxidos e hidróxidos de metais, hidratos dos mesmos e carbonatos dos metais.

O composto inorgânico representado pela fórmula geral (XVIII) descrito acima pode ser usado individualmente ou como mistura de dois ou mais. O composto inorgânico pode ser usado como uma mistura com sílica.

Na presente invenção, a sílica é a mais preferida como a carga orgânica. A sílica não é especificamente limitada e pode ser selecionada de vários tipos de sílica convencionalmente usadas como a carga de reforço da borracha.

Exemplos de sílica incluem sílica úmida (hidrato de sílica), sílica seca (sílica anidra), silicato de cálcio e silicato de alumínio. Entre essas substâncias, a sílica úmida, que exhibe substancialmente o efeito de aperfeiçoar a resistência à fratura e excelente propriedade de agarramento ao úmido, mais notavelmente é preferida.

Na presente invenção, quando o negro de fumo e a carga inorgânica são usados em combinação é preferível, do ponto de vista do desempenho, que a razão da quantidade por

massa de negro de fumo para a quantidade por massa de carga inorgânica seja de 95:5 a 5:95.

É preferível que, quando o negro de fumo e a carga inorgânica sejam usados em combinação, que toda a  
 5 quantidade da carga de reforço seja de 10 a 100 partes em massa por 100 partes em massa do componente de borracha. Quando toda a quantidade da carga de reforço é de 10 partes em massa ou mais, com base em 100 partes em massa do componente de borracha, o efeito de aperfeiçoamento da  
 10 propriedade de reforço e outras propriedades físicas são suficientemente exibidos. Quando toda a quantidade da carga de reforço é 100 partes em massa ou menos, a trabalhabilidade é excelente. Quando a propriedade de reforço, outras propriedades físicas e trabalhabilidade são  
 15 consideradas, é mais preferível que toda a quantidade da carga de reforço esteja na faixa de 20 a 80 partes em massa e, mais preferivelmente, na faixa de 25 a 70 partes em massa.

Na composição de borracha da presente invenção,  
 20 quando a sílica é usada como a carga de reforço, os agentes de acoplamento de silano podem ser usados, de modo que a propriedade de reforço da sílica seja adicionalmente melhorada. Exemplos de agente de acoplamento de silano incluem tetrassulfeto de bis (3-trietoxissililpropil),  
 25 trissulfeto de bis(3-trietoxissililpropil), dissulfeto de bis(3-trietoxissililpropil), tetrassulfeto de bis(2-trietoxissililetil), tetrassulfeto de bis(3-trimetoxissililpropil), tetrassulfeto de bis(2-trimetoxissililetil), trimetoxissilano de 3-  
 30 mercaptopropila, trietoxossilano de 3-mercaptopropila, trimetoxissilano de 2-mercptoetila, trietoxissilano de 2-mercptoetila, tetrassulfeto de 3-trimetoxissililpropil-

N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de 3-trietoxissililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de 3-trietoxissililetil-N,N-dimetiltiocarbamoila, tetrassulfeto de 3-trimetroxissililpropilbenzotiazol, tetrassulfeto de 3-trietoxissililpropilbenzotiazolila, monossulfeto metacrilato de 3-trietoxissililpropila, monossulfeto metacrilato de 3-trimetroxissililpropila, tetrassulfeto de bis(3-dietoximetilssililpropil), 3-mercaptopropildimetoximetilssilano, tetrassulfeto de dimetoximetilssililpropilbenzotiazol. Dentre esses, os agentes de acoplamento de silano, tetrassulfeto de bis (3-trietoxissililpropil) e tetrassulfeto de 3-trimetroxissililpropilbenzotiazolila são preferíveis do ponto de vista do efeito de aperfeiçoamento da propriedade de reforço. O agente de acoplamento de silano pode ser usado individualmente ou em combinação de dois ou mais.

Na composição de borracha da presente invenção, a quantidade preferida do agente de acoplamento de silano é diferente dependendo do tipo do agente de acoplamento. É preferível que a quantidade do agente de acoplamento seja selecionada na faixa de 1 a 20% em massa, com base na quantidade de sílica. Quando a quantidade está na faixa acima, o efeito como o agente de acoplamento é suficientemente exibido, e a gelificação do componente de borracha é suprimida. A partir do ponto de vista do efeito como o agente de acoplamento e o efeito de prevenção da gelificação, é mais preferível que a quantidade do agente de acoplamento esteja na faixa de 5 a 15% em massa.

A composição de borracha da presente invenção pode compreender, adicionalmente, várias substâncias químicas convencionalmente usadas na indústria da borracha, tais

como, agentes de vulcanização, aceleradores de vulcanização, óleos de processo, antioxidantes, agentes de antichamuscamento, óxido de zinco e ácido esteárico, à medida que o objetivo da presente invenção não é  
5 adversamente afetado, quando desejado.

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

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

Exemplos de óleo de processo que podem ser usados  
30 na composição de borracha da presente invenção incluem óleos de processo parafínico, óleos de processo naftênico e óleos de processo aromático. Os óleos de processo aromático

são usados para aplicações onde a resistência à tensão e resistência à abrasão são importantes. Os óleos de processo naftênico e óleos de processo parafínico são usados para aplicações onde a perda da histerese e propriedades em  
5 temperaturas baixas são importantes. É preferível que a quantidade do óleo de processo seja de 0 a 100 partes em massa por 100 partes em massa do componente de borracha. Quando a quantidade do óleo de processo é de 100 partes ou menos, as diminuições na resistência à tensão e a  
10 propriedade de baixo acúmulo de calor podem ser suprimidas.

Exemplos de antioxidantes que podem ser usados na composição de borracha da presente invenção incluem 3C (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilenodiamina), 6C [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenileno-diamina], AW (6-etóxi-  
15 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina) e condensados de difenilamina e acetona em temperaturas altas. É preferível que a quantidade de antioxidante seja de 0,1 a 5,0 partes em massa e, mais preferivelmente, de 0,3 a 3,0 partes em massa por 100 partes em massa do componente de borracha.

20 A composição de borracha da presente invenção pode ser obtida por mistura dos componentes em quantidades de acordo com a formulação descrita acima, usando um misturador, tal como um misturador Banbury, rolos e um misturador interno. Após ser processada, a composição de  
25 borracha é vulcanizada e usada vantajosamente no costado de um pneu.

O pneu da presente invenção é produzido de acordo com o processo convencional usando a composição de borracha da presente invenção para o costado. Especificamente, a  
30 composição de borracha da presente invenção, compreendendo as várias substâncias químicas conforme descrito acima é processada para preparação dos vários membros do pneu na

condição não vulcanizada e os membros são montados em um formador de pneu de acordo com o processo da invenção para preparar um pneu cru. O pneu cru preparado é tratado sob uma pressão e em temperatura alta em uma máquina de cura e um pneu é obtido.

O pneu da presente invenção obtido conforme descrito acima, exibe a excelente propriedade de baixo acúmulo de calor e excelente resistência à ruptura. Uma vez que a trabalhabilidade da composição de borracha é excelente, a produtividade é excelente.

#### EXEMPLOS

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

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

#### Propriedades físicas da borracha de polibutadieno

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

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

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

... (XIX)

Em que a representa o valor do pico a montante em cerca de  $1.130\text{ cm}^{-1}$ , b representa o valor do pico a jusante a cerca de  $967\text{ cm}^{-1}$ , c representa o valor do pico a jusante a cerca de  $911\text{ cm}^{-1}$ , e d representa o valor do pico a jusante a  
 5 cerca de  $736\text{ cm}^{-1}$ , e o teor da ligação cis-1,4, o teor da ligação trans-1,4 e o teor da ligação de vinila foram obtidos dos valores alcançados de acordo com as equações que se seguem ((XXI), (XXII) e (XXIII)):

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

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

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

O pico a montante a cerca de  $1.130\text{ cm}^{-1}$  é usado para a linha de base; o pico a jusante a cerca de  $967\text{ cm}^{-1}$  é avaliado para a ligação trans-1,4; o pico a jusante a  
 15 cerca de  $911\text{ cm}^{-1}$  é avaliado para a ligação de vinila; e o pico a jusante a cerca de  $736\text{ cm}^{-1}$  é avaliado para a ligação cis-1,4.

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

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

#### Fração da extremidade de cadeia modificada

A fração da extremidade de cadeia modificada foi  
 30 obtida de acordo com o método descrito no relatório descritivo.

A propriedade de baixo acúmulo de calor e resistência à ruptura de uma borracha vulcanizada e viscosidade Mooney de uma borracha não vulcanizada foram medidas de acordo com os métodos descritos a seguir.

5                    Propriedades físicas do negro de fumo

Área superficial específica por adsorção de nitrogênio

                  A área superficial específica por adsorção de nitrogênio foi medida de acordo com o método Padrão Industrial Japonês K6217-2:2001.

Propriedades físicas da borracha vulcanizada

Propriedade de baixo acúmulo de calor

                  Para a medição da propriedade de baixo acúmulo de calor, a  $\tan \delta$  (50°C) foi medida a uma temperatura de 50°C, uma resistência de 3% e uma frequência de 15 Hz usando um aparelho para medição da viscoelasticidade (fabricado pela RHEOMETRIX Company) e o resultado foi expresso por um índice usando  $\tan \delta$  (50°C) no Exemplo 2 Comparativo como a referência, que foi ajustado para 100. Quanto menor o valor, melhor a propriedade de baixo acúmulo de calor.

Resistência à ruptura

                  A resistência elástica na quebra (TSb) foi medida de acordo com o método Padrão Industrial Japonês 6251:2001 e usada como a resistência a quebra (Tb). O resultado foi expresso por um índice usando o valor no Exemplo 2 Comparativo como a referência, que foi ajustado para 100. Quanto maior o valor, maior a resistência à quebra e melhor a resistência à ruptura.

Propriedade física da borracha não vulcanizada

30                  Viscosidade Mooney

A viscosidade Mooney de  $ML_{1+4}$  foi medida em  $128^{\circ}C$  de acordo com o método Padrão Industrial Japonês 6300-1:2001.

#### Exemplo de Preparação 1

5

##### Preparação do Catalisador A

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

25

#### Exemplo de Preparação 2

##### Borracha de Polibutadieno A

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

ciclohexano de butadieno foram formados na garrafa de vidro.

À solução resultante, foram adicionados 3,83 mL (correspondendo a 0,043 mol de neodímio) da solução do Catalisador A preparada anteriormente e a polimerização foi conduzida em um banho de água a 50°C por 1 hora. Após isso, 2 mL de uma solução de isopropanol a 5% em massa de um antioxidante, 2,2'-metilenobis(4-etil-6-t-butilfenol) (ocasionalmente referido como NS-5, doravante) foram adicionados a 50°C para terminar a polimerização. O polímero formado foi reprecipitado em isopropanol contendo uma pequena quantidade de NS-5 e seco por um secador de tambor e a borracha de Polibutadieno A foi obtida com um rendimento de cerca de 100%. O resultado da análise da borracha de Polibutadieno A é mostrado na Tabela 1.

#### Exemplo de Preparação 3

##### Borracha de Polibutadieno modificado B

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

À solução resultante, foram adicionados 3,83 mL (correspondendo a 0,043 mol de neodímio) da solução do Catalisador A preparada anteriormente e a polimerização foi conduzida em um banho de água a 50°C por 1 hora. Após isso, 0,020 mmol de 4-dietilaminobenzofenona foi adicionado. Após a mistura resultante ter sido agitada a 50°C por 1 hora, 2 mL de solução de isopropanol a 5% em massa de um

antioxidante NS-5 foram adicionados a 50°C para terminar a reação. O polímero formado foi reprecipitado em isopropanol contendo uma pequena quantidade de NS-5 e seco por um secador de tambor e a borracha de Polibutadieno Modificado B foi obtida com um rendimento de cerca de 100%. O resultado da análise da borracha de Polibutadieno modificado B é mostrado na Tabela 1.

#### Exemplo de Preparação 4

##### Borracha de Polibutadieno modificado C

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

À solução resultante, foram adicionados 3,83 mL (correspondendo a 0,043 mol de neodímio) da solução do  
20 Catalisador A preparada anteriormente e a polimerização foi conduzida em um banho de água a 50°C por 1 hora. Após isso, 0,425 mmol de 4-dietilaminobenzofenona foi adicionado. Após a mistura resultante ter sido agitada a 50°C por 1 hora, 2 mL de solução de isopropanol a 5% em massa de um  
25 antioxidante NS-5 foram adicionados a 50°C para terminar a reação. O polímero formado foi reprecipitado em isopropanol contendo uma pequena quantidade de NS-5 e seco por um secador de tambor e a borracha de Polibutadieno modificado C foi obtida com um rendimento de cerca de 100%. O  
30 resultado da análise da borracha de Polibutadieno modificado C é mostrado na Tabela 1.

#### Exemplo de Preparação 5

### Borracha de Polibutadieno modificado D

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

10 À solução resultante, foram adicionados 3,83 mL (correspondendo a 0,043 mol de neodímio) da solução do Catalisador A preparada anteriormente e a polimerização foi conduzida em um banho de água a 50°C por 1 hora. Após isso, 0,425 mmol de 1-butilaziridina foi adicionado. Após a  
15 mistura resultante ter sido agitada a 50°C por 1 hora, 2 mL de solução de isopropanol a 5% em massa de um antioxidante NS-5 foram adicionados a 50°C para terminar a reação. O polímero formado foi reprecipitado em isopropanol contendo uma pequena quantidade de NS-5 e seco por um secador de  
20 tambor e a borracha de Polibutadieno modificado D foi obtida com um rendimento de cerca de 100%. O resultado da análise da borracha de Polibutadieno modificado D é mostrado na Tabela 1.

### Exemplos 1 a 3 e Exemplos Comparativos 1 a 3

25 Utilizando a borracha de polibutadieno A obtida no Exemplo de Preparação 2 e Borrachas de polibutadieno modificados B a D obtidas nos Exemplos de Preparação 3 a 5, respectivamente, as composições de borracha foram preparadas em etapas, de modo que o componente de borracha,  
30 negro de fumo, ácido esteárico, antioxidante 6C e um amaciante foram misturados na mistura de não produto da primeira etapa de mistura e, então, óxido de zinco, um

antioxidante 224, aceleradores de vulcanização e enxofre foram misturados com a composição de borracha obtida da mistura de não produto na mistura de produto da segunda etapa, individualmente de acordo com as formulações mostradas na Tabela 2. As composições de borracha obtidas conforme descrito acima foram tratadas quanto à vulcanização sob uma condição de 160°C e 15 minutos e as propriedades físicas, a propriedade de baixo acúmulo de calor e a resistência à ruptura das borrachas vulcanizadas foram medidas. Os resultados são mostrados na Tabela 1.

Tabela 1

| Exemplo                                          | 1    | 2    | 3    |      |       |       |
|--------------------------------------------------|------|------|------|------|-------|-------|
| Ex. Comparativo                                  |      |      |      | 1    | 2     | 3     |
| Modificador                                      | AB   | AB   | Azi  | -    | -     | -     |
| Borracha de                                      |      |      |      |      |       |       |
| polibutadieno                                    | BR-B | BR-C | BR-D | BR-A | BR-01 | BR-01 |
| Teor da ligação cis-1,4(%)                       | 94,2 | 94,8 | 94,8 | 94,4 | 96,1  | 96,1  |
| Teor da ligação de vinila (%)                    | 0,75 | 0,73 | 0,74 | 0,76 | 2,55  | 2,55  |
| Fração da extremidade de cadeia modificada       | 44   | 65   | 65   | 0    | 0     | 0     |
| Peso molecular médio numérico (Mn) (x100)        | 210  | 215  | 224  | 219  | 162   | 162   |
| (Mw/Mn)                                          | 1,9  | 1,8  | 1,9  | 2,0  | 3,64  | 3,64  |
| Quantidade de negro de fumo FEF (parte em massa) | 50   | 50   | 50   | 50   | 50    | 30    |
| 3% tang $\delta$                                 | 82   | 73   | 65   | 101  | 100   | 73    |
| Resistência a quebra (Tb)                        | 117  | 116  | 119  | 99   | 100   | 84    |

## Viscosidade Mooney

ML<sub>1+4</sub> (128°C)                      60          54          58          56          58          44

## Observações:

AB: 4-dietilaminobenzofenona

Azi: 1-butilaziridina

BR-A: Polibutadieno A não modificado obtido no

5 Exemplo de Preparação 2 do presente pedido.

BR-B a D: Borrachas de polibutadieno B a D modificados, obtidas nos Exemplos de Preparação 3 a 5 do presente pedido.

BR-01: borracha de polibutadieno não modificado,  
10 fabricada pela JSR Co. Ltd.

Tabela 2

| Estágio<br>mistura     | de Matéria-prima                |    | Quantidade<br>(parte em<br>massa) |
|------------------------|---------------------------------|----|-----------------------------------|
| Mistura de não produto | Borracha de polibutadieno       | *1 | 60,0                              |
|                        | Borracha natural                | *2 | 40,0                              |
|                        | Negro de fumo FEF               | *3 | Vide Tabela 1                     |
|                        | Ácido esteárico                 |    | 2,0                               |
|                        | Antioxidante 6C                 | *4 | 3,5                               |
|                        | Amaciante                       | *5 | 4,0                               |
| Mistura de produto     | Óxido de zinco                  |    | 3,0                               |
|                        | Antioxidante 224                | *6 | 1,0                               |
|                        | Acelerador de vulcanização CZ-G | *7 | 0,4                               |
|                        | Acelerador de vulcanização DM-P | *8 | 0,2                               |
|                        | Enxofre                         |    | 1,4                               |

Observações:

\*1: borracha de polibutadieno: Polibutadieno A não modificado e borrachas de polibutadieno modificados B a D obtidas nos Exemplos de Preparação de 2 a 5 do presente pedido e BR-01.

5           \*2: RSS # 3.

\*3: negro de fumo: fabricado pela TOKAI CARBON Co. Ltd., "SIEST SO (FEF)" (marca registrada)

\*4: antioxidante 6C: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina.

10           \*5: amaciante: fabricado pela FUJI KOSAN Co. Ltd., "FUKKOL AROMA # 3".

\*6: antioxidante 224: um produto de polimerização de 2,2,4-trimetil-1,2-diidroquinolina.

15           \*7: acelerador de vulcanização CZ-G: N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida

\*8: acelerador de vulcanização DM-P; dissulfeto de dibenzotiazila.

É mostrado pelos resultados na Tabela 1 que as composições de borracha da presente invenção (Exemplos 1 a 20 3) onde a fração da extremidade de cadeia modificada foi ajustada a 20% ou mais exibiram propriedade de baixo acúmulo de calor muito melhor além de resistência à ruptura com relação aos dois tipos de modificadores usados, em comparação aos das composições de borracha nos Exemplos 25 Comparativos 1 a 3 (não modificados). Especificamente, nos Exemplos 3 onde 1-butilaziridina foi usada como um modificador, a propriedade de baixo acúmulo de calor e a resistência à ruptura foram notavelmente aperfeiçoadas mesmo em comparação com aquelas dos Exemplos 1 e 2.

30           No Exemplo Comparativo 3, onde a quantidade de negro de fumo foi diminuída para 30 partes em massa, a partir de 50 partes em massa, a resistência à ruptura

diminuiu marcantemente embora a propriedade de baixo acúmulo de calor tivesse sido aperfeiçoada.

#### **APLICABILIDADE INDUSTRIAL**

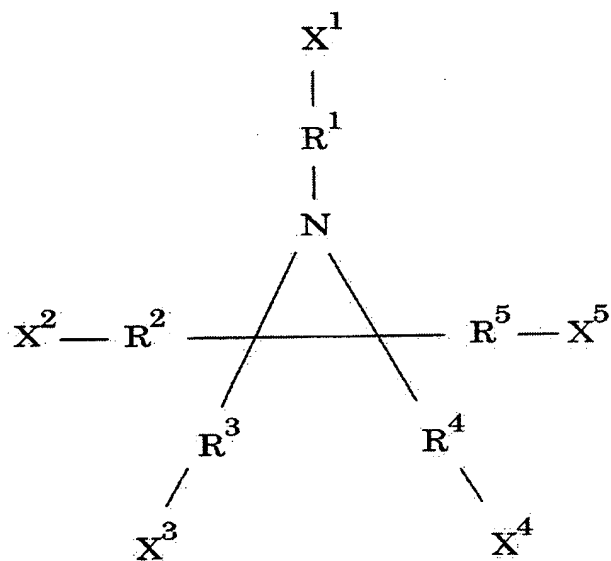
5 A composição de borracha da presente invenção usando a borracha de polibutadieno modificado específica é vantajosamente usada para um costado e/ou bandas de rodagem e, especificamente, para um costado de pneus para carro de passeio, carros leves para passeio, caminhões leves, caminhões, ônibus e veículos para construção.

### REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha compreendendo um componente de borracha, que compreende 20 a 80 partes em massa de uma borracha de polibutadieno modificado possuindo  
5 um teor de ligação de cis-1,4 de 92% ou maior, um teor de ligação de vinila de 1,5% ou menor e uma fração de extremidade de cadeia modificada de 20% ou maior e 80 a 20 partes em massa de borracha natural e/ou pelo menos uma  
10 outra borracha sintética à base de dieno, e 10 a 70 partes em massa de negro de fumo possuindo uma área superficial específica por adsorção de nitrogênio de 20 a 100 m<sup>2</sup>/g por 100 partes em massa do componente de borracha.

2. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 1, em que o polibutadieno modificado é obtido  
15 por modificação de um polímero possuindo extremidades de cadeia ativa, que é obtido por polimerização de 1,3-butadieno em um solvente orgânico usando um catalisador compreendendo um composto possuindo um elemento de terra  
rara da série dos lantanídeos, com um modificador possuindo  
20 átomo de nitrogênio, átomo de oxigênio e/ou átomo de enxofre.

3. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 2, em que o modificador é pelo menos um  
composto selecionado dos compostos do Componente (a)  
25 representados pela fórmula geral (I):



... (I)

em que  $X^1$  a  $X^5$  individualmente representam um grupo funcional monovalente que possui átomo de hidrogênio ou pelo menos um átomo ou grupo selecionado dos átomos de

5 halogênio, grupo carbonila, grupo tiocarbonila, grupo isocianato, grupo tioisocianato, grupo epóxi, grupo tioepóxi, grupo silila halogenado, grupo hidrocarboxissilila e grupo sulfonilóxi e não possui qualquer próton ativo e sais de ônio, átomos e grupos

10 representados por  $X^1$  a  $X^5$  podendo ser os mesmos ou diferentes um do outro, e pelo menos um dentre  $X^1$  a  $X^5$  não representa átomo de hidrogênio;  $R^1$  a  $R^5$  individualmente representando independentemente uma ligação simples ou um grupo hidrocarboneto divalente possuindo 1 a 18 átomos de

15 carbono; e uma pluralidade de anéis aziridina podendo ser ligados por meio de qualquer um dos grupos representados por  $X^1$  a  $X^5$  e  $R^1$  a  $R^5$ .

4. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 3, em que o composto do Componente (a) é um

20 composto representado pela fórmula geral (I), no qual  $X^1$  não representa átomo de hidrogênio quando  $R^1$  representa

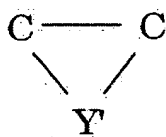
uma ligação simples, e  $R^1$  não representa uma ligação simples quando  $X^1$  representa átomo de hidrogênio.

5. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 2, em que o modificador é pelo menos um composto selecionado dos compostos que seguem dos Componentes (b) a (h):

Componente (b): um composto organometálico halogenado, um composto metálico halogenado ou um composto organometálico representado por uma das fórmulas:  $R_n^6 M' Z_{x-n}$ ,  $R_n^7 M' (-R^8 - COOR^9)_{x-n}$  e  $R_n^7 M' (-R^8 - COR^9)_{x-n}$ , onde  $R^6$  a  $R^8$  individualmente representam um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono e podem representar os mesmos grupos ou grupos diferentes,  $R^9$  representa um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono que pode ter grupo carbonila ou grupo éster em uma cadeia lateral,  $M'$  representa átomo de estanho, átomo de silício, átomo de germânio ou átomo de fósforo,  $Z$  representa um átomo de halogênio,  $x$  representa valência do átomo representado por  $M'$ , e  $n$  representa um inteiro de 0 a  $(x-1)$ ;

Componente (c): um composto heterocumuleno possuindo ligação  $Y=C=Y'$  em uma molécula, em que  $Y$  representa átomo de carbono, átomo de oxigênio, átomo de nitrogênio ou átomo de enxofre, e  $Y'$  representa átomo de oxigênio, átomo de nitrogênio ou átomo de enxofre;

Componente (d): um composto heterocíclico de três membros representado pela fórmula geral (II):

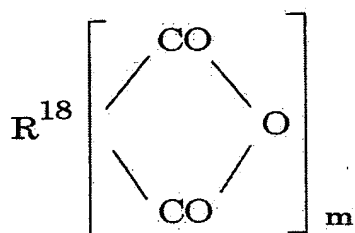


... (II)

em que  $Y'$  representa  $-O-$ ,  $-NH-$  ou  $-S-$ ;

Componente (e): um composto isociano halogenado;

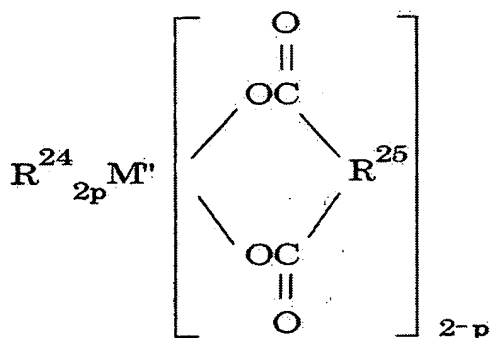
Componente (f): um ácido carboxílico, um haleto de ácido, um composto de éster, um composto de éster de ácido carbônico ou um anidrido ácido representado por uma das fórmulas:  $R^{10}-(COOH)_m$ ,  $R^{11}(COZ)_m$ ,  $R^{12}-(COO-R^{13})$ ,  $R^{14}-OCOO-$   
 5  $R^{15}$ ,  $R^{16}-(COOCO-R^{17})_m$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



... (III)

em que  $R^{10}$  a  $R^{18}$  representam individualmente um grupo hidrocarboneto possuindo 1 a 50 átomos de carbono e podem representar os mesmos grupos ou grupos diferentes, Z representa um átomo de halogênio e m representa um inteiro  
 10 de 1 a 5;

Componente (g): um sal de metal de um ácido carboxílico representado por qualquer uma das fórmulas:  $R^{19}_k M'' (OCOR^{20})_{4-k}$ ,  $R^{21}_k M'' (OCO-R^{22}-COOR^{23})_{4-k}$  e fórmula geral (IV):



... (IV)

15 em que  $R^{19}$  a  $R^{25}$  representam individualmente um grupo de hidrocarboneto possuindo 1 a 20 átomos de carbono e podem representar os mesmos grupos ou grupos diferentes,  $M''$  representa átomo de estanho, átomo de silício ou átomo de

germânio, k representa um inteiro de 0 a 3, e p representa 0 ou 1; e

Componente (h): uma aminocetona N-substituída, uma aminotiocetona N-substituída, um aminoaldeído N-substituído, um aminotioaldeído N-substituído ou um composto possuindo ligação  $-C(=Y^1)-N<$  em uma molécula,  $Y^1$  representando átomo de oxigênio ou átomo de enxofre.

6. Composição de borracha de acordo com qualquer uma das reivindicações 2 a 5, em que o polímero possuindo extremidades de cadeia ativa é obtido por polimerização de 1,3-butadieno usando um sistema de catalisador compreendendo:

Componente (A): um composto possuindo um elemento de terra rara da série dos lantanídeos possuindo um número atômico de 57 a 71 na Tabela Periódica ou um produto de reação do composto com uma base de Lewis;

Componente (B): um composto de organoalumínio representado por  $AlR^{26}R^{27}R^{28}$ , em que  $R^{26}$  e  $R^{27}$  representam individualmente átomo de hidrogênio ou um grupo de hidrocarboneto possuindo 1 a 10 átomos de carbono e podem representar um mesmo átomo ou grupo ou átomo e grupos diferentes, e  $R^{28}$  representa um grupo de hidrocarboneto possuindo 1 a 10 átomos de carbono, que pode ser o mesmo ou diferente dos grupos representados por  $R^{26}$  e  $R^{27}$ ; e

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

7. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 6, em que o composto possuindo um elemento de terra rara da série dos lantanídeos do Componente (A) é um sal de neodímio solúvel em um solvente de hidrocarboneto;

8. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 7, em que o composto possuindo um elemento de terra rara da série dos lantanídeos do Componente (A) é um sal de neodímio com um ácido carboxílico ramificado ou um  
5 produto de reação do sal com uma base de Lewis.

9. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações 6 a 8, em que o sistema de catalisador compreende adicionalmente um aluminoxano como Componente (D).

10 10. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 9, em que o sistema de catalisador é preparado preliminarmente na presença do Componente (A), Componente (B), Componente (C), Componente (D) e 1,3-butadieno.

15 11. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 10, em que o polibutadieno modificado possui uma razão de peso molecular ponderal médio ( $M_w$ ) para peso molecular médio numérico ( $M_n$ ),  $(M_w)/(M_n)$ , de 1,6 a 3,5.

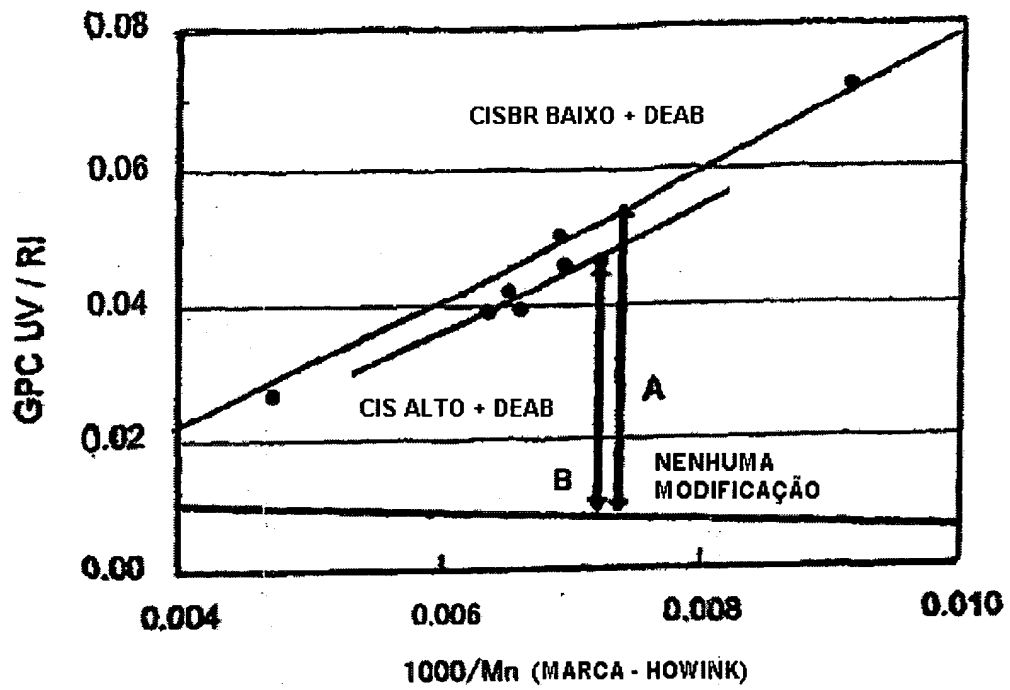
20 12. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações 1 a 11, em que a borracha de polibutadieno modificado possui um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) de 100.000 a 500.000.

25 13. Composição de borracha, de acordo com a reivindicação 12, em que a borracha de polibutadieno modificado possui um peso molecular médio numérico ( $M_n$ ) de 150.000 a 300.000.

30 14. Composição de borracha, de acordo com qualquer uma das reivindicações de 1 a 13, que pode ser reticulada com enxofre.

15. Pneu que usa uma composição de borracha descrita em qualquer uma das reivindicações de 1 a 14 para um costado.

FIGURA 1



RESUMO

**"COMPOSIÇÃO DE BORRACHA CONTENDO BORRACHA DE POLIBUTADIENO  
MODIFICADO E PNEU"**

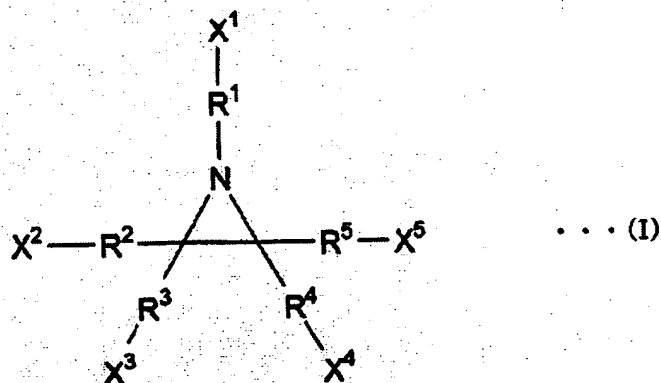
Uma composição de borracha que compreende 10 a 70  
5 partes em massa de negro de fumo possuindo 20 a 100 m<sup>2</sup>/g de  
área superficial específica por adsorção de nitrogênio, por  
100 partes em massa de um componente de borracha  
compreendendo 20 a 80 partes em massa de uma borracha de  
polibutadieno modificado e 80 a 20 partes em massa de  
10 borracha natural e/ou pelo menos uma outra borracha  
sintética à base de dieno, em que o polibutadieno  
modificado é obtido por polimerização de 1,3-butadieno em  
um solvente orgânico usando um composto possuindo um  
elemento de terra rara da série dos lantanídeos, seguido  
15 por modificação do polibutadieno obtido e possuindo um teor  
de ligação de cis-1,4 de 92% ou maior, um teor de ligação  
de vinila de 1,5% ou menor e uma fração da extremidade de  
cadeia modificada de 20% ou maior; e um pneu usando a  
composição de borracha para um costado. A composição de  
20 borracha exhibe excelente propriedade de baixo acúmulo de  
calor e resistência à ruptura.

## REIVINDICAÇÕES

1. Composição de borracha compreendendo um  
componente de borracha, que compreende de 20 a 80 partes em  
5 massa de uma borracha de polibutadieno modificado tendo um  
teor de ligação cis-1,4 de 92% ou maior, um teor de ligação  
de vinila de 1,5% ou menor e uma fração de extremidade de  
cadeia modificada de 20% ou maior e de 80 a 20% em massa de  
borracha natural e/ou pelo menos uma outra borracha sintética  
10 a base de dieno, e de 10 a 70 partes em massa de negro de  
carbono possuindo uma área superficial específica, por  
adsorção de nitrogênio, de 20 a 100 m<sup>2</sup>/g por 100 partes em  
massa do componente de borracha.

2. Composição de borracha, de acordo com a  
15 reivindicação 1, em que o polibutadieno modificado é obtido  
mediante a modificação de um polímero possuindo extremidades  
de cadeia ativas, o qual é obtido mediante a polimerização de  
1,3-butadieno em um solvente orgânico usando um catalisador  
que compreende um composto que possui um elemento de terra  
20 rara da série dos lantanídeos, com um modificador que possui  
átomo de nitrogênio, átomo de oxigênio e/ou átomo de enxofre.

3. Composição de borracha, de acordo com a  
reivindicação 2, em que o modificador é pelo menos um  
composto selecionado a partir dos compostos do Componente (a)  
25 representados pela fórmula geral (I):



em que  $X^1$  a  $X^5$  individualmente apresentam um grupo funcional monovalente que possui átomo de hidrogênio ou pelo menos um átomo ou grupo selecionado a partir dos átomos de halogênio, grupo carbonila, grupo tiocarbonila, grupo isocianato, grupo tiosocianato, grupo epóxi, grupo tioepóxi, grupo silila halogenado, grupo hidrocarbílóxisilila e grupo sulfonylóxi, e não possui qualquer próton ativo e sais de ônio, os átomos e grupos representados por  $X^1$  a  $X^5$  podem ser os mesmos ou diferentes de cada um, e pelo menos um dentre  $X^1$  a  $X^5$  não apresenta átomo de hidrogênio;  $R^1$  a  $R^5$  individualmente independentemente apresentam uma ligação simples ou um grupo de hidrocarboneto divalente possuindo de 1 a 18 átomos de carbono; e uma pluralidade de anéis de aziridina podem ser ligados por meio de qualquer um dos grupos representados por  $X^1$  a  $X^5$  e  $R^1$  a  $R^5$ .