



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 357 400**

51 Int. Cl.:

C08L 9/06 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 5/17 (2006.01)

C08C 19/22 (2006.01)

C08F 2/26 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04722046 .2**

96 Fecha de presentación : **19.03.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1612240**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **04.01.2006**

54

Título: **Composición de caucho que contiene polímero de dienos conjugados modificado y neumático.**

30

Prioridad: **28.03.2003 JP 2003-90119**

45

Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.04.2011

45

Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.04.2011

73

Titular/es: **BRIDGESTONE CORPORATION**
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP

72

Inventor/es: **Mikami, Satoshi;**
Fujino, Kentaro;
Ozawa, Yoichi y
Suzuki, Akira

74

Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 357 400 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

CAMPO TÉCNICO

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho usando un polímero de dienos conjugados modificado y a un neumático. Más en particular, la invención se refiere a una composición de caucho usando un polímero de dienos conjugados modificado con una alta interacción con un negro de carbón, una buena resistencia al desgaste y una excelente acumulación de calor baja (baja pérdida por histéresis) y a un neumático de trabajos pesados usando la misma.

ESTADO DE LA TÉCNICA

10 Hasta la fecha, con frecuencia se usa negro de carbón como carga para refuerzo del caucho. Debido a que al negro de carbón se le puede dar una alta propiedad de refuerzo y una excelente resistencia al desgaste cuando se compara con las otras cargas. Por otra parte, con el aumento de la reciente demanda social de ahorro de energía y el interés por el problema medioambiental está aumentando la atención en el bajo consumo de combustible en los automóviles y la demanda en la baja acumulación de calor en la composición de caucho para neumáticos asociada con los mismos. Como contramedida se considera la disminución de la cantidad de carga de negro de carbón o el uso de negro de carbón de tamaño de partícula grande. En estos casos, sin embargo, se sabe que es inevitable disminuir la propiedad de refuerzo, la resistencia al desgaste y la propiedad de sujeción en superficie de carretera mojada. Por el contrario, se conoce el hidruro de sílice (sílice húmeda) como carga para establecer la baja acumulación de calor y la propiedad de sujeción en superficie de carretera mojada (véanse, por ejemplo, los documentos JP-A-3-252431, JP-A-6-248116, JP-A-7-70369, JP-A-8-245838 y JP-A-8-337687) y se hacen muchos estudios y desarrollos.

20 Sin embargo, la sílice presenta tendencia a que se agreguen partículas entre sí debido a enlace de hidrógeno del grupo silanol como grupo funcional superficial, de manera que se requiere prolongar el tiempo de molienda para mejorar la dispersión de las partículas de sílice en el caucho. También, la dispersión de las partículas de sílice en el caucho es insuficiente, de manera que hay desventajas que la viscosidad Moony de la composición de caucho llega a ser alta y la procesabilidad en la extrusión o similar es deficiente.

25 Además, como las superficies de las partículas de sílice son ácidas, presentan la desventaja de que se adsorbe una sustancia básica usada como acelerador de vulcanización para realizar la vulcanización insuficiente de la composición de caucho y por lo tanto el módulo elástico no aumenta. Para resolver las anteriores desventajas, se desarrollan agentes de acoplamiento de silano. En el último caso, sin embargo, la dispersión de partículas de sílice no llega a un nivel suficiente y en particular es difícil obtener industrialmente la buena dispersión de partículas de sílice.

30 Para proporcionar composiciones de caucho con una baja acumulación de calor, hasta ahora ha habido muchos desarrollos tecnológicos para mejorar la dispersabilidad de la carga usada en la composición de caucho. Entre ellas lo que se hace más popularmente es un procedimiento en el que un extremo de activación polimérica de un polímero de dieno obtenido por polimerización aniónica usando un compuesto de organolitio, en particular copolímero de estireno-butadieno se modifica con un grupo funcional que tiene una interacción con la carga. En las situaciones anteriores, se intenta de diversas maneras aplicar esta técnica a un sistema usando negro de carbón como carga de refuerzo.

35 Por ejemplo, se menciona un procedimiento en el que se usa negro de carbón como carga de refuerzo y se modifica el extremo de activación polimérico con un compuesto de estaño tal como tetracloruro de estaño o similar (véase el documento JP-B-5-87530), un procedimiento en el que se usa negro de carbón igual que el anterior y se modifican los dos extremos de activación polimérica con el compuesto de estaño (véase el documento JP-A-6-49279), un procedimiento en el que se usa negro de carbón igual que el anterior y se introduce un grupo amino en el extremo de activación polimérico (véanse los documentos JP-A-62-207342, JP-A-6-199923, JP-A-8-231658 y JP-A-8-225604) y similar.

40 Sin embargo, en la mayoría de las mejoras descritas en estos artículos de patente se examina el copolímero de estireno-butadieno. Aunque se reconoce el efecto de mejora en la baja acumulación de calor, cuando se aplica este copolímero a una superficie de rodadura o similar de un neumático de trabajos pesados, no se puede decir aún que sea suficiente la baja acumulación de calor.

45 Además, para mejorar la baja acumulación de calor y la resistencia al desgaste, se ha usado un caucho de cis-polibutadieno superior obtenido usando un catalizador de cobalto-níquel-neodimio junto con caucho natural de la época antigua. Sin embargo, la baja acumulación de calor aún es insuficiente igual que el anterior, de manera que se requiere más mejora para satisfacer las necesidades de marketing.

DIVULGACIÓN DE LA INVENCION

55 En la situación anterior, es un objeto de la invención proporcionar una composición de caucho con una alta interacción con negro de carbón, una buena resistencia al desgaste y una excelente baja acumulación de calor (baja pérdida por histéresis) usando un polímero de dienos conjugados modificado que proporciona las propiedades anteriores a la composición de caucho así como un neumático, en particular un neumático de trabajos pesados.

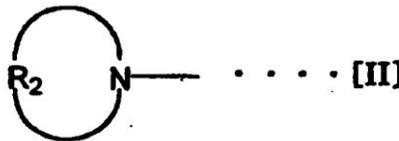
5 Los inventores han realizado diversos estudios para conseguir el objeto anterior y han encontrado que el objeto se puede conseguir mezclando un polímero de dienos conjugados polifuncional con un grupo funcional que consiste en al menos un grupo amino especificado y enlace estaño-carbono en su extremo molecular o cadena, en particular un caucho de cis-polibutadieno inferior polifuncional y un negro de carbón de alto grado como carga en la composición de caucho para suprimir un contenido en PCA procedente de un agente de reblandecimiento a un nivel bajo. La invención se ha realizado basándose en dicho conocimiento.

Es decir, la invención es como sigue:

10 (1) Una composición de caucho usando un polímero de dienos conjugados modificado, caracterizada por que comprende (A) 100 partes en masa de un componente de caucho que no contiene menos de 10% en masa de un polímero de dienos conjugados con una cadena polimérica con al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino sustituido representado por la siguiente fórmula (I):



20 (en la que R₁ es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo o aralquilo con un número de carbonos de 1-12) y un grupo amino cíclico representado por la siguiente fórmula (II):



(en la que R₂ es un grupo alquileno con 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido o un grupo oxi- o N-alquilaminoalquileno); (B) no menos de 20 partes en masa de negro de carbón y (C) no más que 1,0 parte en masa de un compuesto aromático policíclico (PCA).

(2) Una composición de caucho según el artículo (1), en la que el polímero de dienos conjugados es un copolímero de butadieno y un compuesto de vinilo aromático o un homopolímero de butadieno.

30 (3) Una composición de caucho según el artículo (2), en la que un contenido en enlace vinílico en porción de butadieno no es mayor que 25%.

(4) Una composición de caucho según el artículo (2) o (3), en la que un contenido del compuesto de vinilo aromático como componente copolimérico no es mayor que el 10% en masa.

35 (5) Una composición de caucho según uno cualquiera de los artículos (2)-(4), en la que el compuesto de vinilo aromático como componente copolimérico es estireno.

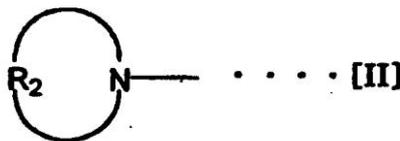
(6) Una composición de caucho según el artículo (2) o (3), en la que el polímero de dienos conjugados es polibutadieno.

(7) Una composición de caucho según uno cualquiera de los artículos (1)-(6), en la que el polímero de dienos conjugados presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) no mayor que -50°C.

40 (8) Una composición de caucho según uno cualquiera de los artículos (1)-(7), en la que R₁ en la fórmula (I) es grupo metilo, grupo etilo, grupo butilo, grupo octilo, grupo ciclohexilo, grupo 3-fenil-1-propilo o grupo isobutilo.

(9) Una composición de caucho según uno cualquiera de los artículos (1)-(7), en la que R₂ en la fórmula (II) es grupo tetrametileno, grupo hexametileno, grupo oxidietileno, grupo N-alquilazadietileno, grupo dodecametileno o grupo hexadecametileno.

45 (10) Una composición de caucho según uno cualquiera de los artículos (1)-(9), en la que el polímero de dienos conjugados se forma formando una disolución de uno o más monómeros polimerizables aniónicamente que consiste esencialmente en 1,3-butadieno en un disolvente hidrocarbonado y después polimerizar los monómeros con (D) una litioamina representada por una fórmula general de (AM)Li(Q)_y (en la que y es 0 o aproximadamente 0,5 a 3 y Q es un componente soluble seleccionado del grupo que consiste en un hidrocarburo, un éter, una amina y una mezcla de los mismos y AM es la fórmula (I):



5 (en la que R_2 es un grupo alquileno con 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido o un grupo oxi- o N-alquilaminoalquileno); (B) no menos de 20 partes en masa de negro de carbón y (C) no más de 1,0 parte en masa de un compuesto aromático policíclico (PCA).

10 El grupo amino sustituido de la fórmula (I) como grupo funcional del polímero de dienos conjugados usado en la composición de caucho de la invención no está particularmente limitado mientras el grupo R_1 en la fórmula es un grupo alquilo, cicloalquilo o aralquilo con un número de carbonos de 1-12, pero se mencionan de preferencia grupo metilo, grupo etilo, grupo butilo, grupo octilo, grupo ciclohexilo, grupo 3-fenil-1-propilo, grupo isobutilo y similares. En la fórmula (I), R_1 s puede ser el mismo o diferente.

15 Además, el grupo amino cíclico de la fórmula (II) como grupo funcional del polímero de dienos conjugados usado en la composición de caucho de la invención no está particularmente limitada mientras el grupo R_2 en la fórmula es un grupo alquileno con 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido o un grupo oxi- o N-alquilaminoalquileno.

20 En este momento, el alquileno sustituido incluye alquilenos monosustituídos a octasustituídos. Un sustituyente preferible es un grupo alquilo lineal o ramificado con un número de carbonos de 1 a aproximadamente 12, un grupo cicloalquilo, un grupo bicicloalquilo, un grupo arilo o un grupo aralquilo. Como grupo R_2 preferible se mencionan: grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo hexametileno, grupo oxidietileno, grupo N-alquilazadietileno, grupo dodecametileno, grupo hexadecametileno y similares.

25 También, existen muchos ejemplos útiles como aminas cíclicas incluyendo sustituyentes alquilo, cicloalquilo, arilo y aralquilo de aminas cíclicas y dicíclicas, pero no desea que limiten las mismas. Se mencionan 2-(2-etilhexil)pirrolidina; 3-(2-propil)pirrolidina; 3,5-bis(2-etilhexil) piperidina; 4-fenilpiperidina; 7-decil-1-azaciclotridecano; 3,3-dimetil-1-azaciclotetradecano; 4-dodecil-1-azaciclooctano; 4-(2-fenilbutil)-1-azaciclooctano; 3-etil-5-ciclohexil-1-azacicloheptano; 4-hexil-1-azacicloheptano; 9-isoamil-1-azacicloheptadecano; 2-metil-1-azacicloheptadecano-9-eno; 3-isobutil-1-azaciclododecano; 2-metil-7-terc-butil-1-azaciclododecano; 5-nonil-1-azaciclododecano; 8-(4'-metilfenil)-5-pentil-3-azaciclo[5.4.0]undecano; 1-butil-6-azaciclo[3.2.1]octano; 8-etil-3-azaciclo[3.2.1]octano; 1-propil-3-azaciclo[3.2.2]nonano; 3-(terc-butil)-7-azaciclo[4.3.0]nonano; 1,5,5-trimetil-3-azaciclo[4.4.0]decano y similares.

30 Además, se requiere que no menos del 10% en masa de un polímero de dienos conjugados con una cadena polimérica con al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupo amino di-sustituido y grupo amino cíclico (que se puede denominar como polímero de dienos conjugados modificado de ahora en adelante) se mezcla al componente de caucho de la composición de caucho según la invención.

No mezclando menos del 10% en masa del polímero de dienos conjugados modificado se puede obtener una excelente baja acumulación de calor.

35 La cantidad es de preferencia el 20-80% en masa, más de preferencia 30-65% en masa. Mezclando el polímero de dienos conjugados modificado en el intervalo anterior se puede obtener la excelente baja acumulación de calor mientras se mantiene la resistencia al desgaste de la composición de caucho.

40 El monómero de dieno conjugado en el polímero de dienos conjugados modificado es 1,3-butadieno. Como ejemplo de monómero de compuesto vinílico aromático que es un componente de copolímero se mencionan estireno, alfa-metilestireno, p-metilestireno, viniltolueno y vinilnaftaleno y en particular es preferible estireno.

El polímero de dienos conjugados modificado puede ser un copolímero de butadieno y un compuesto vinílico aromático o un butadieno homopolímero. Es preferible copolímero de estireno-butadieno como copolímero del dieno conjugado y el compuesto vinílico aromático. También, el contenido en estireno en el copolímero no es mayor que el 10% en masa.

45 El contenido en enlace vinílico de la porción de butadieno en el polímero de dienos conjugados modificado no es mayor que el 25%, de preferencia no mayor que el 16%. Limitando el contenido en estireno y el contenido en enlace vinílico de la porción de butadieno en el polímero de dienos conjugados modificado para los intervalos anteriores se puede obtener la composición de caucho según la invención con una buena resistencia al desgaste y una excelente baja acumulación de calor.

50 También, la temperatura de transición vítrea del polímero de dienos conjugados modificado es preferible que no sea mayor que -50°C .

Como procedimiento para introducir al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en grupo amino di-sustituido y grupo amino cíclico en el polímero de dienos conjugados, por ejemplo, hay un procedimiento en el que el grupo amino cíclico está unido por al menos un átomo de nitrógeno del mismo al grupo orgánico que contiene grupo 2-

en la que cada uno de R_4 , R_5 , R_6 , R_7 , R_8 y R_9 se seleccionan del grupo que consiste en grupos alquilo, cicloalquilo, alqueno y arilo con un número de carbonos de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 y grupo fenilo. El componente de metal M se selecciona del grupo que consiste en Na, K, Rb y Cs. El M preferible es Na o K.

5 Además, la mezcla de iniciador puede contener de preferencia el compuesto organometálico de metal alcalino en una relación de mezclado de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 0,02 equivalentes por 1 equivalente de litio en el iniciador de litioamina. El compuesto (E) se usa de preferencia en el caso de que se obtenga un polímero diano con un alto contenido en estireno.

Por otra parte, se puede usar un agente quelante como auxiliar en la mezcla de iniciador para realizar de manera uniforme la polimerización.

10 Como agente quelante útil se mencionan, por ejemplo, tetrametilenetilendiamina (TMEDA), acetales cíclicos de oxolanilo, oxolanilalcanos de tipo oligómero cíclico y similares. Los oxolanilalcanos de tipo oligómero cíclico son preferibles en particular, que en concreto incluyen 2,2-bis(tetrahidrofuril) propano.

15 Como monómero de dieno conjugado en el polímero de dienos conjugados modificado usado en la composición de caucho según la invención se mencionan 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-hexadieno y similares y como monómero vinílico aromático se mencionan estireno, alfa-metil estireno, p-metilestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno y similares.

Como polímero de dienos conjugados modificado lo más preferido es polibutadieno. Cuando el monómero de dienos conjugados modificado es copolímero de estireno-butadieno, una relación en masa preferible de monómero de estireno/1,3-butadieno está en un intervalo de 10/90-0/100.

20 Como disolvente de polimerización se usan por ejemplo, diversos hexanos, heptanos, octanos y mezclas de los mismos.

Para proporcionar una excelente baja acumulación de calor, es preferible que el polímero de dienos conjugados tenga al menos un grupo funcional que consista en grupo amino y al menos un enlace estaño-carbono o enlace silicio-carbono procedente de un agente de acoplamiento de $(R_3)_aZx_b$.

En este momento, Z es estaño o silicio y es preferible que Z sea estaño.

25 R_3 es un grupo alquilo con un número de carbonos de 1 a 20, un grupo cicloalquilo con un número de carbonos de 3 a 20, un grupo arilo con un número de carbonos de 6 a 20 o un grupo aralquilo con un número de carbonos de 7 a 20. Por ejemplo, R_3 incluye grupo metilo, grupo etilo, grupo n-butilo, grupo neofilo, grupo ciclohexilo, grupo n-octilo, grupo 2-etilhexilo y similares.

X es cloro o bromo y a es 0 a 3 y b es 1 a 4, siempre que $a+b = 4$.

30 Como agente de acoplamiento preferible se mencionan tetracloruro de estaño, $(R_3)_nSnCl_3$, $(R_3)_2SnCl_2$, $(R_3)_3SnCl$ y similares y es particularmente preferible tetracloruro de estaño.

También, se puede usar el otro modificador. Como modificador se mencionan de preferencia carbodimidaz, N-metilpirrolidinona, amidas cíclicas, ureas cíclicas, isocianatos, base de Schiff, 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y similares.

35 Un polímero de dienos conjugados modificado preferible usado en la composición de caucho según la invención es un polímero que contiene al menos un grupo funcional Am , en el que Am procede de un producto de reacción de una amina y un compuesto de organolitio. El polímero conjugado modificado preferible además es un polímero que indica una polifuncionalidad debido a que el polímero presenta un enlace estaño-carbono, en el que el enlace estaño-carbono puede proceder de un modificador preparado, por ejemplo, a partir de un agente de terminación, un agente de acoplamiento o un agente de unión.

40 Después de añadir el modificador anterior a un recipiente de reacción, se realiza la agitación en el recipiente durante aproximadamente 1 a aproximadamente 1.000 minutos, según lo cual se puede proporcionar el enlace estaño-carbono al polímero. Como resultado, se obtiene un polímero de dienos conjugados modificado que indica una mayor afinidad a negro de carbón como carga de refuerzo y que mejora la dispersibilidad del negro de carbón y que tiene una excelente baja acumulación de calor.

45 También, se requiere negro de carbón como el componente (B) para mezclarse en una cantidad no menor que 20 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho según la invención y además es preferible que se mezcle en una cantidad de 30-70 partes en masa. Cuando la cantidad de negro de carbón está en el intervalo anterior, la composición de caucho puede tomar un equilibrio entre la excelente baja acumulación de calor y la resistencia al desgaste.

50 El negro de carbón como el componente (B) es preferible que tenga una superficie específica de adsorción de nitrógeno (N_2SA) no menor que $70 \text{ m}^2/\text{g}$. Limitando la superficie específica de adsorción de nitrógeno del negro de carbón al intervalo anterior se puede asegurar la resistencia al desgaste de la composición de caucho.

Como negro de carbón, se prefieren HAF (N₂SA: 83 m²/g), ISAF (N₂SA: 111 m²/g) y SAF (N₂SA: 126 m²/g) y en particular son preferibles ISAF y SAF.

Además, se requiere que la cantidad del compuesto aromático policíclico como el componente (C) no sea mayor que 1,0 parte en masa por 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho según la invención.

5 De preferencia no es mayor que 0,5 partes en masa, lo más de preferencia 0 partes en masa.

La cantidad del agente de reblandecimiento mezclada es de preferencia no mayor que 15 partes en masa, más de preferencia

0-10 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho.

10 En la composición de caucho según la invención, es necesario un alto equilibrio de la baja acumulación de calor y la resistencia al desgaste. Para asegurar la resistencia al desgaste, es preferible usar negro de carbón con una fuerte acción de refuerzo, por ejemplo, clase ISAF y SAF. Sin embargo, es difícil dispersar de manera uniforme el negro de carbón ya que el tamaño de partícula llega a ser pequeño.

15 Como manera mejorada, la composición de caucho según la invención mejora la afinidad con el negro de carbón y mejora la dispersabilidad de negro de carbón usando un polibutadieno modificado polifuncional incluyendo un grupo funcional preparado a partir de un grupo amino en un extremo del polímero y enlace estaño-carbono diferente del grupo amino en una cadena molecular o extremo del polímero, según lo cual se puede conseguir el establecimiento de baja acumulación de calor y resistencia al desgaste, pero la mezcla del agente de reblandecimiento se realiza con frecuencia para mejorar más la dispersión y operabilidad.

20 Sin embargo, el compuesto aromático policíclico (PCA) incluido en el agente de reblandecimiento actúa como agente de captura de radicales en la molienda de la composición de caucho y enmascara el sitio activo del grupo funcional, que tiene una posibilidad de que se perjudique el valiosísimo efecto de mejora de la dispersión. Por lo tanto, es preferible que el compuesto aromático policíclico (PCA) en el agente de reblandecimiento se haga tan pequeño como sea posible.

25 Como procedimiento para retirar el componente PCA del agente de reblandecimiento, por lo tanto, se realiza un tratamiento secundario tal como un procedimiento de extracción selectiva con un disolvente, un procedimiento por tratamiento por hidrogenación o similar. En el caso de usar el agente de reblandecimiento, se puede obtener una composición de caucho con una excelente baja acumulación de calor y una alta resistencia al desgaste usando un agente de reblandecimiento con un componente PCA inferior como se mencionó anteriormente sin perjudicar a la dispersión del negro de carbón.

30 En la composición de caucho según la invención, es preferible que se incluya caucho natural y/o caucho de poliisopreno en una cantidad no menor que 20% en masa como otro caucho en el componente de caucho que contiene el polímero de dienos conjugados modificado. Más de preferencia no es menor que 40% en masa.

Cuando no se incluye menos del 20% en masa de caucho natural y/o caucho de poliisopreno en la composición de caucho, la operabilidad, las propiedades de fractura y baja acumulación de calor mejoran y se elimina la disminución de la resistencia al desgaste.

35 Por otra parte, es preferible caucho natural desde un punto de vista del equilibrio entre las realizaciones. En el sistema de mezcla del caucho de polibutadieno modificado y el caucho natural, la mayor parte del negro de carbón se distribuye en el polibutadieno modificado, a fin de que se desarrolle el efecto de mejorar la dispersión del negro de carbón más notablemente.

40 Además, los otros cauchos tales como el caucho estireno-butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de cloropreno, caucho de butilo y similares se pueden añadir a la composición de caucho dentro de un intervalo que no perjudique a los efectos de la composición de caucho según la invención. Se pueden usar solos o en una asociación de dos o más.

45 También, la composición de caucho usada en el neumático según la invención se puede mezclar apropiadamente con los otros aditivos para caucho tales como azufre, un acelerador de vulcanización, un antioxidante y similar, si es necesario.

Además, es preferible que un extraíble de la composición de caucho después de vulcanización con acetona-cloroformo no sea mayor que 20% en masa por la masa de la composición de caucho después de vulcanización. Cuando el extraíble con acetona-cloroformo después de la vulcanización satisface el intervalo anterior, se puede obtener una composición de caucho con excelente resistencia al desgaste y baja acumulación de calor.

50 La composición de caucho según la invención se obtiene moliendo mediante una máquina de moler tal como rodillos, mezclador interno o similar y se puede usar como un miembro para el neumático según la invención o un neumático que constituye un miembro tal como una porción de la superficie de rodadura de un neumático (superficie de rodadura de la cubierta y/o bajo la superficie de rodadura), carcasa, costado, porción de vena o similar. Particularmente, se usa de preferencia como una composición de caucho para una porción de la superficie de rodadura (superficie de rodadura de

la cubierta y/o bajo la superficie de rodadura) de un neumático de trabajos pesados según la invención equilibrando altamente la resistencia al desgaste y la baja acumulación de calor.

5 El neumático según la invención es producido por el procedimiento normal usando la composición de caucho. Es decir, la composición de caucho que contiene los diversos aditivos anteriores, si es necesario, se extruye en cada neumático constituyendo miembros en una etapa de no curado y unidos en una máquina de construcción de neumáticos y conformados por el procedimiento normal para formar un neumático verde. Después, se calienta el neumático verde en una máquina de vulcanización bajo presión para producir un neumático.

El neumático así obtenido según la invención es excelente en la acumulación de calor y puede mejorar considerablemente la resistencia al desgaste.

10 También, se puede usar el neumático según la invención cargando un gas tal como nitrógeno del aire o similar en su interior.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustración de la invención y no se desea que limiten los mismos.

<Ejemplos>

Se realizan diversas medidas por los siguientes procedimientos..

15 (Propiedades de polímero de dienos conjugados)

(1) Micro-estructura de polímero

El contenido en enlace vinílico (enlace-1,2) y el contenido en estireno en la unidad de dienos conjugados se miden a partir de relaciones integrales de espectros RMN de ¹H (dispositivo RMN Alfa 400 MHz, preparado por JEOL Ltd. en CDCl₃).

20 Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(2) Eficacia de acoplamiento de polímero (%)

Como eficacia de acoplamiento se usa una relación de área de picos en un lado de peso molecular alto entre datos obtenidos por cromatografía de permeación en gel (GPC). Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1.

(Realizaciones de caucho vulcanizado)

25 (1) Tan δ

Se mide Tan δ a 50°C usando Ares preparada por RHEOMETRICS. Se indica por un índice sobre la base de que una composición de caucho de control es 100, en que cuanto menor sea el valor del índice menor tan δ (baja acumulación de calor). En este momento, se usa el Ejemplo Comparativo 1 en la Tabla 2, Ejemplo Comparativo 4 en la Tabla 3, Ejemplo Comparativo 8 en la Tabla 4 y Ejemplo Comparativo 9 en la Tabla 5, como composición de caucho de control.

30 Los resultados de la evaluación se muestran en las Tablas 2-5.

(2) Resistencia al desgaste

Se calcula según la siguiente ecuación usando una cantidad de pérdida por desgaste mediante máquina para ensayos de abrasión de Lambourn. Resistencia al desgaste = [(pérdida de peso de una muestra de la composición de caucho de control)/(pérdida de peso de una muestra que se tiene que ensayar)] x 100

35 Es decir, muestra la resistencia al desgaste de la muestra que se tiene que ensayar cuando la composición de caucho de control es 100, en que cuanto mayor es el valor numérico, mejor la resistencia al desgaste. En este caso, se usa el Ejemplo Comparativo 1 en la Tabla 2, el Ejemplo Comparativo 4 en la Tabla 3, el Ejemplo Comparativo 8 en la Tabla 4 y el Ejemplo Comparativo 9 en la Tabla 5 como composición de caucho de control asimismo tan δ. Los resultados de la evaluación se muestran en las Tablas 2-5.

40 (3) Proceso de extracción con acetona-cloroformo

Es según JIS K6350. Los resultados de la evaluación se muestran en las Tablas 2-5.

Ejemplo de Producción 1 (Procedimiento de producción de polímero A) no modificación H-H

45 En un recipiente de vidrio a presión de aproximadamente 900 ml de capacidad secado y purgado con nitrógeno se cargan 283 g de ciclohexano, 50 g de monómero de 1,3-butadieno y una disolución de ciclohexano de 0,0057 mmoles de 2,2-ditetrahidrofurilpropano y se añaden 0,57 mmoles de n-butilitio (BuLi), que se puso en un baño caliente de 50°C provisto de un agitador para realizar polimerización durante 4,5 horas. El grado de conversión es aproximadamente 100%. A este sistema de polimerización se añaden 0,5 ml de una disolución al 5% de 2,6-di-terc-butilparacresol (BHT) en isopropanol para detener la reacción y además se realiza el secado por la manera habitual para obtener un polímero

A. El contenido de enlace vinílico en porción de butadieno es 14% y la eficacia de acoplamiento es 0%.

Ejemplo de Polimerización 2 (Procedimiento de producción de polímero B) modificación N-H

5 En un recipiente de vidrio a presión de aproximadamente 900 ml de capacidad secado y purgado con nitrógeno se cargan 283 g de ciclohexano, 50 g de monómero de 1,3-butadieno y una disolución de ciclohexano de cada uno de 0,0057 mmoles de 2,2-ditetrahidrofurilpropano y 0,513 mmoles de hexametilenoimina y se añadieron 0,57 mmoles de n-butillitio (BuLi), que se pone en un baño caliente de 50°C provisto de un agitador para realizar polimerización durante 4,5 horas. El grado de conversión es aproximadamente 100%. A este sistema de polimerización se añaden 0,5 ml de una disolución al 5% de 2,6-di-terc-butilparacresol (BHT) en isopropanol para detener la reacción y además se realiza el secado por la manera habitual para obtener un polímero B. El contenido de enlace vinílico en porción de butadieno es 14% y la eficacia de acoplamiento es 1%

Ejemplo de Polimerización 3 (Procedimiento de producción de polímero C) modificación H-Sn

15 En un recipiente de vidrio a presión de aproximadamente 900 ml de capacidad secado y purgado con nitrógeno se cargan 283 g de ciclohexano, 50 g de monómero de 1,3-butadieno y una disolución de ciclohexano de 0,0057 mmoles de 2,2-ditetrahidrofurilpropano y se añaden 0,57 mmoles de n-butillitio (BuLi), que se pone en un baño caliente de 50°C provisto de un agitador para realizar polimerización durante 4,5 horas. El grado de conversión es aproximadamente 100%. A este sistema de polimerización se añade una disolución de 0,100 mmoles de tetracloruro de estaño en ciclohexano, que se agita a 50°C durante 30 minutos. Después de eso, se añaden 0,5 ml de una disolución al 5% de 2,6-di-terc-butilparacresol (BHT) en isopropanol para detener la reacción y además se realiza el secado por la manera normal para obtener un polímero C. El contenido de enlace vinílico en porción de butadieno es 14% y la eficacia de acoplamiento es 69%.

Ejemplo de Polimerización 4 (Procedimiento de producción de polímero C) modificación N-Sn

25 En un recipiente de vidrio a presión de aproximadamente 900 ml de capacidad secado y purgado con nitrógeno se cargan 283 g de ciclohexano, 50 g de monómero de 1,3-butadieno y una disolución de ciclohexano de cada uno de 0,0057 mmoles de 2,2-ditetrahidrofurilpropano y 0,513 mmoles de hexametileno-imina y se añaden 0,57 mmoles de n-butillitio (BuLi), que se pone en un baño caliente de 50°C provisto de un agitador para realizar polimerización durante 4,5 horas. El grado de conversión es aproximadamente 100%. A este sistema de polimerización se añade una disolución de 0,100 mmoles de tetracloruro de estaño en ciclohexano, que se agitó a 50°C durante 30 minutos. Después de eso, se añaden 0,5 ml de una disolución al 5% de 2,6-di-terc-butilparacresol (BHT) en isopropanol para detener la reacción y además se realiza el secado por la manera habitual para obtener un polímero D. El contenido de enlace vinílico en porción de butadieno es 14% y la eficacia de acoplamiento es 65%.

Tabla 1

Polímero	A	B	C	D	E
Contenido de enlace vinílico (%)	14	14	14	14	2
Temperatura de transición vítrea (Tg)	-95	-95	-95	-95	-104
Eficacia de acoplamiento (%)	0	1	69	65	0

35 Se prepara una composición de caucho mezclando negro de carbón, agente de reblandecimiento, ácido esteárico, antioxidante 6C, óxido de cinc, acelerador de la vulcanización CZ y azufre basado en 100 partes en masa del componente de caucho según las clases y cantidades mostradas en las Tablas 2-5.

Cada una de estas composiciones de caucho no curadas se vulcaniza a 150°C durante 30 minutos para obtener una composición de caucho vulcanizado y la realización de acumulación de calor, la resistencia al desgaste y la cantidad de extracción con acetona-cloroformo se evalúan por los procedimientos anteriores.

Tabla 2

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 3
Caucho natural	50	50	50	50	50
(Caucho de polibutadieno)					
Polímero A	50				
Polímero B		50			
Polímero C			50		
Polímero D				50	
Polímero E					50

Negro de carbón	50	50	50	50	50
Agente de reblandecimiento A	0	0	0	0	0
Agente de reblandecimiento B	0	0	0	0	0
Ácido esteárico	2	2	2	2	2
Antioxidante 6c	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Óxido de cinc	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Acelerador de vulcanización CZ	1,4	1,4	1,4	1,4	1,4
Azufre	1	1	1	1	1
Contenido PCA	0	0	0	0	0
Tan δ	100	83	95	70	107
Anchura mejorada contra no modificación	0	17	5	30	-7
Resistencia al desgaste	100	109	104	112	129
extraíble con acetona-cloroformo (%)	4	4	4	4	4
<p>*1 Polímero E: cis polibutadieno superior preparado por Ube Industries, Ltd., nombre comercial [150I] *2 Negro de carbón: ISAF (N2SA: 111 m²/g) *3 Agente de reblandecimiento A: Contenido PCA 21,4% en masa *4 Agente de reblandecimiento B: Contenido PCA 2,5% en masa *5 Antioxidante 6C: N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina *6 Acelerador de vulcanización CZ: N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida</p> <p>Nota) el valor numérico descrito en cada columna de negro de carbón, agente de reblandecimiento, ácido esteárico, antioxidante, óxido de cinc, acelerador de vulcanización y azufre en la Tabla 2 es un valor de parte en masa por 100 partes en masa del componente de caucho.</p>					

Ejemplos Comparativos 1-3 y Ejemplos 1-2

5

Como se muestra en la Tabla 2, mezclando un caucho de cis-polibutadieno inferior con al menos un grupo funcional de grupo amino especificado (Ejemplo 1) o un caucho de cis-polibutadieno inferior polifuncional con un grupo funcional de grupo amino especificado y enlace estaño-carbono en su extremo molecular o cadena y un negro de carbón de alto grado como carga en la composición de caucho se mejora la resistencia al desgaste cuando se compara con el caucho de cis-polibutadieno inferior no modificado y en particular la baja acumulación de calor está en gran parte mejorada y el efecto de mejora del Ejemplo 2 es en particular excelente.

Tabla 3

	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7
Caucho natural	50	50	50	50
(Caucho de polibutadieno)				
Polímero A	50			
Polímero B		50		
Polímero C			50	
Polímero D				50
Negro de carbón	50	50	50	50
Agente de reblandecimiento A	10	10	10	10
Agente de reblandecimiento B	0	0	0	0
Ácido esteárico	2	2	2	2
Antioxidante 6c	1,5	1,5	1,5	1,5
Óxido de cinc	3,5	3,5	3,5	3,5
Acelerador de vulcanización CZ				

Azufre	1,4 1	1,4 1	1,4 1	1,4 1
Contenido PCA (partes en masa)	2,1	2,1	2,1	2,1
Tan δ	100	94	97	78
Anchura mejorada contra no modificación	0	6	3	22
Resistencia al desgaste	100	103	103	109
extraíble con acetona-cloroformo (%)	9	9	9	9

Ejemplos Comparativos 4-7

5 Los ejemplos comparativos anteriores se obtienen mezclando además 2,1 partes en masa de PCA (10 partes en peso del agente de reblandecimiento A) a las composiciones de caucho mostradas en la Tabla 2, a partir de la que se entiende que el efecto de disminuir tan δ se acaba por la adición del agente de reblandecimiento como se muestra en la Tabla 3.

Tabla 4

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo 3
Caucho natural	50	50	50	50
(Caucho de polibutadieno)				
Polímero A	50		50	
Polímero B		50		50
Negro de carbón	50	50	50	50
Agente de reblandecimiento A	0	0	3,5	3,5
Agente de reblandecimiento B	0	0	0	0
Ácido esteárico	2	2	2	2
Antioxidante 6c	1,5	1,5	1,5	1,5
Óxido de cinc	3,5	3,5	3,5	3,5
Acelerador de vulcanización CZ				
Azufre	1,4 1	1,4 1	1,4 1	1,4 1
Contenido PCA (partes en masa)	0	0	0,75	0,75
Tan δ	100	83	100	84
Anchura mejorada contra no modificación	0	17	0	16
Resistencia al desgaste	100	109	100	107
extraíble con acetona-cloroformo (%)	4	4	6	6

Tabla 5

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo 4
Caucho natural	50	50	50	50
(Caucho de polibutadieno)				
Polímero A	50		50	
Polímero B		50		50
Negro de carbón	50	50	50	50
Agente de reblandecimiento A	0	0	0	0
Agente de reblandecimiento B	0	0	10	10
Ácido esteárico	2	2	2	2
Antioxidante 6c	1,5	1,5	1,5	1,5
Óxido de cinc	3,5	3,5	3,5	3,5
Acelerador de vulcanización CZ	1,4	1,4	1,4	1,4
Azufre	1	1	1	1
Contenido PCA (partes en masa)	0	0	0,25	0,25
Tan δ	100	83	100	83
Anchura mejorada contra no modificación	0	17	0	17
Resistencia al desgaste	100	109	100	104
extraíble con acetona-cloroformo (%)	4	4	9	9

Ejemplos Comparativos 8-9 y Ejemplos 3-4

- 5 Como se muestra en las Tablas 4 y 5, el efecto de disminuir tan δ es sustancialmente igual cuando el contenido PCA es menor que 1,0 parte en masa.

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

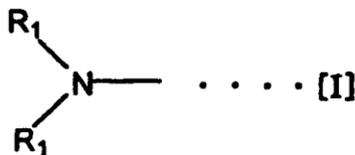
- 10 En la composición de caucho según la invención, la afinidad con negro de carbón se mejora usando un polibutadieno modificado polifuncional con un grupo funcional de grupo amino en un extremo del polímero o además un enlace estaño-carbono distinto del grupo amino en una cadena molecular o un extremo del polímero y además la dispersión de negro de carbón se mejora suprimiendo el contenido PCA procedente del agente de reblandecimiento a un nivel bajo, según lo cual se puede establecer simultáneamente la excelente baja acumulación de calor y resistencia al desgaste.

En particular, los neumáticos de trabajos pesados con una excelente acumulación de calor y una resistencia al desgaste mejorada se pueden proporcionar aplicando la composición de caucho anterior a una porción de la superficie de rodadura.

REIVINDICACIONES

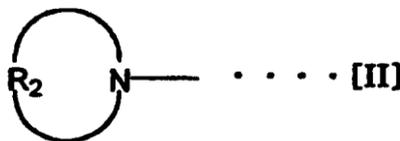
1. Una composición de caucho usando un polímero de dienos conjugados modificado, que comprende:

5 (A) 100 partes en masa de un componente de caucho que no contiene menos del 10% en masa de un polímero de dienos conjugados con una cadena polimérica con al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino sustituido representado por la siguiente fórmula (I):



10

(en la que R₁ es independientemente un grupo alquilo, cicloalquilo o aralquilo con un número de carbonos de 1-12) y un grupo amino cíclico representado por la siguiente fórmula (II):



15

(en la que R₂ es un grupo alquileno con 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido o un grupo oxi- o N-alquilaminoalquileno);

(B) no menos de 20 partes en masa de negro de carbón y

20 (C) no más de 1,0 parte en masa de un compuesto aromático policíclico (PCA), en el que el polímero de dienos conjugados es un homopolímero de butadieno o un copolímero de butadieno y un compuesto vinílico aromático y en el que un contenido del compuesto vinílico aromático como un componente de copolímero no es mayor que el 10% en masa.

25 2. Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que un contenido en enlace vinílico en porción de butadieno no es mayor que 25%.

3. Una composición de caucho según la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto vinílico aromático como componente de copolímero es estireno.

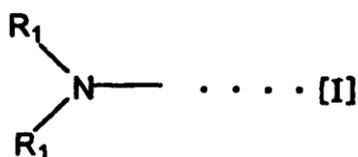
4. Una composición de caucho según la reivindicación 1 ó 2, en la que el polímero de dienos conjugados es polibutadieno.

30 5. Una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el polímero de dienos conjugados tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) no mayor que -50°C.

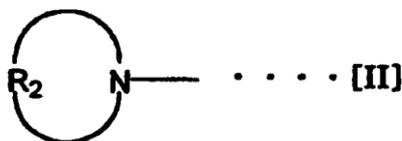
6. Una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que R₁ en la fórmula (I) es grupo metilo, grupo etilo, grupo butilo, grupo octilo, grupo ciclohexilo, grupo 3-fenil-1-propilo o grupo isobutilo.

35 7. Una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que R₂ en la fórmula (II) es grupo tetrametileno, grupo hexametileno, grupo oxidietileno, grupo N-alquilazadietileno, grupo dodecametileno o grupo hexadecametileno.

40 8. Una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en la que el polímero de dienos conjugados se forma formando una disolución de uno o más monómeros polimerizables aniónicamente que consiste esencialmente en 1,3-butadieno en un disolvente hidrocarbonado y después polimerizando los monómeros con (D) una litioamina representada por una fórmula general de (AM)Li(Q)_y (en la que y es 0 o aproximadamente 0,5 a 3 y Q es un componente soluble seleccionado del grupo que consiste en un hidrocarburo, un éter, una amina y una mezcla de los mismos y AM es la fórmula (I):



(en la que R1 es el mismo como se mencionó anteriormente) o la fórmula (II):



5

(en la que R₂ es el mismo como se mencionó anteriormente)) o una mezcla del punto (D) y (E) un compuesto organometálico de metal alcalino como un iniciador de polimerización.

10

9. Una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que el polímero de dienos conjugados tiene al menos un enlace estaño-carbono o enlace silicio-carbono procedente de un agente de acoplamiento de una fórmula: (R₃)_aZX_b (en la que Z es estaño o silicio y R₃ se selecciona del grupo que consiste en un grupo alquilo con un número de carbonos de 1-20, un grupo cicloalquilo con un número de carbonos de 3-20, un grupo arilo con un número de carbonos de 6-20 y un grupo aralquilo con un número de carbonos de 7-20 y a es 0 a 3, b es 1 a 4 y a+b = 4.

15

10. Una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que no menos del 20% en masa de caucho natural y/o caucho de poliisopreno está incluido en 100 partes en masa del componente de caucho que contiene el polímero de dienos conjugados.

11. Una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en la que negro de carbón como el componente (B) tiene una superficie específica de adsorción de nitrógeno (N₂SA) no menor que 70 m²/g.

12. Una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en la que PCA como el componente (C) procede de un agente de reblandecimiento.

20

13. Una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en la que un extraíble de la composición de caucho después de vulcanización con acetona-cloroformo no es mayor que el 20% en masa por la masa de la composición de caucho después de vulcanización.

14. Un neumático caracterizado por el uso de una composición de caucho como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

25

15. Un neumático según la reivindicación 14, en la que la composición de caucho se aplica a una superficie de rodadura.

16. Un neumático según la reivindicación 14 ó 15, en el que el neumático es un neumático de trabajos pesados.