



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 364 397**

51 Int. Cl.:

**C08L 7/00** (2006.01)

**C08L 15/00** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C08K 5/25** (2006.01)

**C08K 5/30** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **03756736 .9**

96 Fecha de presentación : **21.10.2003**

97 Número de publicación de la solicitud: **1555291**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.07.2005**

54 Título: **Neumáticos para carga pesada.**

30 Prioridad: **23.10.2002 JP 2002-307903**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**01.09.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**01.09.2011**

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

72 Inventor/es: **Aoki, Hirofumi**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 364 397 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

Neumáticos para Carga Pesada

### Campo Técnico

5 La presente invención se refiere a un neumático de alto rendimiento y, más particularmente, a un neumático de alto rendimiento que mejora considerablemente su resistencia al desgaste desparejo

### Antecedentes de la Técnica

10 Hasta ahora, a los efectos de controlar el desgaste desparejo del neumático, se han utilizado varios medios en el diseño de las ranuras de la banda de rodadura, en la forma de la corona de la banda de rodadura, en el patrón de la banda de rodadura o similares, como ranuras de defensa y ranuras laterales, y similares. Sin embargo, estos medios presentan el problema de que el control del desgaste desparejo es insuficiente. En general, el desgaste no uniforme se produce en las nervaduras, tacos y similares de la banda de rodadura del neumático debido a varios factores antes de que se produzca el desgaste desparejo en el neumático.

15 Puesto que un desgaste no uniforme de este tipo obedece a presión en la dirección radial, presión en una dirección circunferencial o una presión combinada en ambas direcciones con respecto a una dirección giratoria del neumático, se intenta mejorar la resistencia al desgaste desparejo utilizando una composición de caucho que difícilmente se vea afectada a estas presiones en una banda de rodadura y combinándola con una estructura de neumático.

20 A los efectos de impedir el desgaste desparejo del neumático, se utiliza un procedimiento que emplea una composición de caucho combinado con caucho de copolímero estireno-butadieno en la banda de rodadura para aumentar la pérdida de histéresis. Sin embargo, la combinación de caucho de copolímero estireno-butadieno deteriora la acumulación de calor del neumático, por lo cual particularmente existe una restricción en la cantidad de combinación de este en neumáticos de alto rendimiento.

25 En la presente, se propone utilizar caucho estireno butadieno polimerizado en solución modificado en un terminal de su molécula de polímero para aumentar la dispersión de negro de carbón a través de un efecto de acoplamiento de su terminal modificado, por medio del cual se mejora la generación de calor propio para reducir la acumulación de calor para establecer la resistencia al desgaste desparejo y la acumulación de calor (véase, por ejemplo, JP-A-11-217004, página 3). Sin embargo, esto no es suficiente para el neumático de alto rendimiento.

30 Además, se propone una técnica para establecer la resistencia al desgaste desparejo y la acumulación de calor mediante una combinación de caucho de copolímero estireno-butadieno polimerizado en solución, sílice y un agente de acoplamiento de silano (véase, por ejemplo, JP-A-11-59116, página 1).

En los documentos JP 2002-146101, EP-A-1184412, US2001/0031795, US5856393 y EP0491229 se divulgan neumáticos de caucho y composiciones de caucho para estos.

35 Sin embargo, la sílice tiene un efecto tal que la acumulación de calor no disminuye al tiempo que aumenta la pérdida de histéresis, pero bajo condiciones severas de uso se teme que disminuya la resistencia al desgaste en el neumático de alto rendimiento. En tal técnica de combinación, la resistencia al desgaste desparejo y la acumulación de calor están en relación de conflicto y es difícil establecerlos simultáneamente.

### Descripción de la Invención

40 Ante la situación planteada anteriormente, la invención se realiza para resolver los problemas mencionados y consiste en proporcionar un neumático de alto rendimiento que mejora considerablemente la resistencia al desgaste desparejo sin perjudicar la acumulación de calor y la resistencia al desgaste del neumático.

45 El inventor ha hallado que al combinar las cantidades apropiadas de caucho de copolímero estireno-butadieno polimerizado en solución con un alto contenido cis, sílice y un compuesto hidrazona especificado, en una composición de caucho para una banda de rodadura de un neumático se puede mejorar la pérdida de histéresis al mismo tiempo que controlar la auto-acumulación de calor del caucho y se puede mejorar la resistencia al desgaste desparejo sin deteriorar la acumulación de calor y la resistencia al desgaste y, como resultado, la invención logra su objetivo.

50 Es decir, la invención proporciona un neumático de alto rendimiento que se caracteriza por utilizar como caucho para banda de rodadura una composición de caucho que se obtiene combinando 100 partes en masa de un componente de caucho que consiste en un 90-30% en masa de (a) caucho natural y un 10-70% en masa de (b) caucho de copolímero estireno-butadieno polimerizado en solución que contiene estaño en al menos una porción media de la cadena molecular de polímero y un terminal de la cadena molecular y que tiene un contenido de

estireno enlazado de un 28-45% en masa y un contenido de enlace de vinilo en una porción de butadieno de menos de 30 mol% con 0,3-3,0 partes en masa de (e) compuesto de hidrazona y 40-60 partes en masa en total de (c) negro de carbón y (d) sílice, siempre que una cantidad de (d) sílice como relleno sea de 5-20 partes en masa.

### **Modo mejor de llevar a cabo la invención**

5 Como el componente (a) de la composición de caucho que se utiliza en el neumático de conformidad con la invención es caucho natural, pero se puede remplazar una parte del caucho natural con caucho poliisopreno que tiene la misma estructura que el caucho natural.

La cantidad de (a) caucho natural es un 90-30% en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho, preferentemente un 60-40% en masa. Cuando la cantidad de componente (a) excede un 90% en masa, no hay efecto en la resistencia al desgaste desparejo, mientras que cuando es menor a un 30% en masa, es difícil mantener una baja acumulación de calor.

En la composición de caucho utilizada en el neumático de conformidad con la invención, como componente (b) se utiliza caucho de copolímero estireno-butadieno polimerizado en solución que contiene estaño en al menos una porción media de la cadena molecular del polímero y un terminal de la cadena molecular y que tiene un contenido de estireno enlazado de 28-45% en masa y un contenido de enlace de vinilo en una porción de butadieno de menos de un 30 mol%.

La cantidad de (b) caucho de copolímero estireno-butadieno polimerizado en solución es de un 10-70% en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho, preferentemente un 40-60% en masa. Cuando la cantidad del componente (b) es menor a un 10% en masa, el efecto de mejora sobre el desgaste desparejo es reducido, mientras que cuando excede un 70% en masa, las propiedades de fractura se deterioran considerablemente.

Además, el contenido de estireno enlazado en el componente (b) de la composición de caucho que se utiliza en el neumático de conformidad con la invención es de un 28-45% en masa. Cuando el contenido es menor a un 28% en masa, el efecto de establecer la resistencia al desgaste desparejo y la baja acumulación de calor es reducido, mientras que cuando excede un 45% en masa, la resistencia al desgaste se deteriora.

Además, el contenido de enlace de vinilo en el componente (b) es menor a 30 mol%. Cuando el contenido no es menor a 30 mol% disminuye la resistencia al desgaste.

En el componente (b), una estructura molecular de una porción de reacción, que se forma haciendo reaccionar un carbanión terminal del grupo hidrocarburo enlazado al copolímero de estireno-butadieno obtenido a través de un iniciador de organolitio que consiste en un grupo hidrocarburo y litio con un agente de acoplamiento o un agente modificador, tiene un enlace estaño-carbono.

Por ejemplo, la estructura molecular de la porción de reacción, que se forma mediante una reacción estequiométrica entre un carbanión terminal unilateral de un copolímero de estireno-butadieno enlazado a un terminal de grupo butilo obtenido a través de un iniciador de butil-litio que consiste en un grupo butilo como un grupo hidrocarburo y litio y tetracloruro de estaño como agente de acoplamiento, tiene una estructura en la que cuatro copolímeros de estireno-butadieno con terminal butilo están enlazados a estaño, es decir, una estructura en la que existe un enlace estaño-carbono en una porción media del polímero final.

Cuando se utiliza cloruro de tributil estaño como agente modificador en lugar de tetracloruro de estaño en la realización anterior, se obtiene un polímero final que tiene una estructura de enlace estaño-carbono en el otro terminal del copolímero estireno-butadieno terminal del grupo butilo.

La estructura anterior tiene una interacción con un relleno como negro de carbón o similar y es esencial para mejorar la propiedad de baja histéresis y la resistencia al desgaste.

Además, a los efectos de proporcionar propiedades excelentes, el peso molecular medio antes de la reacción de modificación del componente (b) es preferentemente  $5 \times 10^4$ - $100 \times 10^4$ , más preferentemente de  $10 \times 10^4$ - $100 \times 10^4$ , y también se prefiere una distribución de peso molecular antes de la reacción de modificación de 1,0-1,3.

Además, el procedimiento de producción del componente (b) no está particularmente limitado siempre que se obtenga la estructura molecular definida en la invención, pero el copolímero del componente (b) se obtiene fácilmente mediante el siguiente procedimiento (el cual se divulga en detalle, por ejemplo, en JP-A-9-316132). El copolímero de estireno-butadieno del componente (b) se obtiene copolimerizando estireno y butadieno en un solvente de hidrocarburo en presencia de (1) un iniciador de organolitio que consiste en un grupo hidrocarburo y litio, (2) al menos un compuesto de potasio seleccionado del grupo que consiste por alcoholato de potasio, sulfonato de potasio y carboxilato de potasio, y (3) al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en

compuestos éter y compuestos amina, y agregando un compuesto de estaño como agente modificador después de la copolimerización.

5 Como solvente de hidrocarburo se puede utilizar un solvente de hidrocarburo aromático como benceno, tolueno, xileno o similar; un solvente de hidrocarburo alifático como n-pentano, n-hexano, n-butano o similar; un solvente de hidrocarburo alicíclico como metilciclopentano, ciclohexano o similar; y una mezcla de estos, sin limitaciones particulares.

Como iniciador de organolitio, cabe mencionar los alquil-litios, como metal-litio, etil-litio, propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio, hexil-litio, octal-litio y similares; aril-litios, como fenil-litio, tolil-litio y similares; y aralquil-litio, como bencil-litio y similares.

10 Entre ellos, se prefieren n-butil-litio y sec-butil-litio desde el punto de vista de la producción industrial. Estos iniciadores de organolitio se pueden utilizar solos o en combinaciones de dos o más.

15 La cantidad que se agrega de dicho iniciador de polimerización se determina de conformidad con el peso molecular deseado del copolímero, pero generalmente es de 0,05-15 mmol, preferentemente 0,1-10 mmol por 100 g del monómero. Cuando la cantidad excede los 15 mmol, es difícil obtener un peso molecular más alto, mientras que cuando es menor a 0,05 mmol, la polimerización no se puede realizar.

20 Como aleatorizador se utiliza un compuesto de potasio, un compuesto de éter y un compuesto amina. El término "aleatorizador" utilizado en la presente significa un compuesto que tiene la capacidad de aumentar el contenido de enlace de vinilo en la porción butadieno del copolímero de estireno butadieno (esta capacidad es reducida en el compuesto de potasio), una aleatorización de la distribución de composición de la unidad de butadieno y la unidad de estireno, y similares.

Los compuestos de potasio utilizados en la presente son alcoholato de potasio, sulfonato de potasio y/o carboxilato de potasio. Como alcoholato de potasio se puede mencionar, por ejemplo, t-butilato de potasio, t-amilato de potasio, etilato de potasio, isopropilato de potasio, octilato de potasio, dodecilato de potasio, nonilfenilato de potasio y similares. Entre ellos, considerando el efecto, se prefieren el t-amilato de potasio y el nonilfenilato de potasio.

25 Como sulfonato de potasio se puede mencionar, por ejemplo, el dodecilbenceno sulfonato de potasio, naftaleno sulfonato de potasio y similares. Entre ellos, considerando el efecto, se prefiere el dodecilbenceno sulfonato de potasio.

30 Como carboxilato de potasio se puede mencionar, por ejemplo, el estearato de potasio, decanoato de potasio, dodecanoato de potasio, octoato de potasio, naftato de potasio y similares. Entre ellos, considerando el efecto, se prefiere el naftato de potasio.

La cantidad del compuesto de potasio que se agrega es de 0,01-0,2 mol equivalentes a 1 mol de litio, preferentemente el equivalente a 0,03-0,09 mol, considerando el efecto. Cuando la cantidad es menor al equivalente a 0,01 mol, no hay efecto como aleatorizador, mientras que cuando excede el equivalente a 0,2 mol, ocurren reacciones secundarias indeseables como la metalación.

35 Además, el compuesto de éter y/o el compuesto amina se utilizan junto con el compuesto de potasio. Como el compuesto de éter y/o el compuesto amina se pueden utilizar compuestos utilizados generalmente como un aleatorizador en la copolimerización de estireno y butadieno, sin limitaciones particulares. Entre ellos, se utiliza preferentemente un compuesto de dialcoxialquilo como dietoxi etano o similar; un compuesto de dietileno glicol dialquil éter como dietileno glicol dimetil éter, dietileno glicol dietil éter o similar; un compuesto etileno glicol dialquil éter como etileno glicol dimetil éter, etileno glicol dietil éter o similar; un compuesto de oligómero tetrahidrofurano como diterahidrofuril propano o similar; tetrahidrofurano; un compuesto de diamina como tetrametiletileno diamina o similar; y un compuesto de triamina como pentametileno dietileno triamina o similar.

45 Preferentemente, la cantidad de compuesto de éter y/o de compuesto de amina que se agrega se estará en una cantidad en la que el contenido de enlace de vinilo en la porción butadieno no es mayor a un 30 mol%. Esta cantidad se identifica difícilmente debido a que depende del tipo de compuesto de éter o de compuesto de amina, pero generalmente es equivalente a 0,01-2,0 mol por 1 mol de litio. Por ejemplo, una cantidad apropiada cuando se utiliza tetrahidrofurano es el equivalente a 0,5-2,0 mol y una cantidad apropiada cuando se utiliza dietilenglicol dimetil éter es equivalente a 0,03-0,1 mol.

50 Además, el agente de acoplamiento o agente de modificación es un compuesto de estaño. Como compuesto de estaño se mencionan, por ejemplo, un haluro de estaño como tetracloruro de estaño o similar; y un compuesto de cloruro de estaño orgánico como tricloruro de butilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dioctilestaño, dicloruro de difenilestaño, cloruro de tributilestaño, cloruro de trifenilestaño o similar. Se puede utilizar en una cantidad tal que un litio terminal activo del copolímero de estireno-butadieno es equivalente a un átomo de halógeno

del compuesto anterior.

Entre estos compuestos, el tetracloruro de estaño, el dicloruro de estaño orgánico o similar contribuyen a una pérdida de histéresis baja debido a que está sujeto a una reacción de acoplamiento con el terminal activo del copolímero de estireno-butadieno para proporcionar un copolímero acoplado y la eficiencia de acoplamiento no mayor a un 60%. Además, el compuesto de monocloruro de estaño mejora la pérdida de histéresis baja porque reacciona con el litio terminal activo para proporcionar un copolímero con terminal modificado.

En la composición de caucho utilizada en el neumático de conformidad con la invención se utilizan negro de carbón (c) y sílice (d) como relleno. Al preparar un compuesto de negro de carbón se puede obtener un efecto de mejora a la resistencia al desgaste que provoque una mejora de la resistencia a la fractura. La cantidad en la composición total de negro de carbón (c) y sílice (d) es de 40-60 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho. Cuando es menor a 40 partes en masa, la resistencia al desgaste se deteriora, mientras que cuando excede las 60 partes en masa, se deteriora la baja acumulación de calor.

El tipo de negro de carbón (c) no se limita particularmente, pero se puede seleccionar arbitrariamente de aquellos que se utilizan generalmente como relleno para reforzar al caucho convencional. Como negro de carbón (c) se pueden mencionar, por ejemplo, FEF, SRF, HAF, ISAF, SAF y similares. Entre ellos, se prefiere el negro de carbón SAF.

Además, la cantidad de compuesto de sílice como el componente (d) es 5-20 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho. Cuando la cantidad es menor a 5 partes en masa, el efecto de mejorar la resistencia al desgaste desaparece es reducida, mientras que cuando excede las 20 partes en masa, la resistencia al desgaste y las propiedades de fractura se deterioran enormemente. Desde el mismo punto de vista, se prefieren 7-15 partes en masa. Además, el sílice no está particularmente limitado, pero se lo puede utilizar seleccionándolo apropiadamente entre aquellos que se utilizan generalmente como relleno para reforzar el caucho convencional.

Por ejemplo, se pueden mencionar el sílice húmedo (sílice hidratado), sílice seco (sílice anhidro), silicato de calcio, silicato de aluminio y similares. Entre ellos, se prefiere el sílice húmedo.

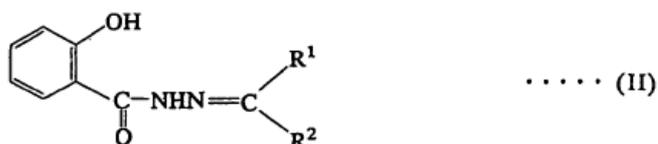
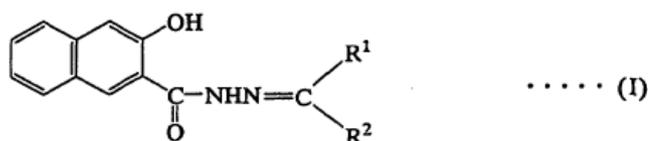
Además, se prefiere que el sílice del componente (d) tenga un área de superficie específica de absorción de nitrógeno ( $N_2SA$ ) de 120-240  $m^2/g$ . Cuando  $N_2SA$  es menor a 120  $m^2/g$ , la resistencia al desgaste es insuficiente, mientras que cuando  $N_2SA$  excede los 240  $m^2/g$ , se produce una dispersión reducida, que resulta en una reducción considerable de la baja acumulación de calor, la resistencia al desgaste y la operabilidad en la fabricación.

Además, la  $N_2SA$  mencionada es un valor medido de conformidad con el ASTM D4820-93 después del secado a 300°C durante 1 hora.

En la composición de caucho utilizada en el neumático de conformidad con la invención, se prepara un compuesto de hidrazona (e) en una cantidad de 0,3-3,0 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

Cuando la cantidad del componente (e) no es menor a 0,3 partes en masa, se logra el efecto de mejorar la resistencia al desgaste desaparece y la acumulación de calor, mientras que cuando no es mayor a 3,0 partes en masa no hay problemas en la operabilidad.

En consideración de su desempeño, como compuesto de hidrazona que se utilizará como componente (e) en la composición de caucho utilizada en el neumático de conformidad con la invención, se prefieren hidrazida de ácido naftoico e hidrazida de ácido salicílico representadas, por ejemplo, por las siguientes fórmulas generales (I), (II).



(donde  $R^1$  y  $R^2$  son un átomo de hidrógeno o un grupo hidrocarbilo que tiene una cantidad de carbonos de 1-18, respectivamente, y pueden ser iguales o diferentes, o  $R^1$  y  $R^2$  se pueden unir entre sí para formar una estructura de anillo. Como grupo hidrocarbilo con una cantidad de carbonos de 1-18 se puede nombrar un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene una cantidad de carbonos de 1-18, un grupo alqueno lineal o ramificado que tiene una cantidad de carbonos de 2-18, un grupo cicloalquilo que tiene una cantidad de carbonos de 3-8, un grupo arilo que tiene una cantidad de carbonos de 6-18 y un grupo aralquilo que tiene una cantidad de carbonos de 7-18. En un anillo del grupo cicloalquilo, se puede proporcionar al grupo arilo o el grupo aralquilo un sustituyente apropiado como un grupo alquilo inferior, un grupo alcoxilo inferior, un grupo amino, un grupo amino sustituido con alquilo, un grupo hidroxilo o similar.)

- 10 Como compuestos hidrazida de la fórmula general (I) y (II), se incluyen concretamente hidrazida del ácido 2-hidroxi-N'-(1-metil-etilideno)-3-naftoico, hidrazida del ácido 2-hidroxi-N'-(1-metilpropilideno)-3-naftoico, hidrazida del ácido 2-hidroxi N'-(1-metilbutilideno)-3-naftoico, hidrazida del ácido 2-hidroxi-N'-(1,3-dimetilbutilideno)-3-naftoico, hidrazida del ácido 2-hidroxi-N'-(2,6-dimetil-4-heptilideno)-3-naftoico, hidrazida del ácido N'-(1-metiletilideno)-salicílico, hidrazida del ácido N'-(1-metilpropilideno)-salicílico, hidrazida del ácido N'-(1-metilbutilideno)-salicílico, hidrazida del ácido N'-(1,3-dimetilbutilideno)-salicílico e hidrazida del ácido N'-(2,6-dimetil-4-heptilideno)-salicílico.

Entre ellos, se prefiere particularmente la hidrazida del ácido 2-hidroxi-N'-(1,3-dimetilbutilideno)-3-naftoico (BMH).

El compuesto de hidrazona del componente (e) suprime la disminución del módulo elástico resultante de la sobrevulcanización debido a la reversión de caucho natural (a) para controlar la disminución de la baja acumulación de calor y la resistencia al desgaste.

- 20 Al combinar el compuesto de hidrazona (e) se levanta el módulo de elasticidad en una región de baja presión a los efectos de suprimir la deformación de la banda de rodadura de caucho, con lo cual se impide la disminución de la pérdida de histéresis al tiempo que se disminuye el módulo de elasticidad en una región de alta presión por la acción del sílice para asegurar la elongación de la banda de rodadura de caucho y por lo tanto se pueden lograr simultáneamente la resistencia al desgaste desparejo y la baja acumulación de calor.

- 25 Además, la composición de caucho utilizada en el neumático de conformidad con la invención se puede combinar apropiadamente con otros aditivos como azufre, acelerador de vulcanización, aceite de procesamiento, antioxidante y similares, si fuera necesario.

- 30 La composición de caucho utilizada en el neumático de conformidad con la invención se obtiene mediante molienda en fresadora, como rodillos, mezcladoras internas o similares, y se utiliza apropiadamente como composición de caucho para una banda de rodadura de un neumático de alto rendimiento que equilibra ampliamente la resistencia al desgaste desparejo, la resistencia al desgaste y la baja acumulación de calor.

El neumático de conformidad con la invención se produce mediante un procedimiento usual utilizando la composición de caucho que se mencionó anteriormente.

- 35 Es decir, en caso de ser necesario la composición de caucho formada combinando varios de los aditivos mencionados anteriormente se moldea por extrusión en forma de varias piezas para neumático en un estado no vulcanizado, que se unen a la estructura del neumático de la manera usual para formar un neumático crudo. El neumático crudo se calienta y presuriza en una máquina de vulcanización para obtener un neumático.

Además, como gas de relleno del neumático se puede utilizar aire normal o aire que tenga una presión parcial de oxígeno alterada y un gas inerte como nitrógeno o similar.

- 40 Los siguientes ejemplos se proporcionan a modo de ilustración de la invención y no pretenden limitarla.

### **Ejemplos**

Se realizaron varias mediciones mediante los siguientes procedimientos.

Evaluaciones de caucho crudo y contenido de enlace de vinilo de caucho vulcanizado en la porción de butadieno (mol%): se midió mediante espectrofotometría infrarroja (método de Morero).

- 45 Contenido de estireno enlazado: se mide desde la intensidad de absorción de protón aromático en un espectro de resonancia magnética nuclear (NMR).

Evaluación del neumático de prueba

Evaluación de la acumulación de calor: se realiza una prueba de tambor en condiciones de velocidad constante y carga en etapas para medir una temperatura en una posición de una profundidad constante dentro del neumático, que se representa mediante un índice sobre la base de un valor de control (Ejemplo Comparativo 1) de 100.

50

Cuanto mayor sea el valor del índice, mayor será el efecto de disminución de la acumulación de calor.

Evaluación de la resistencia al desgaste: la resistencia al desgaste de una banda de rodadura de caucho en el neumático después de más de 100.000 km se calcula mediante una ecuación [distancia recorrida/(profundidad de las ranuras antes del recorrido – profundidad de las ranuras después del recorrido)] y se representa mediante un índice basado en que un valor del Ejemplo Comparativo 1 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, mejor será la resistencia al desgaste. Evaluación de la resistencia al desgaste desperejo: se monta el neumático sobre una rueda frontal de camión y se utiliza para un recorrido de más de 100.000 km, después de lo cual se mide un área de desgaste desperejo y se representa un número recíproco del valor medido mediante un índice basado en que un valor del Ejemplo Comparativo 1 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, mejor será la resistencia al desgaste desperejo.

#### Ejemplo de producción 1 (Polímero A)

En un recipiente a presión de vidrio de 800 ml secado y purgado con nitrógeno se cargan 300 g de ciclohexano, 32,5 g de monómero de 1,3-butadieno, 17,5 g de monómero de estireno, 0,025 mmol de t-amilato de potasio y 1 mmol de THF, y se agregan 0,45 mmol de n-butil litio (BuLi) para realizar la polimerización a 50°C durante 3 horas. El sistema de polimerización es uniforme y transparente sin precipitación desde el inicio de la polimerización hasta el fin de esta. La conversión de polimerización es aproximadamente del 100%.

A este sistema de polimerización se agregan 0,12 mmol de solución de ciclohexano 1M de DOTDC (dicloruro de dioctilestaño) como agente modificador para realizar la reacción de modificación durante 30 minutos. Al sistema de polimerización se agregan además 0,5 ml de una solución de isopropanol al 5% de butil paracresol 2,6-di-terciario (BHT) para detener la reacción, que después se seca para obtener un polímero A. El contenido de estireno enlazado es de un 35% en masa y el contenido de enlace de vinilo es de 23 mol%.

#### Ejemplo de producción 2 (Polímero B)

Se cargan 300 g de ciclohexano, 37,5 g de monómero de 1,3-butadieno, 12,5 g de monómero de estireno, 0,03 mmol de t-amilato de potasio y 2 mmol de THF en un recipiente a presión de vidrio de 800 ml secado y purgado con nitrógeno y se agregan además 0,41 mmol de hexametileno imina como amina secundaria. Se agregan además 0,45 mmol de n-butil litio (BuLi) para llevar a cabo una polimerización a 50°C durante 2,5 horas. El sistema de polimerización es uniforme y transparente sin precipitación desde el inicio de la polimerización hasta el fin de esta. La conversión de polimerización es aproximadamente del 100%.

A este sistema de polimerización se agregan 0,09 mmol de solución de ciclohexano 1M de TTC (tetracloruro de estaño) como agente modificador para realizar la reacción de modificación durante 30 minutos. Al sistema de polimerización se agregan además 0,5 ml de una solución de isopropanol al 5% de 2,6-di-terciario butil paracresol (BHT) para detener la reacción, que después se seca para obtener un polímero B. El contenido de estireno enlazado es de un 25% en masa y el contenido de enlace de vinilo es de 28 mol%.

#### Ejemplo de producción 3 (Polímero C)

Se cargan 300 g de ciclohexano, 32,5 g de monómero de 1,3-butadieno, 17,5 g de monómero de estireno, 0,025 mmol de t-amilato de potasio y 1 mmol de THF en un recipiente a presión de vidrio de 800 ml secado y purgado con nitrógeno y se agregan además 0,41 mmol de hexametileno imina como amina secundaria para realizar la polimerización a 50°C durante 3 horas. El sistema de polimerización es uniforme y transparente sin precipitación desde el inicio de la polimerización hasta el fin de esta. La conversión de polimerización es aproximadamente del 100%.

A este sistema de polimerización se agregan 0,12 mmol de solución de ciclohexano 1M de DOTDC (dicloruro de dioctilestaño) como agente modificador para realizar la reacción de modificación durante 30 minutos. Al sistema de polimerización se agregan además 0,5 ml de una solución de isopropanol al 5% de 2,6-di-terciario butil paracresol (BHT) para detener la reacción, que después se seca para obtener un polímero C. El contenido de estireno enlazado es de un 35% en masa y el contenido de enlace de vinilo es de 24 mol%.

Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 1 y los valores característicos de los polímeros A-C se muestran en la Tabla 2.

ES 2 364 397 T3

|                                   | Ejemplo Comparativo 1 | Ejemplo Comparativo 2 | Ejemplo Comparativo 3 | Ejemplo Comparativo 4 | Ejemplo Comparativo 5 | Ejemplo 2 | Ejemplos 3-4 | Ejemplo | Ejemplo 5 | Ejemplo 6 |
|-----------------------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------------------|-----------|--------------|---------|-----------|-----------|
| Caucho Natural                    | 50                    | 50                    | 40                    | 50                    | 50                    | 50        | 40           | 50      | 50        | 50        |
| Polímero A *1                     | -                     | -                     | -                     | -                     | 50                    | 50        | 60           | -       | -         | 50        |
| Polímero B *2                     | 50                    | 50                    | 60                    | 50                    | -                     | -         | -            | -       | -         | -         |
| Polímero C *3                     | -                     | -                     | -                     | -                     | -                     | -         | -            | 50      | 50        | -         |
| Negro de carbón *4                | 45                    | 40                    | 45                    | 40                    | 40                    | 40        | 40           | 40      | 40        | 45        |
| Sílice *5                         | -                     | 10                    | -                     | 4                     | 10                    | 10        | 10           | 10      | 15        | 10        |
| Antioxidante 6C *6                | 1                     | 1                     | 1                     | 1                     | 1                     | 1         | 1            | 1       | 1         | 1         |
| Compuesto de hidrazona *7         | -                     | -                     | -                     | -                     | -                     | 1         | 1            | 1       | 1         | 1         |
| Ácido esteárico                   | 2                     | 2                     | 2                     | 2                     | 2                     | 2         | 2            | 2       | 2         | 2         |
| Blanco de zinc                    | 3                     | 3                     | 3                     | 3                     | 3                     | 3         | 3            | 3       | 3         | 3         |
| Acelerador de vulcanización CZ *8 | 1,2                   | 1,2                   | 1,2                   | 1,2                   | 1,2                   | 1,2       | 1,2          | 1,2     | 1,2       | 1,2       |
| Azúfre                            | 1                     | 1                     | 1                     | 1                     | 1                     | 1         | 1            | 1       | 1         | 1         |
| • Contenido de estireno enlazado  | 25                    | 25                    | 25                    | 25                    | 35                    | 35        | 35           | 35      | 35        | 35        |
| • Contenido de enlace de vinilo   | 288                   | 288                   | 288                   | 288                   | 233                   | 233       | 233          | 244     | 244       | 233       |
| Acumulación de calor              | 100                   | 95                    | 94                    | 104                   | 103                   | 108       | 102          | 113     | 113       | 100       |
| Resistencia al desgaste desparejo | 100                   | 109                   | 112                   | 102                   | 120                   | 128       | 136          | 128     | 146       | 138       |
| Resistencia al desgaste           | 100                   | 100                   | 100                   | 95                    | 105                   | 105       | 100          | 100     | 102       | 106       |

\*1. Polímero A: Ejemplo de producción 1, contenido de estireno enlazado de un 35% en masa, contenido de enlace de vinilo de 23 mol%

\*2. Polímero B: Ejemplo de producción 2, contenido de estireno enlazado de un 25% en masa, contenido de enlace de vinilo de 28 mol%

\*3. Polímero C: Ejemplo de producción 3, contenido de estireno enlazado de un 35% en masa, contenido de enlace de vinilo de 24 mol%

\*4. Negro de carbón: Seaste 9, marca comercial, fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.

\*5. Sílice: Nipsil AQ, marca comercial, fabricado por Nippon Silica Co., Ltd. N<sub>2</sub>SA (200 m<sup>2</sup>/g)

\*6. Antioxidante 6C: N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenileno diamina

\*7. Compuesto de hidrazona: hidrazida del ácido 2-hidroxi-N'-(1,3-dimetilbutilideno)-3-naftoico (BMH)

\*8. Acelerador de vulcanización CZ: N-ciclohexil-2-benzotiazil sulfenamida

Nota: con respecto a los valores en la Tabla 1, los valores de caucho natural y polímeros A-C son en % de masa, y los valores de negro de carbón, sílice, antioxidante 6C, compuesto de hidrazona, ácido esteárico, blanco de zinc, acelerador de vulcanización CZ y azufre son en partes en masa basados en 100 partes en masa del componente de caucho.

Tabla 2

|            | Contenido de estireno enlazado (peso%) | Contenido de enlace de vinilo (mol%) |
|------------|--|--------------------------------------|
| Polímero A | 35                                     | 23                                   |
| Polímero B | 25                                     | 28                                   |
| Polímero C | 35                                     | 24                                   |

Ejemplos 2-6, Ejemplos comparativos 1-5

- 5 Cada composición que tiene un procedimiento de combinación como se indica en la Tabla 1 se muele utilizando una mezcladora Banbury. La composición de caucho resultante se utiliza en una banda de rodadura de caucho para preparar un neumático que tiene un tamaño de neumático de 295/75 R22.5 y luego se evalúan la acumulación de calor, la resistencia al desgaste y la resistencia al desgaste desparejo mediante los procedimientos mencionados anteriormente.
- 10 Como se puede ver en los resultados mostrados, en los neumáticos de alto rendimiento de conformidad con la invención la resistencia al desgaste desparejo se mejora ampliamente al tiempo que se mantiene y mejora la acumulación de calor y la resistencia al desgaste.

**Aplicación Industrial**

- 15 La invención puede proporcionar un neumático de alto rendimiento que mejora considerablemente la resistencia al desgaste desparejo sin sacrificar la acumulación de calor y la resistencia al desgaste.

**REIVINDICACIONES**

- 5 **1.** Un neumático de alto rendimiento que se **caracteriza** por utilizar como caucho de bandas de rodadura una composición de caucho que se obtiene combinando 100 partes en masa de un componente de caucho que consiste en un 90-30% en masa de (a) caucho natural y un 10-70% en masa de (b) caucho de copolímero estireno-butadieno polimerizado en solución que contiene estaño en al menos una porción media de la cadena molecular de polímero y un terminal de la cadena molecular y que tiene un contenido de estireno enlazado de un 28-45% en masa y un contenido de enlace de vinilo en una porción de butadieno menor a 30 mol% con 0,3-3,0 partes en masa de (e) un compuesto de hidrazona y 40-60 partes en masa en total de (c) negro de carbón y (d) sílice, a condición de que una cantidad de (d) sílice como carga sea 5-20 partes en masa.
- 10 **2.** Un neumático de alto rendimiento de conformidad con la reivindicación 1, el compuesto de hidrazona (e) es hidrazida del ácido 2-hidroxi-N'-(1,3-dimetilbutilideno)-3-naftoico.