



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 365 607**

(51) Int. Cl.:

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 65/00 (2006.01)

C08L 57/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Número de solicitud europea: **03733498 .4**

(96) Fecha de presentación : **19.06.2003**

(97) Número de publicación de la solicitud: **1514901**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

(54) Título: **Composición de caucho para neumático y neumático fabricado de la misma.**

(30) Prioridad: **19.06.2002 JP 2002-178234**
25.11.2002 JP 2002-340383

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
07.10.2011

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
07.10.2011

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

(72) Inventor/es: **Nakagawa, Ryuji;**
Otoyama, Norikazu y
Nohara, Daisuke

(74) Agente: **Carpintero López, Mario**

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

Composición de caucho para neumático y neumático fabricado de la misma

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a una composición de caucho para neumáticos y a un neumático fabricado de la misma. Más particularmente, la presente invención se refiere a una composición de caucho que, cuando la composición de caucho se utiliza para un neumático, puede exhibir una propiedad de agarre a la carretera excelente, incluso cuando la temperatura en la superficie de la banda de rodamiento es baja y a un neumático fabricado mediante el uso de la composición de caucho.

Antecedentes de la invención

- 10 Es necesaria una propiedad de agarre a la carretera excelente para la banda de rodamiento de un neumático para el que se requiere conducir a alta velocidad. Para obtener la propiedad de agarre a la carretera excelente, hasta ahora, se ha realizado un procedimiento que utiliza caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR) con un gran contenido de la unidad de estireno, un procedimiento que utiliza un sistema compuesto con una carga elevada de agentes de ablandamiento y negro de carbón, o un procedimiento que utiliza negro de carbón que tiene un tamaño de partícula pequeño.

Sin embargo, como el SBR que tiene un gran contenido de la unidad de estireno, en general, tiene una temperatura de transición vítrea alta, surge el problema de que la dependencia de las propiedades físicas de la composición de caucho con la temperatura aumenta alrededor de las temperaturas mostradas por el neumático durante la conducción, y la variación en el rendimiento del neumático se incrementa debido al cambio en la temperatura.

- 20 Cuando la cantidad de negro de carbón o agentes de ablandamiento es mayor, o cuando se utiliza negro de carbón con un tamaño de partícula pequeño, surge el problema de que la dispersión de negro de carbón se ve afectada negativamente, y disminuye la resistencia a la abrasión.

Se conoce una composición de caucho de acuerdo con el preámbulo de la reivindicación 1 a partir de JP2000129037.

- 25 El aceite del procedimiento puede ser reemplazado por la misma cantidad de una resina que tiene un punto de ablandamiento alto. Sin embargo, en la sustitución de una cantidad excesivamente grande, se presenta un inconveniente de manera similar al descrito anteriormente en que la dependencia de las propiedades con la temperatura aumenta debido al efecto de la resina que tiene un punto de ablandamiento alto.

- 30 Con base en los resultados anteriores, se han intentado un procedimiento que utiliza una mezcla de una resina de petróleo que contiene una resina aromática C₉, como componente principal y una resina de cumarona-indeno que tiene un punto de ablandamiento inferior a 40°C (por ejemplo, la Solicitud de Patente Japonesa expuesta al público N° Heisei 5 (1993) -214170), un procedimiento que utiliza negro de carbón que tiene un diámetro de partícula pequeño en combinación con una resina basada en alquifénol (por ejemplo, la Solicitud de Patente Japonesa expuesta al público N° Heisei 6 (1994) -200.078), y un procedimiento que mezcla una resina de copolímero de una fracción C₅ obtenida por craqueo térmico de nafta y estireno o viniltolueno con un componente de caucho basado en dieno (por ejemplo, la Solicitud de Patente Japonesa expuesta al público N° Heisei 9 (1997) -328.577), en los sistemas que utilizan SBR que tiene un gran contenido de componente de estireno como el componente de caucho. Sin embargo, los efectos de estos procedimientos son insuficientes.

- 40 Se conocen otras composiciones de caucho en las que se incorporan resinas para proporcionar adherencia a partir de EP-A-1035164, JP2002155165, JP11130909 Y JP5214170.

Divulgación de la invención

- 45 La presente invención tiene como objeto proporcionar una composición de caucho para neumáticos que presenta menor dependencia de la temperatura, una excelente propiedad de agarre a la carretera y excelente procesabilidad en plantas de producción y puede utilizarse ventajosamente para bandas de rodamiento de neumáticos, y un neumático que utiliza la composición de caucho.

Como resultado de estudios intensivos de los presentes inventores, se encontró que el objeto de la presente invención se puede lograr mediante la composición de caucho y el neumático descritos a continuación. La presente invención ha sido completada sobre la base de este conocimiento. La presente invención proporciona:

- 50 (1) Una composición de caucho para neumáticos que comprende 100 partes en masa de (A) copolímero (a) que es un copolímero de estireno-butadieno que tiene un peso molecular promedio en peso de $4,0 \times 10^5$ a $3,0 \times 10^6$, obtenido de acuerdo con cromatografía de permeación en gel y expresado como un valor de poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido St(a) de 10 a 50% en masa y un contenido de una unidad de vinilo en una parte de butadieno de 20 a 70%; 10 a 200 partes en masa de (B) copolímero (b) que es un copolímero de estireno-butadieno hidrogenado que tiene un peso molecular promedio en peso

de $5,0 \times 10^3$ a $2,0 \times 10^5$, obtenido de acuerdo con cromatografía de permeación en gel y expresado como un valor de poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido St(b) que se encuentra en un intervalo de 25 a 70% en masa y satisface una relación expresada por la ecuación (I) y una fracción de unión doble hidrogenada en la parte de butadieno de 60% o más; y (C) al menos una sustancia seleccionada a partir de resinas de petróleo basadas en C_9 modificadas con un compuesto seleccionado de compuestos alicíclicos insaturados, compuestos que tienen un grupo hidroxilo y compuestos ácido carboxílico insaturados, que proporcionan adherencia a la composición de caucho y polímeros líquidos que tienen un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 50.000, siendo la ecuación (I):

$$St(b) \geq St(a)+10 \quad (I)$$

(2) Una composición de caucho para neumáticos descrita en (1), en la que el contenido de estireno unido St(b) en el componente (B) es de 30 a 60% en masa;

(3) Una composición de caucho para neumáticos descrita en una cualquiera de (1) y (2), en la que la fracción de enlaces dobles hidrogenados en la parte de butadieno es de 80% o más;

(4) Una composición de caucho para neumáticos descrita en una cualquiera de (1) a (3), en la que una cantidad de componente (B) es de 20 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del componente (A);

(5) Una composición de caucho para neumáticos descrita en una cualquiera de (1) a (4), en la que la ecuación (I) es:

$$St(b) \geq St(a)+15 \quad (I)$$

(6) Una composición de caucho para neumáticos descrita en (1), en la que la resina de petróleo basada en C_9 es modificada con un compuesto alicíclico insaturado;

(7) Una composición de caucho para neumáticos descrita en (6), en la que el compuesto alicíclico insaturado es dicitopentadieno;

(8) Una composición de caucho para neumáticos descrita en (1), en la que la resina de petróleo basada en C_9 es modificada con un compuesto que tiene un grupo hidroxilo;

(9) Una composición de caucho para neumáticos descrita en (8), en la que el compuesto que tiene el grupo hidroxilo es un compuesto basado en fenol;

(10) Una composición de caucho para neumáticos descrita en (1), en la que la resina de petróleo basada en C_9 es modificada con un compuesto de ácido carboxílico insaturado

(11) Una composición de caucho para neumáticos descrita en (10), en la que el compuesto de ácido carboxílico insaturado es ácido maleico;

(12) Una composición de caucho para neumáticos descrita en una cualquiera de (1) a (11), en la que la resina de petróleo basada en C_9 tiene un punto de ablandamiento de 200°C o menor;

(13) Una composición de caucho para neumáticos descrita en una cualquiera de (1) a (12), en la que una cantidad de componente (C) es 10 a 150 partes en masa por 100 partes en masa de un componente de caucho;

(14) Una composición de caucho para neumáticos descrita en una cualquiera de (1) a (13), que comprende además un agente de carga;

(15) Una composición de caucho para neumáticos descrita en (14), en la que el agente de carga es al menos un agente de carga seleccionado de negro de carbón, sílice y compuestos inorgánicos representados por la siguiente fórmula (II):



en la que M_1 representa al menos un metal, óxido de metal, hidróxido de metal, hidrato del metal, el óxido de metal o el hidróxido de metal o carbonato de metal, siendo el metal seleccionado de Al, Mg, Ti, Ca y Zr, y m, x, y y z representan un número entero de 1 a 5, un número entero de 0 a 10, un número entero de 2 a 5 y un número entero de 0 a 10, respectivamente; y (16) Un neumático que utiliza una composición de caucho para neumáticos descrita en una cualquiera de (1) a (15).

La realización más preferida para llevar a cabo la invención

La composición de caucho de la presente invención comprende como componente esencial de la misma un copolímero de estireno-butadieno (a) que es un copolímero de estireno-butadieno que tiene un peso molecular promedio en peso de $4,0 \times 10^5$ a $3,0 \times 10^6$, obtenido de acuerdo con la cromatografía de permeación en gel (GPC) y

expresado como el valor de poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido St(a) de 10 a 50% en masa y un contenido de la unidad de vinilo en la parte de butadieno de 20 a 70%.

Cuando el peso molecular promedio en peso de copolímero de (a) es menor que $4,0 \times 10^5$, las propiedades en la rotura de la composición de caucho disminuyen. Cuando el peso molecular promedio en peso es superior a $3,0 \times 10^6$, la viscosidad de una solución de polímero se torna excesivamente grande, y la productividad disminuye. Cuando el contenido de estireno unido en el copolímero (a) es menor que 10% en masa, las propiedades en la rotura disminuyen. Cuando el contenido de estireno unido supera el 50% en masa, disminuye la resistencia a la abrasión. Cuando el contenido de la unidad de vinilo en la parte de butadieno es menor al 20%, la propiedad de agarre a la carretera disminuye. Cuando el contenido de la unidad de vinilo es superior al 70% en peso, disminuye la resistencia a la abrasión. Desde el punto de vista de lo anterior, se prefiere que el contenido de la unidad de vinilo esté en el intervalo de 30 a 60%.

La composición de caucho de la presente invención comprende además como el componente esencial de la misma un copolímero de estireno-butadieno (b) que es un copolímero de estireno-butadieno hidrogenado tiene un peso molecular promedio en peso de $5,0 \times 10^3$ a $2,0 \times 10^5$, obtenido de acuerdo con GPC y expresado como el valor de poliestireno correspondiente, con un contenido de estireno unido St(b) que se encuentra en el intervalo de 25 a 70% en masa y una fracción de unión doble hidrogenada en la parte de butadieno de 60% o más

Cuando el peso molecular promedio en peso de copolímero (b) está fuera del intervalo anterior, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas disminuye. Cuando el contenido de estireno unido es menor del 25%, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas disminuye. Cuando el contenido de estireno unido supera el 70%, la composición se vuelve dura ya que el copolímero se torna resinoso, y disminuye la propiedad de agarre a la carretera en carreteras secas. Cuando la fracción de dobles enlaces hidrogenados no es del 60% o mayor en la parte de butadieno, tiene lugar la co-reticulación con el copolímero (a), y no puede obtenerse una propiedad de agarre a la carretera suficiente. Desde el punto de vista de lo anterior, se prefiere que la fracción de unión doble hidrogenada en la parte de butadieno sea del 80% o mayor.

El copolímero (b) muestra también el efecto como agente suavizante para el caucho, y puede posibilitarse la mezcla de la composición de caucho sin necesidad de utilizar un aceite aromático que se utiliza ampliamente como agente suavizante para el caucho. El copolímero (b) puede ser añadido durante la mezcla para formar la composición de caucho o para formar una mezcla maestra, o puede ser añadido durante la producción del caucho de manera similar a la adición de un aceite extensor.

En la composición de caucho de la presente invención, es necesario que el componente (B) esté comprendido en una cantidad de 10 a 200 partes en masa por 100 partes en masa del componente (A). Cuando la cantidad es inferior a 10 partes en masa, las mejoras en la resistencia y en la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas no son suficientes. Cuando la cantidad es superior a 200 partes en masa, la viscosidad Mooney disminuye, y se reduce la productividad. Desde el punto de vista de lo anterior, se prefiere que la cantidad de componente (B) esté en el intervalo de 20 a 100 partes en masa por 100 partes en masa de componente (A).

En la composición de caucho de la presente invención, es esencial que el contenido de estireno unido St(a) en el copolímero (a) y el contenido de estireno unido St(b) en el copolímero (b) cumpla con la siguiente ecuación (I):

$$\text{St(b)} \geq \text{St(a)} + 10 \quad (\text{I})$$

en la que St (a) representa el contenido de estireno unido en el copolímero (a), y St(b) representa el contenido de estireno unido en el copolímero (b).

La ecuación (I) muestra la condición para la compatibilidad de copolímero de (a) y copolímero (b). Cuando la diferencia en los contenidos de estireno unido en el copolímero (a) y en el copolímero (b) es menor que el 10%, no puede obtenerse una compatibilidad suficiente. Como resultado, tienen lugar el sangrado del componente (B) en la superficie del caucho. Por lo tanto, cuando la composición de caucho se utiliza para formar una banda de rodamiento, no puede lograrse la adherencia suficiente a los demás miembros, y la resistencia a la rotura también disminuye. La composición de caucho que muestra excelente propiedad de agarre a la carretera en carreteras secas y resistencia puede obtenerse cuando se cumple la condición mostrada por la ecuación (I). Se prefiere que la diferencia en el contenido de estireno unido en el copolímero (a) y en el copolímero (b) sea superior al 15%.

El copolímero (a) puede obtenerse por copolimerización, por ejemplo, butadieno y estireno de acuerdo con la polimerización aniónica utilizando un catalizador a base de litio en un disolvente de hidrocarburo en presencia de un éter o una amina terciaria. El disolvente de hidrocarburo no está particularmente limitado. Pueden utilizarse hidrocarburos alicíclicos como ciclohexano y metilciclopentano, hidrocarburos alifáticos como pentano, hexano y heptano e hidrocarburos aromáticos como benceno y tolueno.

El catalizador a base de litio no está particularmente limitado y puede ser seleccionado adecuadamente de compuestos organolitio, amiduro de litio y estaño. Se prefieren los compuestos organolitio. Los ejemplos del compuesto organolitio incluyen alquil-litios como etil-litio, propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio y t-butil-

litio, aril-litios como fenil-litio, alquenal-litios como vinil-litio y alquilendilitios como tetrametilendilitio y pentametilendilitio.

Entre estos compuestos organolitio se prefieren más, n-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio y tetrametilendilitio, y n-butil-litio es el de mayor preferencia.

- 5 El copolímero (b), que es un copolímero de estireno-butadieno hidrogenado, puede obtenerse por hidrogenación de un polímero obtenido de acuerdo con cualquiera de los procedimientos similares a los realizados para la obtención de copolímero (a) de acuerdo con un procedimiento convencional. Los ejemplos del catalizador para la hidrogenación incluyen alúmina, sílice-alúmina, catalizadores de platino y paladio soportados en carbón activo o similares, catalizadores de níquel y catalizadores basados en cobalto soportados en tierra de diatomeas, alúmina o similares, y níquel de Raney. La hidrogenación es, en general, realizada bajo una presión de hidrógeno de aproximadamente 1 a 100 atm.

En la composición de caucho de la presente invención, es esencial que (C) al menos una sustancia seleccionada a partir de resinas que proporcionan adherencia a la composición de caucho y polímeros líquidos que tienen un peso molecular promedio en peso de entre 1.000 y 50.000 se añadan al copolímero (a) y al copolímero (b).

- 15 La resina que proporciona adherencia a la composición de caucho significa, en general, una resina termoplástica que tiene un peso molecular en el intervalo de varios cientos a varios miles y proporciona adherencia cuando la resina se mezcla con caucho natural o caucho sintético.

Específicamente, se utilizan resinas a base de petróleo como se describe en (1) anterior.

- 20 La resina a base de petróleo puede obtenerse mediante la polimerización de una fracción de aceite de craqueo en presencia de un catalizador de tipo Friedel-Crafts sin la separación de los componentes. La fracción de aceite de craqueo se forma como un subproducto en el craqueo térmico de la nafta en la industria petroquímica en combinación con materiales básicos de la industria petroquímica como etileno y propileno y contiene hidrocarburos insaturados como olefinas y diolefinas.

- 25 Los ejemplos de la resina a base de petróleo incluyen resinas de petróleo alifáticas que se obtienen por (co)polimerización de la fracción C₅ obtenida por craqueo térmico de nafta, resinas de petróleo aromáticas que se obtienen por (co)polimerización de la fracción C₉ obtenida por craqueo térmico de nafta, resinas de petróleo a base de copolímero que se obtienen por copolimerización de la fracción C₅ y la fracción C₉ descritas anteriormente, resinas de petróleo en base a compuestos alicíclicos como resinas de petróleo hidrogenadas y resinas de petróleo a base de dicitopentadieno, y resinas a base de estireno como estireno, estirenos sustituidos y copolímeros de estireno y estirenos sustituido con otros monómeros.

La fracción C₅ obtenida por craqueo térmico de nafta contiene, en general, hidrocarburos en base a olefinas como 1-penteno, 2-penteno, 2-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno y 3-metil-1-buteno e hidrocarburos en base a diolefinas como 2-metil-1,3-butadieno, 1,2-pentadieno, 1,3-pentadieno y 3-metil-1,2-butadieno.

- 35 La resina de petróleo aromática obtenida por (co)polimerización de la fracción C₉ es una resina obtenida por polimerización de compuestos aromáticos con 9 átomos de carbono en los que viniltolueno e indeno son los monómeros principales. Los ejemplos de la fracción C₉ obtenida por craqueo térmico de nafta incluyen homólogos de estireno como α-metilestireno, β-metilestireno y γ-metilestireno y homólogos de indeno como indeno y cumarona. Los ejemplos de producto comercial de la resina de petróleo aromática mostrados por nombre comercial incluyen PETROSIN fabricado por MITSUI SEKIYU KAGAKU Co., Ltd., PETRITE fabricado por MIKUNI KAGAKU Co., Ltd., NEOPOLYMER fabricado por NIPPON SEKIYU KAGAKU Co., Ltd., y PETCOAL fabricado por TOYO SODA Co., Ltd.

- 45 Las resinas de petróleo modificadas obtenidas por la modificación de las resinas de petróleo derivadas de la fracción C₉ descrita anteriormente se utilizan en la presente invención como la resina que permite la exhibición simultánea de excelente propiedad de agarre a la carretera y excelente procesabilidad en las plantas de producción. La resina de petróleo modificada se selecciona a partir de resinas de petróleo basadas en C₉ modificadas con compuestos alicíclicos saturados, resinas de petróleo basadas en C₉ modificadas con compuestos que tienen grupo hidroxilo y resinas de petróleo basadas en C₉ modificadas con compuestos ácido carboxílico insaturados.

- 50 Los ejemplos preferidos de los compuestos alicíclicos insaturados incluyen ciclopentadieno y metilciclopentadieno. Los ejemplos del producto de la reacción de Diels-Alder de alquilciclopentadieno incluyen dicitopentadieno, el codímero de ciclopentadieno y metilciclopentadieno y triciclo-pentadieno.

Como el compuesto alicíclico insaturado utilizado en la presente invención, se prefiere más el dicitopentadieno. La resina de petróleo basada en C₉ modificada con dicitopentadieno puede obtenerse mediante polimerización térmica en presencia de dicitopentadieno y la fracción C₉.

- 55 Los ejemplos de resina de petróleo basada en C₉ modificada con dicitopentadieno incluyen productos comerciales como NEOPOLYMER-130S fabricado por SHIN NIPPON SEKIYU KAGAKU Co., Ltd.

Los ejemplos del compuesto que tiene un grupo hidroxilo incluyen compuestos de alcohol y compuestos fenólicos. Los ejemplos del compuesto de alcohol incluyen compuestos de alcohol que tienen enlace doble como alcohol alílico y 2-buteno-1,4-diol.

5 Como el compuesto de fenol, pueden utilizarse fenol y alquilfenoles como cresol, xilenol, p-t-butilfenol, p-octilfenol y p-nonilfenol. El compuesto que tiene el grupo hidroxilo puede utilizarse solo o en combinación de dos o más.

10 La resinas de petróleo basada en C₉ que tiene un grupo hidroxilo también pueden ser producidas de acuerdo con el procedimiento en el que se introduce el grupo éster en una resina de petróleo mediante polimerización térmica de un (met)acrilato de alquilo en combinación con la fracción de petróleo, y entonces el grupo éster se reduce, o de acuerdo con el procedimiento en el que se deja que permanezca el enlace doble o se introduce en una resina de petróleo, y a continuación el enlace doble se hidrata.

15 En la presente invención, las resinas obtenidas de acuerdo con los diversos procedimientos descritos anteriormente pueden utilizarse como resina de petróleo basada en C₉ que tiene un grupo hidroxilo. Entre estas resinas, se prefieren las resinas de petróleo modificadas con fenol desde el punto de vista de los resultados y el procedimiento de producción. Las resinas de petróleo modificadas con fenol se obtienen de acuerdo con la polimerización catiónica de la fracción C₉ en presencia de fenol, pueden modificarse fácilmente y son económicas.

Los ejemplos de resina de petróleo basada en C₉ modificadas con fenol incluyen productos comerciales como NEOPOLYMER-E130 fabricado por SHIN NIPPON SEKIYU KAGAKU Co., Ltd.

20 La resina de petróleo basada en C₉ modificada con un ácido carboxílico insaturado que se utiliza en la presente invención puede obtenerse mediante la modificación de la resina de petróleo basada en C₉ con un ácido carboxílico etilénicamente insaturado. Los ejemplos del ácido carboxílico etilénicamente insaturado incluyen ácido maleico (anhídrido), ácido fumárico, ácido itacónico, ácido tetrahidroftálico (anhídrido), ácido (met)acrílico y ácido citracónico. La resina de petróleo basada en C₉ modificada con un ácido carboxílico insaturado puede obtenerse mediante la polimerización térmica de la resina de petróleo basada en C₉ y el ácido carboxílico etilénicamente insaturado.

En la presente invención, se prefiere la resina de petróleo basada en C₉ modificada con ácido maleico.

25 Los ejemplos de la resina de petróleo basada en C₉ modificada con un ácido carboxílico insaturado incluyen productos comerciales como NEOPOLYMER-160 fabricado por SHIN NIPPON SEKIYU KAGAKU Co., Ltd.

30 En la presente invención, las resinas de copolímero de la fracción C₅ y la fracción C₉ obtenidas por el craqueo térmico de nafta puede utilizarse ventajosamente. La fracción C₉ no está particularmente limitada. Se prefiere la fracción C₉ obtenida por craqueo térmico de nafta. Los ejemplos de la fracción C₉ descritos anteriormente incluyen productos comerciales como TS30, TS30-DL, TS35 y TS35-DL de la serie STRUKTOL fabricados por SCHILL & SEILACHER Company.

35 Los ejemplos de la resina a base de fenol descrita anteriormente incluyen resinas a base de alquilfenol-formaldehído, resinas modificadas de los mismos con rosina, resinas a base de alquilfenol-acetileno, resinas modificadas de alquilfenol y resinas de terpeno-fenol. Los ejemplos específicos incluyen productos comerciales (que se muestran por los nombres comerciales), como HITANOL 1502 (fabricado por HITACHI KASEI Co., Ltd.), que es una resina de alquilfenol tipo novolak y KORESIN (fabricado por BASF Company) que es una resina de p-t-butilfenol-acetileno.

40 Los ejemplos de la resina a base de carbón incluyen resinas de cumarona-indeno. Los ejemplos de la resina basada en xileno incluyen resinas de xileno-formaldehído. El polibuteno también puede utilizarse como la resina que proporciona adherencia.

Entre estas resinas sintéticas, se prefieren las resinas de copolímero de la fracción C₅ y la fracción C₉, resinas de petróleo aromáticas obtenidas por (co)polimerización de la fracción C₉, resinas basadas en fenol y resinas de cumarona-indeno.

45 Se prefiere que la resina del componente (C) tenga un punto de ablandamiento de 200°C o menos, más preferentemente en el intervalo de 80 a 150°C medido de acuerdo con el procedimiento de la norma ASTM E28-58-T. Cuando el punto de ablandamiento es superior a 200°C, en ocasiones, la dependencia de la temperatura de la propiedad de pérdida de histéresis es grande, y disminuye la capacidad de procesamiento. Cuando el punto de ablandamiento es inferior a 80°C, la propiedad de agarre a la carretera es ocasionalmente mala. Desde el punto de vista de lo anterior, es muy preferente que el punto de ablandamiento se encuentre en el intervalo de 90 a 120°C.

50 Como componente (C) descrito anteriormente, también puede utilizarse un polímero líquido que tiene un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 50.000. El polímero líquido significa un polímero que es fluido a temperatura ambiente. La estructura del polímero líquido no está particularmente limitada siempre y cuando el peso molecular promedio en peso esté dentro del intervalo anterior. Los ejemplos del polímero líquido incluyen caucho de cloropreno (CR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de isopreno (IR), caucho de estireno-isopreno (SIR) y poliisobutileno.

Entre estos polímeros líquidos, se prefieren los copolímeros de estireno y butadieno que tienen un peso molecular relativamente bajo. Por ejemplo, los copolímeros de estireno-butadieno que tienen un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 5.000 a 10.000 expresado como el peso molecular del poliestireno correspondiente pueden utilizarse ventajosamente.

- 5 Los ejemplos de polímeros líquidos incluyen los siguientes productos comerciales: R-15HT y R-45HT (nombres comerciales) que son un polibutadieno que tiene grupos hidroxilo en los extremos de la molécula (fabricado por IDEMITSU SEKIYU KAGAKU Co., Ltd.); G-1000, G-2000 y G-3000 (nombres comerciales) que son un polibutadieno que tiene grupos hidroxilo en los extremos de la molécula, C-1000 (un nombre comercial) que es un polibutadieno que tiene grupos carboxilo en los extremos de la molécula, B-1000, B-2000 y B-3000 (nombres comerciales) que son un polibutadieno simple, GI-1000, GI-2000 y GI-3000 (nombres comerciales) que son un polibutadieno hidrogenado que tienen grupos hidroxilo en los extremos de la molécula, CI-1000 (un nombre comercial) que es polibutadieno hidrogenado que tiene grupos carboxilo en los extremos de la molécula, y BI-1000, BI-2000 y BI-3000 (nombres comerciales) que son polibutadieno hidrogenado (los polímeros anteriores fabricados por NIPPON SODA Co., Ltd.), LIR-30 y LIR-50 (nombres comerciales) que son un poliisopreno, LIR-300 (un nombre comercial) que es un polibutadieno, LIR-310 (un nombre comercial) que es un copolímero de estireno-isopreno, LIR-390 (un nombre comercial) que es un copolímero de butadieno-isopreno, LIR-200 y LIR-290 (nombres comerciales) que son un poliisopreno hidrogenado, LIR-403 (un nombre comercial) que es un polibutadieno modificado con anhídrido maleico, y LIR-410 (un nombre comercial) que es un polibutadieno modificado con ácido maleico (los polímeros anteriores fabricados por KURARAY Co., Ltd.), y RICON 130MA8, 130MA13, 130MA20, 131MA5, 131MA10, 131MA17, 131MA20, 156MA17 y 184MA6 (nombres comerciales) que son un polibutadieno modificado con ácido maleico, RICON 130, 131, 134, 142, 150, 152, 153, 154, 156 y 157 (nombres comerciales) que son un polibutadieno, y RICON 100, 181 y 184 (nombres comerciales) que son copolímeros de estireno-butadieno (los polímeros anteriores fabricados por SERTOMER Company).

- 25 Diversos polímeros líquidos pueden ser sintetizados y utilizados como polímero líquido preferente como componente (C) de la presente invención. Por ejemplo, se prefiere el caucho de estireno-butadieno (SBR) que tiene un contenido de estireno unido de 26% en masa en la molécula, un contenido de la unidad de vinilo de 53% en la parte de butadieno y un peso molecular promedio en peso de 9.300. El SBR anterior puede sintetizarse mediante la adición de 5 g de estireno y 15 g de butadieno a 700 ml de ciclohexano como disolvente y utilizando 3,2 mmoles de n-butil-litio como iniciador, 1 mmol de, por ejemplo, 2,2-bis(2-tetrahidrofuril) propano como el agente de aleatorización, isopropanol como agente para la terminación de la polimerización y 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) como el antioxidante.

- 35 Se prefiere que la resina o el polímero líquido del componente (C) se utilice en una cantidad de 10 a 150 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho que comprende copolímeros (a) y (b). Cuando la cantidad es de 10 partes en masa o más, el efecto de la adición del componente (C) se exhibe suficientemente. Cuando la cantidad es de 100 partes en masa o menos, el componente (C) no afecta negativamente la capacidad de procesamiento o la resistencia a la abrasión. Es más preferente que la cantidad de componente (C) esté en el intervalo de 20 a 80 partes en masa.

- 40 Se prefiere que la composición de caucho de la presente invención comprenda un agente de carga. Como agente de carga, puede utilizarse cualquier agente de carga que se pueda emplear para las composiciones de caucho convencionales. Los ejemplos de agente de carga incluyen negro de carbón y agentes de carga inorgánicos. Como agentes de carga inorgánicos, se prefieren sílice y los agentes de carga representados por la siguiente fórmula (II).



- 45 en la que M_1 representa al menos un metal, óxido de metal, hidróxido de metal, hidrato del metal o carbonato del metal, el metal se selecciona de Al, Mg, Ti, Ca y Zr, y m, x, y y z representan un número entero de 1 a 5, un número entero de 0 a 10, un número entero de 2 a 5 y un número entero de 0 a 10, respectivamente.

El agente de carga puede comprender además metales como potasio, sodio, hierro y magnesio, elementos como flúor y grupos como NH_4^- .

- 50 Los ejemplos de agentes de carga inorgánicos incluyen hidrato de alúmina ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$] como gibbsita y bayerita, carbonato de aluminio [$Al_2(CO_3)_2$], hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), óxido de magnesio (MgO), carbonato de magnesio [$MgCO_3$], talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), attapulgita ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$], óxido de aluminio y magnesio ($MgO \cdot Al_2O_3$), arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), silicato de aluminio (Al_2SiO_5 , $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ y similares), silicato de magnesio (Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$ y similares), silicato de calcio (Ca_2SiO_4 y similares), silicato de aluminio y calcio ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ y similares), silicato de magnesio y calcio ($CaMgSiO_4$), carbonato de calcio ($CaCO_3$), óxido de zirconio (ZrO_2), hidróxido de zirconio [$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$], carbonato de zirconio [$Zr(CO_3)_2$], diversos tipos de zeolita, feldespato, mica y montmorillonita. En la fórmula general (II) que representa el agente de carga inorgánico, se prefiere que M_1 represente aluminio.

Entre los agentes de carga inorgánicos anteriores, al menos un agente de carga seleccionado de negro de carbón, sílice, diversos tipos de tipos de alúmina y diversos tipos de arcilla se prefiere como el agente de carga utilizado en la presente invención.

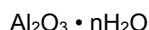
5 El negro de carbón no está particularmente limitado. Por ejemplo, pueden utilizarse SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF y SAF. Se prefiere el negro de carbón que tiene una adsorción de yodo (IA) de 60 mg/g o superior y una absorción de ftalato de dibutilo (DBP) de 80 ml/100 g o más. El efecto de la mejora de la propiedad de agarre a la carretera y la resistencia a la fractura se incrementa mediante el uso de negro de carbón. Son más preferentes HAF, ISAF y SAF que proporcionan excelente resistencia a la abrasión.

10 Entre estos tipos de negro de carbón, se prefiere el negro de carbón que tiene una superficie externa en el intervalo de 130 a 200 m²/g, medido de acuerdo con el procedimiento de adsorción de CTAB.

15 La sílice no está particularmente limitada. Los ejemplos de sílice incluyen sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro), silicato de calcio y silicato de aluminio. Entre estos tipos de sílice, es más preferente la sílice húmeda que muestra muy notablemente el efecto de mejorar la resistencia a la fractura y al mismo tiempo mejorar la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas y resistencia al rodamiento baja.

20 Se prefiere que la sílice tenga una superficie específica en el intervalo de 80 a 300 m²/g, y más preferentemente en el intervalo de 10 a 220 m²/g medido de acuerdo con el procedimiento de adsorción de nitrógeno. Cuando la superficie específica es de 80 m²/g o más, se muestra efecto de refuerzo suficiente. Cuando la superficie es de 300 m²/g o menor, no se muestran efectos adversos sobre la capacidad de procesamiento. En general, se utiliza ácido silícico anhidro o ácido silícico hidratado en forma de polvo fino que se emplea como agente de carga de refuerzo blanco del caucho. Los ejemplos de la sílice incluyen productos comerciales como "NIPSIL" (fabricado por NIPPON SILICA KOGYO Co., Ltd.) que tiene una superficie específica de aproximadamente 200 m²/g, y "ZEOSIL 1115MP" (fabricado por Rhodia Company) que tiene una superficie específica de 117 m²/g.

25 La alúmina anterior es, entre los agentes de carga inorgánicos representados por la fórmula (II), alúmina representada por la siguiente fórmula general:



en la que n representa un número de 0 a 3.

30 Se prefiere que el agente de carga inorgánico tenga un diámetro de 10 μm o menos, y más preferentemente 3 μm o menos. Cuando el diámetro del agente de carga es de 10 μm o menos, la resistencia a la fractura y la resistencia a la abrasión de la composición de caucho vulcanizado pueden mantenerse excelentes.

35 En la presente invención, el agente de carga puede utilizarse solo o en combinación de dos o más. El agente de carga se utiliza en una cantidad en el intervalo de 10 a 250 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho. Desde el punto de vista de la propiedad de refuerzo y el efecto de mejorar diversas propiedades físicas, se prefiere que la cantidad esté en el intervalo de 20 a 150 partes en masa. Cuando la cantidad es inferior a 10 partes en masa, el efecto de mejorar la resistencia a la fractura no es suficiente. Cuando la cantidad supera las 250 partes en masa, la capacidad de procesamiento de la composición de caucho tiende a tornarse mala.

40 Si se desea, la composición de caucho de la presente invención puede ser mezclada con caucho natural y/u otros cauchos sintéticos, y puede comprender diversos productos químicos utilizados convencionalmente en la industria del caucho como aceites de procedimiento, antioxidantes, agentes de vulcanización, agentes de vulcanización auxiliares, aceleradores de la vulcanización e inhibidores de scorch.

La composición de caucho de la presente invención se utiliza de manera ventajosa, en particular, para neumáticos usados para la conducción a altas velocidades.

La presente invención se describirá más específicamente con referencia a los ejemplos presentados a continuación. Sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos.

45 Se realizó la evaluación de una composición de caucho de acuerdo con los procedimientos siguientes.

(1) Peso molecular promedio en peso

50 Utilizando polímeros de estireno monodispersos fabricados por WATERS Company, se obtuvo la relación entre el peso molecular del polímero de estireno monodisperso en el máximo y el número de recuento de conformidad con la cromatografía de permeación en gel (GPC), y se obtuvo una curva de calibración por adelantado. Se obtuvo el peso molecular de un polímero expresado como el peso molecular del poliestireno correspondiente sobre la base de la curva de calibración obtenida.

(2) Microestructura

Se obtuvo la microestructura de la parte de butadieno de un polímero de acuerdo con la espectroscopia infrarroja. El contenido de la unidad de estireno en un polímero fue calculado a partir de la relación de integrales en el espectro de ^1H -RMN (RMN de protones).

5 (3) Capacidad de procesamiento en plantas de producción

Se evaluó la adherencia de un caucho que contiene una resina a un mezclador metálico y rodillos metálicos durante el mezclado, y el resultado de la evaluación se expresa mediante uno de los grados siguientes: bueno, bueno a aceptable, aceptable, aceptable a malo, malo

(4) Propiedad de pérdida de histéresis

- 10 Utilizando un vulcanizado obtenido mediante la vulcanización de una composición de caucho preparada en base a la formulación de cada Ejemplo, se midió $\tan \delta$ a 50°C bajo una tensión dinámica de 1% empleando un dispositivo para medir la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Company. El resultado se expresa como un índice basado en el valor del control, que se fija en 100%.

(5) Propiedad de agarre a la carretera

- 15 La propiedad de agarre a la carretera de un neumático fue evaluada mediante la conducción de un vehículo con el neumático en la carretera de un circuito. Se midió el tiempo requerido para una vuelta del circuito desde la décima vuelta a vigésima vuelta, y la propiedad de agarre a la carretera se evaluó sobre la base de la inversa del promedio de los valores obtenidos. El resultado se expresa como un índice basado en el valor del control, que se fija en 100%. Cuanto mayor sea el índice, mejor es la propiedad de agarre a la carretera. La propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas se evaluó cuando el camino estaba en condición seca, y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas se evaluó cuando la carretera se encontraba en condición mojada.
- 20

Ejemplo 1

- El copolímero (a) del componente (A) que es un copolímero de estireno-butadieno que tiene un peso molecular promedio en peso de $1,0 \times 10^5$ obtenido de acuerdo con GPC y expresado como el valor del poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido de 30% en masa y un contenido de la unidad de vinilo en la parte de butadieno de 50% en una cantidad de 100 partes en masa, 40 partes en masa de copolímero (b) de componente (B), que es un copolímero de estireno-butadieno hidrogenado, líquido, que tiene un peso molecular promedio en peso de $1,0 \times 10^4$ obtenido de acuerdo con GPC y expresado como el valor del poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido de 40% en masa y una fracción de enlace doble hidrogenado en la parte de butadieno de 90%, 40 partes en masa de (C) una resina de petróleo a base de copolímero obtenida por copolimerización de la fracción C_5 y la fracción C_9 (fabricada por SCHILL & SEILACHER Company, "STRUKTOL TS30"), 80 partes en masa de negro de carbón A (la superficie externa de acuerdo con el procedimiento de adsorción de CTAB: $148 \text{ m}^2/\text{g}$, la absorción de 24M4 DBP: $102 \text{ ml}/100 \text{ g}$), 2 partes en masa de ácido esteárico, 3 partes en masa de óxido de zinc, una parte en masa de un antioxidante (N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina), 0,4 partes en masa y 1 parte en masa de dos aceleradores de vulcanización que son 1,3-difenilguanidina y disulfuro de dibenzotiazilo, respectivamente, y 1,5 partes en masa de azufre se mezclaron entre sí, y se preparó una composición de caucho. La propiedad de pérdida de histéresis de la composición de caucho preparada se evaluó de acuerdo con el procedimiento anterior.
- 25
- 30
- 35

- Se preparó un neumático que tiene un tamaño de 315/40R utilizando la composición de caucho anterior como la banda de rodamiento, y la propiedad de agarre a la carretera se evaluó en carreteras secas y mojadas.
- 40

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 1. Los resultados se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 1, que se fijaron en 100.

Ejemplo Comparativo 1

- Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó un aceite aromático que tiene la propiedad como agente de ablandamiento (fabricado por FUJI KOSAN Co., Ltd.; "AROMACS # 3") en lugar de la resina de petróleo basada en copolímero del componente (C) obtenida por copolimerización de la fracción C_5 y la fracción C_9 .
- 45

Ejemplo Comparativo 2

- Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 1, excepto que se utilizó un aceite aromático que tiene la propiedad como agente de ablandamiento (fabricado por FUJI Kosan Co., Ltd.; "AROMACS # 3") en lugar de copolímero (b) y la resina de petróleo basada en copolímero del componente (C) obtenida por copolimerización de la fracción C_5 y la fracción C_9 . Utilizando el resultado obtenido aquí como el control, se examinó el efecto de la combinación de copolímero (b) y la resina de componente (C). El resultado de la evaluación se muestra en la Tabla 1.
- 50

Ejemplos 2 a 7 (de acuerdo con la invención), 8 y 9 (no de acuerdo con la invención).

Las composiciones de caucho se prepararon de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 1, excepto que las resinas que proporcionan adherencia mostradas en la Tabla 1 se utilizaron como componente (C). Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 1. Los resultados se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 1.

Ejemplos 10 a 15

Las composiciones de caucho se prepararon de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 1, excepto que las resinas que proporcionan adherencia mostradas en la Tabla 1 se utilizan como componente (C). Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 1. Los resultados se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 1.

Tabla 1 - 1

Ejemplo	1	2	3	4
Ejemplo Comparativo	1	2		
Componente (A): SBR * ¹ (partes en masa)	100	100	100	100
Componente (B): SBR* ² hidrogenado (partes en masa)	40	40	40	40
Componente (C): resina que proporciona adherencia (partes en masa)				
Resina de copolímero C ₅ /C ₉ * ³	40	-	-	-
Resina de fenol A * ⁴	-	-	40	-
Resina de fenol B * ⁵	-	-	40	-
Resina de DCPD * ⁶	-	-	-	40
Resina basada en C ₅ * ⁷	-	-	-	-
Resina aromática basada en C ₉ A * ⁸	-	-	-	-
Resina aromática basada en C ₉ B * ⁹	-	-	-	-
Resina de cumarona-indeno A * ¹⁰	-	-	-	-
Resina de cumarona-indeno B* ¹¹	-	-	-	-
Aceite aromático* ¹⁸ (partes en masa)	-	40	80	-
Negro de carbón A * ¹⁹ (partes en masa)	80	80	80	80
Ácido esteárico (partes en masa)	2	2	2	2
Óxido de zinc (partes en masa)	3	3	3	3
Antioxidante * ²⁰ (partes en masa)	1	1	1	1
Acelerador de vulcanización A * ²¹ (partes en masa)	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de vulcanización B * ²² (partes en masa) 1	1	1	1	1
Azufre (partes en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5
Pérdida de histéresis	120	100	87	118
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras secas	115	100	90	112
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras mojadas	109	100	98	106

Tabla 1-2

Ejemplo	5	6	7	8	9
Ejemplo Comparativo					
Componente (A): SBR ^{*1} (partes en masa)	100	100	100	100	100
Componente (B): SBR hidrogenado ^{*2} (partes en masa)	40	40	40	40	40
Componente (C): resina que proporciona adherencia (partes en masa)					
Resina de copolímero C ₅ /C ₉ ^{*3}	-	-	-	-	-
Resina de fenol A ^{*4}	-	-	-	-	-
Resina de fenol B ^{*5}	-	-	-	-	-
Resina de DCPD ^{*6}	-	-	-	-	-
Resina basada en C ₆ ^{*7}	40	-	-	-	-
Resina aromática basada en C ₉ A ^{*8}	-	40	-	-	-
Resina aromática basada en C ₉ B ^{*9}	-	-	40	-	-
Resina de cumarona-indeno A ^{*10}	-	-	-	40*	-
Resina de cumarona-indeno B ^{*11}	-	-	-	-	40*
Aceite aromático ^{*18} (partes en masa)	-	-	-	-	-
Negro de carbón A ^{*19} (partes en masa)	80	80	80	80	80
Ácido esteárico (partes en masa)	2	2	2	2	2
Óxido de zinc (partes en masa)	3	3	3	3	3
Antioxidante ^{*20} (partes en masa)	1	1	1	1	1
Acelerador de vulcanización A ^{*21} (partes en masa)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de vulcanización B ^{*22} (partes en masa)	1	1	1	1	1
Azufre (partes en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Pérdida de histéresis	116	121	119	118	119
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras secas	111	114	113	113	114
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras mojadas	106	111	109	105	107
* No de acuerdo con la invención.					

Tabla 1-3

Ejemplo	10	11	12	13	14	15
Ejemplo Comparativo						
Componente (A): SBR ^{*1} (partes en masa)	100	100	100	100	100	100
Componente (B): SBR hidrogenado ^{*2} (partes en masa)	40	40	40	40	40	40
Componente (C): polímero líquido (partes en masa)						
Polibutadieno A ^{*12}	40	-	-	-	-	-

(continuación)

Ejemplo	10	11	12	13	14	15
Ejemplo Comparativo						
Polibutadieno B ^{*13}	-	40	-	-	-	-
Polibutadieno C ^{*14}	-	-	40	-	-	-
Poliisopreno ^{*15}	-	-	-	40	-	-
Copolímero de estireno-isopreno ^{*16}	-	-	-	-	40	-
Copolímero de estireno-butadieno ^{*17}	-	-	-	-	-	40
Aceite aromático ^{*18} (partes en masa)	-	-	-	-	-	-
Negro de carbón A ^{*19} (partes en masa)	80	80	80	80	80	80
Ácido esteárico (partes en masa)	2	2	2	2	2	2
Óxido de zinc (partes en masa)	3	3	3	3	3	3
Antioxidante ^{*20} (partes en masa)	1	1	1	1	1	1
Acelerador de vulcanización A ^{*21} (partes en masa)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de vulcanización B ^{*22} (partes en masa)	1	1	1	1	1	1
Azufre (partes en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Pérdida de histéresis	108	107	106	105	113	115
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras secas	107	106	105	103	108	112
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras mojadas	103	103	102	102	104	109

*1: Un copolímero de estireno-butadieno que tiene un peso molecular promedio en peso de $1,0 \times 10^6$ expresado por el peso molecular del poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido de 30% en masa y un contenido de la unidad de vinilo en la parte de butadieno de 50% en masa.

*2: Un copolímero de estireno-butadieno hidrogenado, líquido, que tiene un peso molecular promedio en peso de $1,0 \times 10^4$ expresado por el peso molecular del poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido de 40% en masa y una fracción de enlace doble hidrogenado en la parte de butadieno de 90%. El peso molecular promedio en peso se expresa como el peso molecular del poliestireno correspondiente.

*3: "STRUKTOL TS30"; fabricado por SCHILL & SEILACHER Company.

*4: "KORESIN"; fabricado por BASF Company.

*5: "HITANOL 1502"; una resina de alquilfenol tipo novolak, fabricada por HITACHI KASEI KOGYO Co., Ltd.

*6: "ESCOREZ 8180"; una resina basada en dicitopentadieno; fabricada por EXXON CHEMICAL Company.

*7: "HI-REZ T500X"; fabricado por MITSUI KAGAKU Co., Ltd.

*8: "FTR0120"; fabricado por MITSUI KAGAKU Co., Ltd.

*9: "NEOPOLYMER 140"; fabricado por SHIN NIPPON SEKIYU KAGAKU Co., Ltd.

*10: "ESCURON V120"; fabricado por SHIN NITTETSU KAGAKU Co., Ltd.

*11: "ESCURON L-20"; fabricado por OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO Co., Ltd.

*12: "R-45HT"; fabricado por IDEMITSU SEKIYU KAGAKU Co., Ltd.

*13: "G-2000"; fabricado por NIPPON SODA Co., Ltd.

*14: "RICON 153"; fabricado por SERTOMER Company.

(continuación)

*¹⁵: "LIR-50"; fabricado por KURARAY Co., Ltd.

*¹⁶: "LIR-310"; fabricado por KURARAY Co., Ltd.

*¹⁷: "RICON 100"; fabricado por SERTOMER Company.

*¹⁸: "AROMACS #3"; fabricado por FUJI KOSAN Co., Ltd.

*¹⁹: La superficie externa de acuerdo con el procedimiento de adsorción de CTAB: 148 m²/g; absorción de 24M4 DBP: 102 ml/100 g.

*²⁰: N-1,3-Dimetilbutil-N-fenil-p-fenilendiamina.

*²¹: 1,3-Difenilguanidina.

*²²: Disulfuro de dibenzotiazilo.

Ejemplo 16

5 Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 1, y se evaluaron la propiedad de pérdida de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas. Los resultados de las evaluaciones se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 4. Los resultados se muestran en la Tabla 2

Ejemplo 17

10 Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 2, y se evaluaron la pérdida de la propiedad de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas. Los resultados de las evaluaciones se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 5. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 18

15 Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 2, excepto que se utilizó negro de carbón B (la superficie externa de acuerdo con el procedimiento de adsorción de CTAB: 140 m²/g, la absorción de 24M4 DBP: 95 ml/100 g) en lugar de negro de carbón A, y se evaluaron la pérdida de la propiedad de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas. Los resultados de las evaluaciones se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 6. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 19

25 Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 7, y se evaluaron la propiedad de pérdida de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas. Los resultados de las evaluaciones se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 7. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 20 (no de acuerdo con la invención)

30 Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 8, y se evaluaron la propiedad de pérdida de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas. Los resultados de las evaluaciones se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 8. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 21

35 Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 11, y se evaluaron la pérdida de la propiedad de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas. Los resultados de las evaluaciones se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 9. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 23

Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 12, excepto que se utilizó negro de carbón B en lugar de negro de carbón A, y se evaluaron la pérdida de la propiedad de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas. Los resultados de las evaluaciones se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 11. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo 24

Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 15, y se evaluaron la pérdida de la propiedad de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas. Los resultados de las evaluaciones se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 12. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

Ejemplo Comparativo 3

Se preparó una composición de caucho de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo Comparativo 2, y se examinó el efecto de la combinación de copolímero (b) y la resina de componente (C) basado en el resultado del Ejemplo Comparativo 4 utilizado como el control.

Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 2.

Ejemplos Comparativos 4 a 12

Las composiciones de caucho se prepararon en los Ejemplos Comparativos 4 a 12 de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en los Ejemplos 16 a 24, respectivamente, excepto que se utilizó un aceite aromático que tiene la propiedad como agente de ablandamiento (fabricado por FUJI KOSAN Co., Ltd., "AROMACS # 3") en lugar de copolímero (b), y se evaluaron la pérdida de la propiedad de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas. Los resultados de las evaluaciones se muestran en la Tabla 2.

Tabla 2 -1

Ejemplo	16	17	18	19	20*
Ejemplo Comparativo					
Componente (A): SBR * ¹ (partes en masa)	100	100	100	100	100
Componente (B): SBR hidrogenado * ² (partes en masa)	40	40	40	40	40
Componente (C): resina que proporciona adherencia (partes en masa)					
Resina de copolímero C ₅ /C ₉ * ³	40	-	-	-	-
Resina de fenol A * ⁴	-	40	40	-	-
Resina aromática basada en C ₉ B * ⁹	-	-	-	40	-
Resina de cumarona indeno A * ¹⁰	-	-	-	-	40*
Aceite aromático * ¹⁸ (partes en masa)	-	-	-	-	-
Negro de carbón A * ¹⁹ (partes en masa)	80	80	-	80	80
Negro de carbón B * ²³ (partes en masa)	-	-	80	-	-
Ácido esteárico (partes en masa)	2	2	2	2	2
Óxido de zinc (partes en masa)	3	3	3	3	3
Antioxidante * ²⁰ (partes en masa)	1	1	1	1	1
Acelerador de vulcanización A* ²¹ (partes en masa)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de vulcanizaciones B * ²² (partes en masa)	1	1	1	1	1

(continuación)

Ejemplo	16	17	18	19	20*
Ejemplo Comparativo					
Azufre (partes en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Pérdida de histéresis	119	116	116	113	112
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras secas	114	113	113	110	110
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras mojadas	106	105	105	104	105

* No de acuerdo con la invención.

Tabla 2 -2

Ejemplo						
Ejemplo Comparativo	3	4	5	6	7	8
Componente (A): SBR* ¹ (partes en masa)	100	100	100	100	100	100
Componente (B): SBR hidrogenado * ² (partes en masa)	-	-	-	-	-	-
Componente (C): resina que proporciona adherencia (partes en masa)						
Resina de copolímero C ₅ /C ₉ * ³	-	40	-	-	-	-
Resina de fenol A * ⁴	-	-	40	40	-	-
Resina aromática basada en C ₉ B* ⁹	-	-	-	-	40	-
Resina de cumarona-indeno A * ¹⁰	-	-	-	-	-	40
Aceite aromático* ¹⁸ (partes en masa)	80	40	40	40	40	40
Negro de carbón A * ¹⁹ (partes en masa)	80	80	80	-	80	80
Negro de carbón B * ²³ (partes en masa)	-	-	-	80	-	-
Ácido esteárico (partes en masa)	2	2	2	2	2	2
Óxido de zinc (partes en masa)	3	3	3	3	3	3
Antioxidante * ²⁰ (partes en masa)	1	1	1	1	1	1
Acelerador de vulcanización A * ²¹ (partes en masa)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de vulcanización B* ²² (partes en masa)	1	1	1	1	1	1
Azufre (partes en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Pérdida de histéresis	86	100	100	100	100	100
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras secas	89	100	100	100	100	100
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras mojadas	95	100	100	100	100	100

Tabla 2 -3

Ejemplo				
Ejemplo Comparativo	21	22	23	24
Componente (A): SBR * ¹ (partes en masa)	100	100	100	100
Componente (B): SBR hidrogenado * ² (partes en masa)	40	40	40	40
Componente (C): polímero líquido (partes en masa)				
polibutadieno B * ¹³	40	-	-	-
polibutadieno C * ¹⁴	-	40	40	-
Copolímero de estireno -butadieno* ¹⁷	-	-	-	40
Aceite aromático * ¹⁸ (partes en masa)	-	-	-	-
Negro de carbón A * ¹⁹ (partes en masa)	80	80	-	80
Negro de carbón B* ²³ (partes en masa)	-	-	80	-
Ácido esteárico (partes en masa)	2	2	2	2
Óxido de zinc (partes en masa)	3	3	3	3
Antioxidante * ²⁰ (partes en masa)	1	1	1	1
Acelerador de vulcanización A * ²¹ (partes en masa)	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de vulcanización B* ²² (partes en masa)	1	1	1	1
Azufre (partes en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5
Pérdida de histéresis	115	116	115	118
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras secas	112	113	113	115
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras mojadas	108	109	108	110

Tabla 2 -4

Ejemplo				
Ejemplo Comparativo	9	10	11	12
Componente (A): SBR * ¹ (partes en masa)	100	100	100	100
Componente (B): SBR hidrogenado * ² (partes en masa)	-	-	-	-
Componente (C): polímero líquido (partes en masa)				
Polibutadieno B * ¹³	40	-	-	-
Polibutadieno C * ¹⁴	-	40	40	-
Copolímero de estireno-butadieno * ¹⁷	-	-	-	40
Aceite aromático * ¹⁸ (partes en masa)	40	40	40	40
Negro de carbón A * ¹⁹ (partes en masa)	80	80	-	80
Negro de carbón B * ²³ (partes en masa)	-	-	80	-
Ácido esteárico (partes en masa)	2	2	2	2
Óxido de zinc (partes en masa)	3	3	3	3

(continuación)

Ejemplo				
Ejemplo Comparativo	9	10	11	12
Antioxidante ^{*20} (partes en masa)	1	1	1	1
Acelerador de vulcanización A ^{*21} (partes en masa)	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de vulcanización B ^{*22} (partes en masa)	1	1	1	1
Azufre (partes en masa)	1,5	1,5	1,5	1,5
Pérdida de histéresis	100	100	100	100
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras secas	100	100	100	100
Propiedad de agarre a la carretera en carreteras mojadas	100	100	100	100

^{*23}: La superficie sterna de acuerdo con el procedimiento de adsorción de CTAB: 140 m²/g; absorción de 24M4 DBP: 95 ml/100 g.

Los resultados en las Tablas 1 y 2 muestran que el efecto sinérgico sobre la propiedad pérdida de histéresis, la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras secas y la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas fue exhibido por el uso combinado del copolímero de estireno-butadieno del componente (A), el copolímero de estireno-butadieno hidrogenado del componente (B) y al menos una sustancia seleccionada de las resinas y los polímeros líquidos del componente (C).

Ejemplos 25 a 32 y Ejemplo Comparativo 13

De acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo 1 utilizando un copolímero de estireno-butadieno que tiene un peso molecular promedio en peso de $1,0 \times 10^6$ obtenido de acuerdo con GPC y expresado como el valor del poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido de 30% en masa y un contenido de la unidad de vinilo de 50% en una cantidad de 100 partes en masa como copolímero (a) y 40 partes en masa de un copolímero de estireno-butadieno hidrogenado, líquido, que tiene un peso molecular promedio en peso de $1,0 \times 10^4$ obtenido de acuerdo con cromatografía de permeación en gel y expresado como un valor de poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido de 40% en masa y una fracción de enlace doble hidrogenado en la parte de butadieno de 90% como copolímero hidrogenado (b), se prepararon composiciones de caucho mezclando los componentes de acuerdo con la formulación 1 mostrada en la Tabla 3, y se obtuvieron composiciones de caucho que contienen diversas resinas mostradas en la Tabla 4. La adherencia de las composiciones de caucho mixtas a los rodillos se observó visualmente, y se evaluó la capacidad de procesamiento en plantas de producción.

Tabla 3

Etapa de mezclado	Componentes de mezclado	Formulación	
		1	2
Primera etapa	SBR #1500	-	100
	Caucho de copolímero de estireno-butadieno (a)	100	-
	Copolímero de estireno-butadieno hidrogenado	80	-
	caucho (b)		
	Aceite aromático	-	80
	Negro de carbón SAF	80	80
	Óxido de zinc	1,5	1,5
	Ácido esteárico	2	2
	Antioxidante 6C ^{*20}	1,5	1,5

(continuación)

Etapa de mezclado	Componentes de mezclado	Formulación	
		1	2
	Cera de parafina	1,5	1,5
	Resina (mostrada en Tablas 4, 7 y 8)	40	40
Segunda etapa	Óxido de zinc	1,5	1,5
	Acelerador de vulcanización DM ^{*22}	1,5	1,5
	Acelerador de vulcanización CZ ^{*24}	2,5	2,5
	Azufre	1,5	1,5
^{*24} : N-Ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida			

5 Se prepararon neumáticos con un tamaño de 315/40R18 utilizando las composiciones de caucho anteriores como la banda de rodamiento, y se evaluó la propiedad de agarre a la carretera. Los resultados de la evaluación se muestran en la Tabla 4. Los resultados se expresan como índices basados en los resultados del Ejemplo Comparativo 13.

Tabla 4-1

Ejemplo	25	26	27
Ejemplo Comparativo	13		
Resina de petróleo (cantidad, partes en masa)	- 40	40	40
Aceite aromático (partes en masa)	40 -	-	-
Resina de petróleo (tipo)	- A ^{*9}	B ^{*25}	C ^{*26}
Punto de ablandamiento (°C)	- 145	110	128
Monómero del material	- C ₉	C ₉ (α-metil-estireno)	C ₉
Modificador	- -	-	DCPD
Propiedad de agarre a la carretera	100 115	116	118
Procesabilidad en plantas de producción	buena buena	buena	buena

Tabla 4-2

Ejemplo	28	29	30	31	32
Ejemplo Comparativo	28	29	30	31	32
Resina de petróleo (cantidad, partes en masa)	40	40	10	80	150
Aceite aromático (partes en masa)	-	-	-	-	-
Resina de petróleo (tipo)	D ^{*27}	E ^{*28}	C	C	C
Punto de ablandamiento (°C)	125	165	128	128	128
Monómero del material	C ₉	C ₉	C ₉	C ₉	C ₉
Modificador	fenol	ácido maleico	DCPD	DCPD	DCPD
Propiedad de agarre a la carretera	118	109	114	122	125

(continuación)

Ejemplo					
Ejemplo Comparativo	28	29	30	31	32
Procesabilidad en plantas de producción	buena a aceptable	buena	buena	buena aceptable	

*²⁵: B "W110"; fabricado por CRAY VALLEY Company.

*²⁶: C "NEOPOLYMER 130S"; fabricado por SHIN NIPPON SEKIYU KAGAKU Co., Ltd.

*²⁷: D "NEOPOLYMER E-130"; fabricado por SHIN NIPPON SEKIYU KAGAKU Co., Ltd.

*²⁸: E "NEOPOLYMER 160"; fabricado por SHIN NIPPON SEKIYU KAGAKU Co., Ltd.

- 5 Los resultados en la Tabla 4 muestran que la propiedad de agarre a la carretera y la capacidad de procesamiento en plantas de producción mejoraron mediante la modificación de la resina de petróleo basada en C₉. En particular, se obtuvieron resultados muy excelentes en el Ejemplo 27 en el que se utilizó resina de petróleo basada en C₉ modificada con dicitopentadieno.

Ejemplo de Preparación 1 [Síntesis de cauchos de copolímero de estireno-butadieno (a-1)]

- 10 En un autoclave de 5 litros equipado con paletas agitadoras y purgado suficientemente con gas nitrógeno, se introdujeron 3.000 g de ciclohexano, 12 g de tetrahidrofurano (THF), 200 g de 1,3-butadieno y 100 g de estireno, y la temperatura dentro del autoclave se ajustó a 21°C. A la solución resultante, se añadió 0,10 g de n-butil-litio. La polimerización se llevó a cabo durante 60 minutos mientras la temperatura fue elevada, y se confirmó que la conversión de los monómeros fue de 99%. A continuación, se añadió 3,5 g de 2,6-di-t-butil-p-cresol como el antioxidante. Los valores obtenidos mediante el análisis se muestran en la Tabla 5.

Ejemplos de Preparación 2-8 [Síntesis de cauchos de copolímero de estireno-butadieno (a-2) a (a-8)]

- 15 La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo de Preparación 1, excepto que se cambiaron la relación de las cantidades de los monómeros y la cantidad del catalizador. Los valores obtenidos por el análisis se muestran en la Tabla 5.

Tabla 5-1

Ejemplo de Preparación	1	2	3	4
Caucho de copolímero de estireno-butadieno (a)	a-1	a-2	a-3	a-4
Contenido de estireno unido (% en masa)	33	5	33	20
Contenido de unidad de vinilo (%)	40	40	40	60
Peso molecular promedio en peso ($\times 10^4$)	70	70	31	105

20

Tabla 5-2

Ejemplo de Preparación	5	6	7	8
Caucho de copolímero de estireno-butadieno (a)	a-5	a-6	a-7	a-8
Contenido de estireno unido (% en masa)	33	41	32	33
Contenido de unidad de vinilo (%)	80	35	41	30
Peso molecular promedio en peso ($\times 10^4$)	71	65	150	72

Ejemplo de Preparación 9 [Síntesis de copolímero de estireno-butadieno hidrogenado (b-1)]

En un autoclave de 5 litros equipado con paletas agitadoras y purgado suficientemente con gas nitrógeno, se añadieron 3.000 g de ciclohexano, 12 g de tetrahidrofurano (THF), 150 g de 1,3-butadieno y 150 g de estireno, y la

temperatura en el interior del autoclave se ajustó a 21°C. A la solución resultante, se añadió 1,50 g de n-butil-litio. La polimerización se llevó a cabo durante 60 minutos mientras la temperatura fue elevada, y se confirmó que la conversión de los monómeros fue de 99%. Después que la polimerización fue terminada por la adición de 4,68 g de cloruro de tributilsililo, se añadió una solución de catalizador que contenía naftenato de níquel, trietilaluminio y butadieno en cantidades tales que la relación de las cantidades en moles fue 1:3:3 y estaba preparada de antemano, en una cantidad tal que la cantidad de níquel fue de 1 mol por 1.000 moles de la parte de butadieno en el copolímero. Se introdujo hidrógeno en el sistema de reacción bajo una presión de hidrógeno de 30 atm, y la reacción se dejó transcurrir a 80°C. La fracción de la unidad hidrogenada se obtuvo mediante cálculo a partir de la disminución de la intensidad del espectro de la parte no saturada en la medición de RMN de protones de 100 MHz utilizando tetracloruro de carbono como disolvente en una concentración de 15% en masa. El resultado del análisis se muestra en la Tabla 6.

Ejemplos de Preparación 10 a 15 [Síntesis de copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados (b-2) a (b-7)]

La síntesis se llevó a cabo de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados en el Ejemplo de Preparación 9, excepto que se cambiaron la relación de las cantidades de los monómeros, la cantidad de catalizador y la presión de hidrógeno. Los resultados del análisis se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6 - 1

Ejemplo de Preparación	9	10	11	12
Caucho de copolímero de estireno-butadieno (a)	b-1	b-2	b-3	b-4
Contenido de estireno unido (% en masa)	50	48	50	22
Peso molecular promedio en peso ($\times 10^4$)	1,5	1,6	0,3	1,5
Fracción de enlace doble hidrogenado (%)	85	40	70	83

Tabla 6 - 2

Ejemplo de Preparación	13	14	15
Caucho de copolímero de estireno-butadieno (a)	b-5	b-6	b-7
Contenido de estireno unido (% en masa)	33	50	48
Peso molecular promedio en peso ($\times 10^4$)	1,5	1,6	15
Fracción de enlace doble hidrogenado (%)	0	65	90

Las composiciones de caucho se obtuvieron mediante la mezcla de los componentes de acuerdo con la formulación 1 mostrada anteriormente en la Tabla 3 utilizando cauchos de copolímero de estireno-butadieno (a) preparados en los Ejemplos de Preparación 1 a 8 como el componente de caucho y copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados (b) preparados en los Ejemplos de Preparación 9 a 15. Como la resina, se utilizó la resina del tipo C en todos los Ejemplos presentes. Las evaluaciones de la capacidad de procesamiento de las composiciones de caucho en plantas de producción y la propiedad de agarre a la carretera de neumáticos que tienen un tamaño de 315/40R18 y fueron preparados mediante el uso de las composiciones de caucho como la banda de rodamiento se llevaron a cabo de acuerdo con los mismos procedimientos que los realizados anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 7.

En la evaluación de la propiedad de agarre a la carretera, los resultados se expresan como índices basados en el resultado del Ejemplo Comparativo 14 utilizado como el control.

Tabla 7 - 1

EjemploComparativo						
Ejemplo	33	34	35	36	37	38
Resina de petróleo (cantidad, parte en masa)	40	40	40	40	40	40
Resina de petróleo (tipo) *26	C	C	C	C	C	C

(continuación)

Ejemplo Comparativo						
Ejemplo	33	34	35	36	37	38
Caucho de copolímero de estireno-butadieno (a)	a-1	a-4	a-7	a-8	a-1	a-1
Caucho de copolímero de estireno-butadieno hidrogenado (b)	b-1	b-1	b-1	b-1	b-6	b-7
Propiedad de agarre a la carretera	115	113	112	110	110	113
Procesabilidad en plantas de producción	buena a aceptable	buena a aceptable	buena a aceptable	buena a aceptable	buena a aceptable	buena a aceptable

Tabla 7 - 2

Ejemplo Comparativo	14	15	16	17	18
Resina de petróleo (cantidad, partes en masa)	-	40	40	40	40
Aceite aromático (partes en masa)	40	-	-	-	-
Resina de petróleo (tipo) ^{*26}	-	C	C	C	C
Caucho de copolímero de estireno-butadieno (a)	a-1	a-2	a-3	a-1	a-1
Caucho de copolímero de estireno-butadieno hidrogenado (b)	b-1	b-1	b-1	b-2	b-4
Propiedad de agarre a la carretera	100	95	103	105	101
Procesabilidad en plantas de producción	buena a aceptable	aceptable	aceptable	aceptable	aceptable

5

Tabla 7 - 3

Ejemplo Comparativo	19	20	21	22
Resina de petróleo (cantidad, partes en masa)	40	40	40	40
Aceite aromático (partes en masa)	-	-	-	-
Resina de petróleo (tipo) ^{*26}	C	C	C	C
Caucho de copolímero de estireno-butadieno (a)	a-1	a-5	a-6	a-1
Caucho de copolímero de estireno-butadieno hidrogenado (b)	b-5	b-1	b-1	b-3
Propiedad de agarre a la carretera	104	105	105	103
Procesabilidad en plantas de producción	aceptable	aceptable	aceptable	aceptable

10

Los resultados en la Tabla 7 muestran que los Ejemplos dieron resultados más excelentes que aquellos de los Ejemplos Comparativos con respecto tanto a la propiedad de agarre a la carretera como a la capacidad de procesamiento en plantas de producción. En particular, se obtuvieron resultados notablemente más excelentes en los Ejemplos 33, 34, 35, 36, 37 y 38 en los que se utilizaron cauchos de copolímero de estireno-butadieno (a) que tienen un peso molecular promedio en peso en el intervalo de $7,01 \times 10^5$ a $2,5 \times 10^6$, un contenido de estireno unido de 10 a 50% en masa y un contenido de la unidad de vinilo en la parte de butadieno de 20 a 70% y copolímeros de

estireno-butadieno (b-1), (b-6) y (b-7) que satisficieron los requerimientos para copolímero de estireno-butadieno hidrogenado (b).

Ejemplo Comparativo 23

- 5 Se obtuvo una composición de caucho mediante la mezcla de los componentes de acuerdo con la formulación 2 mostrada en la Tabla 3 utilizando SBR#1500 obtenido por la polimerización en emulsión y una resina de fenol como componente (C).

Aplicabilidad industrial

- 10 La composición de caucho de la presente invención exhibe menor dependencia de la temperatura y propiedad de agarre a la carretera excelente cuando la composición de caucho se utiliza para un neumático, incluso cuando la temperatura en la superficie de la banda es baja. La propiedad de agarre a la carretera y la capacidad de procesamiento en plantas de producción son mejoradas simultáneamente mediante el uso de copolímero de estireno-butadieno hidrogenado y, como componente (C), la resina de petróleo basada en C₉ modificada y la resina de terpeno-fenol.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho para neumáticos que comprende 100 partes en masa de (A) copolímero (a) que es un copolímero de estireno-butadieno que tiene un peso molecular promedio en peso de $4,0 \times 10^5$ a $3,0 \times 10^6$, obtenido de acuerdo con cromatografía de permeación en gel, y expresado como un valor de poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido St(a) de 10 a 50% en masa y un contenido de una unidad de vinilo en una parte de butadieno de 20 a 70%, y 10 a 200 partes en masa de (B) copolímero (b) que es un copolímero de estireno-butadieno hidrogenado que tiene un peso molecular promedio en peso de $5,0 \times 10^3$ a $2,0 \times 10^6$, obtenido de acuerdo con cromatografía de permeación en gel y expresado como un valor de poliestireno correspondiente, un contenido de estireno unido St(b) que se encuentra en un intervalo de 25 a 70% en masa y satisface una relación expresada por la ecuación (I) y una fracción de enlace doble hidrogenado en la parte de butadieno de 60% o mayor, **caracterizada por** comprender (C) por lo menos una sustancia seleccionada de resinas de petróleo basadas en C_9 modificadas con un compuesto seleccionado de compuestos alicíclicos saturados, compuestos que tienen un grupo hidroxilo y compuestos ácido carboxílico insaturados, que proporcionan adherencia a la composición de caucho, y polímeros líquidos que tienen un peso molecular promedio en peso de 1.000 a 50.000, siendo la ecuación (I):

$$\text{St(b)} \geq \text{St(a)} + 10 \quad (\text{I})$$

2. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que el contenido de estireno unido St(b) en el componente (B) es 30 a 60% en masa.
3. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 y 2, en la que la fracción de enlace doble hidrogenado en la parte de butadieno es de 80% o mayor.
4. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 3, en la que una cantidad de componente (B) es 20 a 100 partes en masa por 100 partes en masa de componente (A).
5. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, en la que

$$\text{St(b)} \geq \text{St(a)} + 15 \quad (\text{I})$$

6. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que la resina de petróleo basada en C_9 está modificada con un compuesto alicíclico insaturado.
7. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con la Reivindicación 6 en la que el compuesto alicíclico insaturado es dicitopentadieno.
8. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que la resina de petróleo basada en C_9 es modificada con un compuesto que tiene un grupo hidroxilo.
9. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con la Reivindicación 8, en la que el compuesto que tiene el grupo hidroxilo es un compuesto basado en fenol.
10. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con la Reivindicación 1, en la que la resina de petróleo basada en C_9 es modificada con un compuesto de ácido carboxílico insaturado.
11. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con la Reivindicación 10, en la que el compuesto de ácido carboxílico insaturado es ácido maleico.
12. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, en la que la resina de petróleo basada en C_9 tiene un punto de ablandamiento de 200°C o inferior.
13. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 12, en la que una cantidad de componente (C) es de 10 a 150 partes en masa por 100 partes en masa de un componente de caucho.
14. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13, que comprende además un agente de carga.
15. Una composición de caucho para neumáticos de acuerdo con la Reivindicación 14, en la que el agente de carga es al menos un agente de carga seleccionado de negro de carbón, sílice y compuestos inorgánicos representados por la siguiente fórmula (II):



- en la que M_1 representa al menos un metal, óxido de metal, hidróxido de metal, hidrato del metal, el óxido de metal o el hidróxido de metal o carbonato de metal, el metal siendo seleccionado de Al, Mg, Ti, Ca y Zr, y m, x, y y z representan un número entero de 1 a 5, un número entero de 0 a 10, un número entero de 2 a 5 y un número entero de 0 a 10, respectivamente.

16. Un neumático que utiliza una composición de caucho para neumáticos descrita en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 15.