



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 366 631**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 4/54 (2006.01)

C08F 136/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **04746791 .5**

96 Fecha de presentación : **01.07.2004**

97 Número de publicación de la solicitud: **1647571**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.04.2006**

54 Título: **Neumático.**

30 Prioridad: **17.07.2003 JP 2003-198616**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
24.10.2011

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
24.10.2011

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

72 Inventor/es: **Suzuki, Eiju;**
Ozawa, Yoichi;
Kaita, Shojiro y
Wakatsuki, Yasuo

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 366 631 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

Neumático

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un neumático y, más particularmente, a un neumático que incluye como un miembro un material de caucho que tiene excelente resistencia al desgaste y resistencia a la formación de grietas.

Técnica antecedente

10 Hasta ahora, el caucho de polibutadieno se había conocido como un caucho que tenía excelentes propiedades térmicas y mecánicas y se usaba ampliamente en diversos campos. Particularmente, puesto que el caucho de polibutadieno tiene un alto contenido de enlaces cis-1,4, tiene unas propiedades mecánicas excelentes, habiéndose estudiado activamente y desarrollado la técnica de producción del caucho de polibutadieno que tiene el alto contenido de enlace cis-1,4. Por ejemplo, sistemas catalíticos compuestos cada uno compuesto principalmente por un compuesto de metal de transición de níquel, cobalto, titanio o similar se conocen como catalizador para la producción de caucho de polibutadieno. Entre ellos, algunos catalizadores se usan industrialmente como catalizador de polimerización de butadieno.

15 Como un catalizador capaz de producir polibutadieno que tiene un alto contenido de enlace cis-1,4 y que tiene una excelente actividad de polimerización se desarrollaron sistemas catalíticos compuestos, cada uno de los cuales consistía en un compuesto de metal de tierras raras y un compuesto organometálico del Grupo I-III. Por ejemplo, se informa de que cuando se usa un catalizador de compuesto de neodimio y metilaluminoxano, la polimerización puede realizarse con una alta reactividad y se obtiene un polímero de dieno conjugado que tiene una estrecha distribución de peso molecular. Sin embargo, el polímero obtenido por este procedimiento no tiene un contenido de enlace cis-1,4 suficientemente alto y el contenido de enlace de vinilo no es suficientemente bajo, de manera que las propiedades aún son insuficientes.

20 También, el documento JP-A-2001-48940 desvela que el polímero basado en butadieno que tiene un contenido de enlace cis-1,4 muy alto se obtiene polimerizando butadieno en un sistema catalítico que comprende un compuesto de metal de tierras raras, un compuesto organometálico del grupo I-III y un compuesto iónico que consiste en un anión no coordinado y un catión.

30 En este caso, sin embargo, hay problemas de que el compuesto de metal de tierras raras, tal como $\text{Nd}(\text{OCOCCl}_3)_3$ o similar, tenga una baja actividad de polimerización. También, puesto que se utiliza RMN como medición de la microestructura en el documento JP-A-2001-48940, el error del contenido de enlace de vinilo es particularmente grande y, adicionalmente, el valor del contenido de enlace de vinilo en el polibutadieno resultante es grande, de manera que la composición de caucho que contiene dicho polibutadieno es insuficiente en la mejora de las propiedades, en comparación con la composición de caucho que contiene el polibutadieno convencional. Adicionalmente, el polibutadieno obtenido por este procedimiento tiende a ensanchar la distribución de peso molecular a medida que el contenido de enlace de vinilo se hace bajo, de manera que no pueden obtenerse polibutadienos en los que el contenido de enlace de vinilo sea suficientemente bajo y la distribución de peso molecular esté dentro de un intervalo especificado.

40 También, el documento JP-A-2002-241420 desvela que el polibutadieno que tiene un contenido de enlace cis-1,4 muy alto se obtiene polimerizando butadieno en un sistema catalítico que comprende una sal de metal de tierras raras, que consiste en un metal de tierras raras, un componente de átomo de halógeno libre y un componente que contiene un átomo de halógeno y aluminoxano. En este caso, sin embargo, hay problemas de que la actividad de polimerización de la sal de neodimio de ácido bis(tricloroacético)(ácido versático) o similares usada es baja, y la productividad industrial es baja. Adicionalmente, el documento JP-A-2002-241420 no examina el contenido de enlace de vinilo del polímero en absoluto.

45 En Aida, Hou, Nishiura, Doi, Kurakado, Horiuchi y Wakatsuki, Macromol. Rapid Commun. 2003, vol. 24, pág. 179-184, se desvela que el polibutadieno que tiene un contenido de enlace cis-1,4 muy alto se obtiene polimerizando butadieno en un sistema catalítico que comprende un complejo de metaloceno de un compuesto de gadolinio. Sin embargo, en el informe de Aida y col. anterior no se desvelan los medios para controlar el peso molecular, de manera que prácticamente es bajo. Tampoco se examina la aplicación del polibutadieno desvelado a una composición de caucho y la aplicación de dicha composición de caucho en un artículo de caucho, particularmente un neumático.

Divulgación de la invención

55 Por lo tanto, un objeto de la invención es proporcionar un neumático que tenga excelentes propiedades mecánicas usando una composición de caucho que incluye un caucho de polibutadieno que tiene un alto contenido de enlace cis-1,4 y un bajo contenido de enlace de vinilo, lo que indica un peso molecular en número (M_n) y una distribución del peso molecular (P_m/M_n) adecuados.

Los inventores han realizado diversos estudios para conseguir el objeto anterior, y descubrieron que la resistencia al desgaste y la resistencia al crecimiento de grietas del neumático mejoran aplicando una composición de caucho que incluye un caucho de polibutadieno, obtenido polimerizando butadieno en un sistema catalítico de gadolinoceno especificado a una banda de rodadura y un flanco del neumático, y como resultado, la invención se ha conseguido.

5 Es decir, la cubierta neumática de la invención se caracteriza por la composición de caucho que incluye un polibutadieno con un contenido de enlace cis-1,4 de no menos del 99,0% y un contenido de enlace de vinilo de no más del 0,3%, como se mide mediante espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier (en lo sucesivo en el presente documento abreviado como FT-IR) se usa en uno cualquiera de los miembros de neumático. En este caso, el contenido de enlace cis-1,4 y contenido de enlace de vinilo que define el polibutadieno de la invención son valores medidos por FT-IR, que se miden concretamente mediante el siguiente procedimiento.

<Análisis de micro-estructuras por FT-IR>

Usando disulfuro de carbono como blanco en la misma celda, se mide el espectro de permeabilidad FT-IR de una solución de polímero basado en butadieno, ajustado a una concentración de 5 mg/ml en disulfuro de carbono. En este espectro, cuando un valor de pico de monte cerca de 1130 cm⁻¹ es a y un valor de pico de valle cerca de 967 cm⁻¹ es b, un valor de pico de valle cerca de 911 cm⁻¹ es c y un valor de pico de valle cerca de 736 cm⁻¹ es d, los valores de e, f y g se deducen de la siguiente representación matricial (II):

$$\begin{bmatrix} 1,7455 & 0 & -0,0151 \\ -0,0454 & 0,4292 & -0,0129 \\ -0,007 & 0 & 0,3746 \end{bmatrix} \begin{bmatrix} \log_{10}(a/d) \\ \log_{10}(a/b) \\ \log_{10}(a/c) \end{bmatrix} = \begin{bmatrix} e \\ f \\ g \end{bmatrix} \dots\dots (II)$$

y entonces el contenido de enlace cis-1,4, contenido de enlace trans-1,4 y contenido de enlace de vinilo se calculan usando estos valores, de acuerdo con las siguientes ecuaciones (III), (IV) y (V):

20 **(contenido de enlace cis-1,4) = e/(e+f+g)x100 (%).....(III)**

(contenido de enlace trans-1,4) = f/(e+f+g)x100 (%).....(IV)

(contenido de enlace de vinilo) = g/(e+f+g)x100 (%).....(V)

Además, el valor de pico de monte a cerca de 1130 cm⁻¹ en el espectro anterior indica una línea de base, y el valor de pico de valle b cerca de 967 cm⁻¹ indica un enlace trans-1,4, el valor de pico de valle c cerca de 911 cm⁻¹ indica un enlace de vinilo y el valor de pico de valle de cerca de 736 cm⁻¹ indica enlace cis-1,4.

Como un análisis de la microestructura del polibutadieno, hasta ahora se ha conocido un procedimiento de medición del contenido de enlace cis-1,4, el contenido de enlace trans-1,4 y el contenido de enlace de vinilo por ¹H-RMN y ¹³C-RMN. Sin embargo, en el resultado medido por ¹³C-RMN, el contenido de enlace de vinilo está subestimado para que se convierta en un valor menor que el valor real. Por el contrario, puesto que el polibutadieno de la invención está caracterizado por tener un alto contenido de enlace cis-1,4 y un contenido de enlace de vinilo muy bajo, se mide por el procedimiento de FT-IR en el que la precisión de medición del contenido de enlace de vinilo es alta.

Como el polibutadieno, es de preferencia que sea un polímero obtenido por polimerización de 1,3-butadieno en presencia de un catalizador compuesto por un complejo de catión de tipo metalloceno de un compuesto de gadolinio (catalizador de gadolinoceno). Como el complejo de catión de tipo metalloceno del compuesto de gadolinio se prefiere adicionalmente un compuesto representado por la siguiente fórmula general (I):



(en la que Gd es gadolinio; R¹ es un grupo ciclopentadienilo, un grupo ciclopentadienilo sustituido, grupo indenilo, un grupo indenilo sustituido, grupo fluorenilo o un grupo fluorenilo sustituido; X es un anión; n es un número entero de 1 ó 2; y m es un número entero de 1 ó 2).

40 En la composición de caucho usada en la cubierta neumática de la invención, es de preferencia que el componente de caucho contenga un 10% en masa del polibutadieno anterior. También, la composición de caucho es de preferencia que contenga al menos un negro de humo y sílice en una cantidad no menor de 10 partes en masa en total, por 100 partes en masa del componente de caucho. Adicionalmente, la composición de caucho es de preferencia que sea reticulable con azufre.

45 En una realización de preferencia de la cubierta neumática de la invención, el miembro de neumático es al menos uno de un flanco y una banda de rodadura. Como un gas que llena la cubierta neumática de la invención puede

usarse aire normal o aire que tiene una presión parcial de oxígeno ajustada y un gas inerte, tal como nitrógeno, argón, helio o similares.

Mejor modo para realizar la invención

La invención se describirá en detalle a continuación.

5 La cubierta neumática de la invención se caracteriza porque la composición de caucho que incluye un polibutadieno con un contenido de enlace cis-1,4 de no menos del 99,0% y un contenido de enlace de vinilo de no más del 0,3%, como se mide por FT-IR, se usa en uno cualquiera de los miembros de neumático. Puesto que dicho caucho de polibutadieno tiene un alto contenido de enlace cis-1,4 y un bajo contenido de enlace de vinilo, en comparación con el caucho de polibutadieno convencional, la extensión de la cristalinidad es considerablemente alta y, por lo tanto, la resistencia a desgaste y la resistencia al crecimiento de grietas en la composición de caucho que contiene dicho caucho de polibutadieno puede mejorar.

10 En el caucho de polibutadieno, el peso molecular promedio en número (Mn) es preferente que sea de 100.000-500.000 y la proporción de peso molecular promedio en peso (Pm) a peso molecular promedio en número (Mn), o distribución de peso molecular (Pm/Mn), es preferente que sea de 1,3-3,5. En este caso, el peso molecular promedio en peso (Pm) y el peso molecular promedio en número (Mn) son valores convertidos a poliestireno como se mide por cromatografía de permeación en gel (GPC). Cuando la distribución de peso molecular (Pm/Mn) del caucho de polibutadieno es menor de 1,3, la capacidad de trabajado de la composición de caucho que contiene dicho caucho de polibutadieno se deteriora y la molienda es difícil y las propiedades de la composición de caucho y el neumático que usa el mismo no pueden mejorarse suficientemente. Mientras tanto, cuando la distribución de peso molecular del caucho de polibutadieno superaba un valor de 3,5, la viscosidad de la composición de caucho en un estado no curado mejora, pero el deterioro de las propiedades del caucho, tales como pérdida de histéresis y similares se hace indeseablemente grande. Cuando el peso molecular promedio en número del caucho de polibutadieno es menor de 100.000, el módulo de elasticidad en el vulcanizado baja y la pérdida de histéresis sube y, adicionalmente, la resistencia a desgaste se deteriora, aunque cuando supera un valor de 500.000, la capacidad de trabajado de la composición de caucho que contiene dicho caucho de polibutadieno se deteriora y la molienda es difícil y las propiedades de la composición de caucho y el neumático que usa la misma no puede mejorarse suficientemente.

20 Como el caucho de polibutadieno es de preferencia un polímero obtenido polimerizando 1,3-butadieno en presencia de un catalizador compuesto por un complejo de catión de tipo metaloceno de un compuesto de gadolinio. Como el complejo de catión de tipo metaloceno del compuesto de gadolinio se menciona un compuesto de gadolinio trivalente, representado por la siguiente fórmula general (I):



35 (en la que Gd es gadolinio; R^1 es un grupo ciclopentadienilo, un grupo ciclopentadienilo sustituido, un grupo indenilo, un grupo indenilo sustituido, un grupo fluorenilo o un grupo fluorenilo sustituido; X es un anión; n es un número entero de 1 ó 2; y m es un número entero de 1 ó 2). En la fórmula (I), cuando n es 2, dos R^1 pueden ser iguales o diferentes y cuando m es 2, dos X pueden ser iguales o diferentes.

40 La clase y número de posición de sustitución del sustituyente en el grupo ciclopentadienilo sustituido, grupo indenilo sustituido y grupo fluorenilo sustituido no están particularmente limitados. Como el sustituyente, puede mencionarse el grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo hexilo, grupo fenilo, grupo bencilo, un grupo hidrocarburo que contiene un átomo de silicio, tal como el grupo trimetilsililo y similares. R^1 puede estar unido a una parte de X mediante un grupo de reticulación, tal como el grupo dimetilsililo, grupo dimetilmetileno, grupo metilfenilmetileno, grupo difenilmetileno, grupo etileno, grupo etileno sustituido o similares. También, R^1 puede estar unido entre sí mediante un grupo de reticulación tal como el grupo dimetilsililo, grupo dimetilmetileno, grupo metilfenilmetileno, grupo difenilmetileno, grupo etileno, grupo etileno sustituido o similares.

45 Como el grupo ciclopentadienilo sustituido se mencionan concretamente un grupo metilciclopentadienilo, grupo bencilciclopentadienilo, grupo vinilciclopentadienilo, grupo 2-metoxietilciclopentadienilo, grupo trimetilsililciclopentadienilo, grupo terc-butilciclopentadienilo, grupo etilciclopentadienilo, grupo fenilciclopentadienilo, grupo 1,2-dimetilciclopentadienilo, grupo 1,3-dimetilciclopentadienilo, grupo 1,3-di(terc-butil) ciclopentadienilo, grupo 1,2,3-trimetilciclopentadienilo, grupo 1,2,3,4-tetrametilciclopentadienilo, grupo pentametilciclopentadienilo, grupo 1-etil-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilo, grupo 1-bencil-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilo, grupo 1-fenil-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilo, grupo 1-trimetilsilil-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilo, grupo 1-trifluorometil-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienilo y similares. Como el grupo indenilo sustituido se mencionan el grupo 1,2,3-trimetilindenilo, el grupo heptametilindenilo, el grupo 1,2,4,5,6,7-hexametilindenilo y similares. Entre ellos, se prefiere el grupo pentametilciclopentadienilo como R^1 .

55 Como el anión mostrado por X se mencionan tetra(fenil)borato, tetraquis(monofluorofenil)borato, tetraquis(difluorofenil)borato, tetraquis(trifluorofenil)borato, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(tetrafluorometilfenil)borato, tetra(tolil)borato, tetra(xilil)borato, (trifenil,pentafluorofenil)borato, [tris(pentafluorofenil), fenil]borato, tridecahidruro-7,8-dicarbaundecaborato y similares.

Como el complejo de catión de tipo metalloceno del compuesto de gadolinio representado por la fórmula (I) se mencionan concretamente tetraquis(pentafluorofenil)borato de bispentametil ciclopentadionil gadolinio y similares.

El complejo de catión de tipo metalloceno del compuesto de gadolinio representado por la fórmula (I) puede producirse, por ejemplo, haciendo reaccionar un compuesto iónico con un compuesto de gadolinio bivalente o trivalente representado por la siguiente fórmula general (VI):



(en la que Gd es gadolinio; R^1 es igual a lo mencionado anteriormente; Y es un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alcoxi, un grupo tioato, un grupo amida o un grupo hidrocarburo que tiene un número de carbonos de 1-20; Q es un elemento del Grupo III de la Tabla Periódica; p es un número entero de 1, 2 ó 3 y q es un número entero de 0, 1 ó 2). En la fórmula (VI), cuando p es 2 ó 3, dos o tres R^1 pueden ser iguales o diferentes, y cuando q es 1 ó 2, dos o cuatro Y pueden ser iguales o diferentes.

El compuesto de fórmula (I) puede formarse disolviendo el compuesto de gadolinio de fórmula (VI) y el compuesto iónico en un disolvente inerte, y haciendo reaccionar a 0 °C hasta que se calienta, preferentemente a temperatura ambiente, durante 10 minutos a varias horas, preferentemente aproximadamente 1 hora. Además, estas condiciones de reacción pueden seleccionarse o cambiarse apropiadamente. Haciendo reaccionar dos equivalentes del compuesto iónico con el compuesto de gadolinio de la fórmula (VI) se obtiene un complejo de la fórmula (I) que no contiene el elemento mostrado como Q con un alto rendimiento. El ejemplo de reacción típico se muestra de la siguiente manera:



La reacción anterior puede realizarse en una atmósfera de gas inerte, tal como nitrógeno, argón o similares en un disolvente inerte.

Como el disolvente inerte se mencionan, por ejemplo, un hidrocarburo alifático saturado, tal como butano, pentano, hexano, heptano o similares; un hidrocarburo alicíclico saturado, tal como ciclopentano, ciclohexano o similares; una monoolefina, tal como 1-buteno, 2-buteno o similares, un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno o similares; un hidrocarburo halogenado, tal como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorobenceno, bromobenceno, clorotolueno o similares; y así sucesivamente. Entre ellos, se prefiere el tolueno. También, los disolventes anteriores pueden usarse solos o en una combinación de dos o más.

El complejo resultante de fórmula (I) puede usarse en la reacción de polimerización después de que se recoja como un sólido del sistema de reacción de formación de complejo, mediante una operación de aislamiento habitual, o el sistema de reacción de formación de complejo del complejo de fórmula (I) puede usarse tal cual. Además, cuando el sistema de reacción de formación de complejo se usa en la reacción de polimerización tal cual, un disolvente adecuado para la reacción de polimerización se usa como un disolvente inerte usado en la reacción de formación de complejo, con lo que el intercambio del disolvente o similar puede omitirse.

En la fórmula (VI), R^1 es igual al mencionado anteriormente, y es un grupo ciclopentano dienilo, un grupo ciclopentano dienilo sustituido, un grupo indenilo, un grupo indenilo sustituido, un grupo fluorenilo o un grupo fluorenilo sustituido. La clase, número y posición de sustitución del sustituyente y la presencia o ausencia del reticulante y un ejemplo de preferencia de R^1 son iguales a los mencionados anteriormente. Además, R^1 en la fórmula (VI) puede seleccionarse apropiadamente de acuerdo con el complejo de la fórmula (I).

Como el grupo alcoxi mostrado por Y se mencionan grupos alcoxi alifáticos, tales como grupo metoxi, grupo etoxi, grupo propoxi, grupo n-butoxi, grupo isobutoxi, grupo sec-butoxi, grupo terc-butoxi y similares; y grupos ariloxi, tales como grupo fenoxi, grupo 2,6-di-terc-butilfenoxi, grupo 2,6-diisopropilfenoxi, grupo 2-terc-butil-6-isopropilfenoxi, grupo 2-terc-butil-6-neopentilfenoxi, grupo 2-isopropil-6-neopentilfenoxi y similares. Entre ellos, se prefiere el grupo 2,6-di-terc-butilfenoxi.

Como el grupo tiolato mostrado por Y se mencionan grupos tiolato alifáticos, tales como grupo tiometoxi, grupo tioetoxi, grupo tiopropoxi, grupo tio-n-butoxi, grupo tioisobutoxi, grupo tio-sec-butoxi, grupo tio-terc-butoxi y similares; y grupos ariltiolato tales como grupo tiofenoxi, grupo 2,6-di-terc-butiltiofenoxi, grupo 2,6-diisopropiltiofenoxi, grupo 2-terc-butil-6-isopropiltiofenoxi, grupo 2-terc-butil-6-neopentiltiofenoxi, grupo 2-isopropil-6-neopentiltiofenoxi, grupo 2,4,6-triisopropiltiofenoxi y similares. Entre ellos, es de preferencia el grupo 2,4,6-triisopropiltiofenoxi.

Como el grupo amida mostrado por Y se mencionan grupos amida alifática, tales como grupo dimetilamida, grupo dietilamida, grupo diisopropilamida y similares; y grupos arilamida tales como grupo fenilamina, grupo 2,6-di-terc-butilfenilamida, grupo 2,6-diisopropilfenilamida, grupo 2,6-dineopentilfenilamida, grupo 2-terc-butil-6-isopropilfenilamida, grupo 2-terc-butil-6-neopentilfenilamida, grupo 2-isopropil-6-neopentilfenilamida, grupo 2,4,6-terc-butilfenilamida y similares. Entre ellos, se prefiere el grupo 2,4,6-terc-butilfenilamida.

Como el átomo de halógeno mostrado por Y se mencionan átomo de flúor, átomo de cloro, átomo de bromo y átomo de yodo. Entre ellos, se prefieren un átomo de cloro y un átomo de yodo.

- Como el grupo hidrocarburo que tiene un número de carbonos de 1-20 mostrado por Y se mencionan grupos hidrocarburo alifáticos, lineales o ramificados, tales como grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo neopentilo, grupo hexilo, grupo octilo y similares; grupos hidrocarburo aromáticos, tales como grupo fenilo, grupo toliilo, grupo naftilo y similares; grupos aralquilo, tales como grupo bencilo y similares; y grupo hidrocarburo que contiene un átomo de silicio, tales como el grupo trimetilsililmetilo, grupo bistrimetilsililmetilo y similares. Entre ellos, se prefieren el grupo metilo, grupo etilo, grupo isobutilo y grupo trimetilsililmetilo.
- Como Y en la fórmula (VI) son de preferencias un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno y un grupo hidrocarburo que tiene un número de carbono de 1-20.
- Q en la fórmula (VI) es un elemento del Grupo III en la Tabla Periódica y, concretamente, incluye boro, aluminio, galio y similares. Entre ellos, el aluminio es el de preferencia.
- Como el compuesto de gadolinio de fórmula (VI) se menciona concretamente dimetilaluminio(μ -dimetil)bis(pentametilciclopentadienil)gadolinio.
- Por otro lado, el compuesto iónico consiste en un anión que no es de coordinación y un catión, y no está particularmente limitado siempre y cuando sea un compuesto iónico capaz de formar el complejo de fórmula (I) por reacción con el compuesto de gadolinio de fórmula (VI).
- Como el anión que no es de coordinación se mencionan tetra(fenil)borato, tetraquis(monofluorofenil)borato, tetraquis(difluorofenil)borato, tetraquis(trifluorofenil)borato, tetraquis(pentafluorofenil)borato, tetraquis(tetrafluorofenil)borato, tetra(tolil)borato, tetra(xilil)borato, (trifenil, pentafluorofenil)borato, [tris(pentafluorofenil), fenil]borato, tridecahidruro-7,8-dicarbaundecaborato y similares.
- Como el catión se mencionan catión carbonio, catión oxonio, catión amonio, catión fosfonio, catión cicloheptatrienilo, catión felocenio que contiene un metal de transición, y similares. Como el catión de carbonio se mencionan catión trifenilcarbonio, un catión carbonil tri-sustituido, tal como catión fenilcarbonio tri-sustituido o similares, y así sucesivamente. Como el catión fenilcarbonio tri-sustituido se menciona concretamente el catión tri(metilfenil)carbonio, catión tri(dimetilfenil)carbonio y similares. Como el catión amonio se mencionan un catión trialquilamonio, tal como el catión trimetilamonio, catión trimetiletilamonio, catión tripropilamonio, catión tributilamonio, catión tri (n-butil)amonio o similares; un catión N,N-dialquilanilinio, tal como el catión N,N-dietilanilinio, catión N,N-2,4,6-pentametilanilinio o similares; y un catión dialquilamonio, tal como el catión di(isopropil)amonio, el catión diciclohexilamonio o similares. Como el catión fosfonio se mencionan cationes triarilfosfonio, tales como catión trifenilfosfonio, catión tri(metilfenil)fosfonio, catión tri(dimetilfenil)fosfonio y similares.
- El compuesto iónico usado puede seleccionarse, preferentemente opcionalmente, combinando entre los aniones que no son de coordinación y los cationes. Como el compuesto iónico son de preferencias, por ejemplo, tetraquis(tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbonio, tetraquis(tetrafluorofenil)borato de trifenilcarbonio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de N,N-dimetilanilinio, tetraquis(pentafluorofenil)borato de 1,1'-dimetilfelocenio y similares. Los compuestos iónicos anteriores pueden usarse solos o en una combinación de dos o más. Como el ácido Lewis capaz de formar el compuesto de metal de transición catiónico por reacción con un compuesto de metal de transición pueden usarse $B(C_6F_5)_3$, $Al(C_6F_5)_3$ y similares, que pueden combinarse con el compuesto iónico.
- La cantidad de adición del catalizador que consiste en el complejo de catión de tipo metalloceno del compuesto de gadolinio es aproximadamente igual a la cantidad de adición del catalizador habitual.
- El catalizador anterior puede usarse en la polimerización de butadieno en presencia del compuesto de organoaluminio. Como el compuesto de organoaluminio se menciona un trialquilaluminio, tal como trimetilaluminio, trietilaluminio, triisobutilaluminio y similares, y una mezcla de los mismos. Entre ellos, es de preferencia el triisobutilaluminio y puede usarse una mezcla de trimetilaluminio y tributilaluminio. En el caso de usar el complejo producido en presencia del compuesto de organoaluminio, la cantidad de organoaluminio usada es la misma que la mencionada anteriormente. Como el complejo usado por adición al sistema de reacción de polimerización en un estado sólido, o como el complejo usado añadiendo al sistema de reacción de polimerización una solución obtenida disolviendo el complejo de estado sólido, la cantidad de compuesto de organoaluminio usado no está particularmente limitada pero es suficiente si no es menor de 2 equivalentes para el complejo de fórmula (I) y es de preferencia que sea de aproximadamente 2 equivalentes.
- La reacción de polimerización puede realizarse en presencia del disolvente o en ausencia del disolvente. El disolvente usado no está particularmente limitado, siempre y cuando sea sustancialmente inerte en la reacción de polimerización y tenga una solubilidad suficiente frente al butadieno y la composición de catalizador. Como el disolvente se mencionan concretamente un hidrocarburo alifático saturado, tal como butano, pentano, hexano, heptano o similares; un hidrocarburo alicíclico saturado tal como ciclopentano, ciclohexano o similares; una monoolefina, tal como 1-buteno, 2-buteno o similares; un hidrocarburo aromático, tal como benceno, tolueno o similares; un hidrocarburo halogenado, tal como cloruro de metileno, cloroformo, tetracloruro de carbono, tricloroetileno, percloroetileno, 1,2-dicloroetano, clorbenceno, bromobenceno, clorotolueno o similares y así sucesivamente. Entre ellos, se prefiere el tolueno. También, los disolventes pueden usarse solos o en una

combinación de dos o más.

La temperatura de polimerización en la reacción de polimerización no está particularmente limitada, pero es de -100 a 100 °C, preferentemente de -50 a 80 °C, más preferentemente no mayor de 0 °C. También, el tiempo de polimerización no está particularmente limitado, aunque es de aproximadamente 1 minuto a 12 horas, preferentemente de aproximadamente 5 minutos a 5 horas. Estas condiciones de reacción pueden seleccionarse apropiadamente de acuerdo con la clase de catalizador. Después de que la reacción de polimerización alcance una conversión dada, un elemento de detención bien conocido se añade al sistema de reacción de polimerización para detener la reacción y después el polímero resultante puede aislarse del sistema de reacción de polimerización de la manera habitual.

5 En una realización de preferencia, la polimerización se realiza añadiendo el catalizador de fórmula (I) en un estado sólido o una solución obtenida disolviendo el catalizador de fórmula (I) en estado sólido al sistema de reacción de polimerización e introduciendo adicionalmente el compuesto de organoaluminio y monómero de butadieno en el sistema de reacción de polimerización. Sin embargo, el orden de adición de catalizador, compuesto organometálico y monómero de butadieno puede cambiarse apropiadamente.

15 En otra realización de preferencia, el compuesto de gadolinio capaz de formar el catalizador de fórmula (I) se hace reaccionar con el compuesto iónico, y el producto de reacción puede usarse sin aislar. En este caso, el compuesto de organoaluminio necesario puede añadirse al sistema de reacción en cualquier fase antes de la polimerización. Esta solución de catalizador se introduce en el sistema de reacción de polimerización junto con el monómero de butadieno para realizar la polimerización. En este caso, el orden de adición de la solución de catalizador y el monómero de butadieno puede cambiarse apropiadamente. En esta realización, no es necesario aislar el catalizador resultante de fórmula (I) a un estado sólido, de manera que es posible que las etapas se omitan en una fase.

20 En la composición de caucho usada en la cubierta neumática de la invención, es de preferencia que el contenido de caucho de polibutadieno en el componente de caucho no sea menor del 10% en masa. Cuando el contenido de caucho de polibutadieno en el componente de caucho de la composición de caucho es menor del 10% en masa, el efecto de mejorar la resistencia al desgaste y la resistencia al crecimiento de grietas en la composición de caucho es pequeño. También, puesto que como el componente de caucho de la composición de caucho puede usarse caucho natural (NR), caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR), caucho de poliisopreno (IR) y similares, además del caucho de polibutadieno (BR) anterior.

25 Es de preferencia que la composición de caucho esté formada por no menos de 10 partes en masa en total de al menos uno de negro de humo y sílice como carga por 100 partes en masa del componente de caucho. Cuando el negro de humo y la sílice se incluyen en una cantidad de no menos de 10 partes en masa en total, la propiedad de refuerzo mejora aún más.

30 También, es de preferencia que la composición de caucho sea reticulable con azufre. Un caucho vulcanizado obtenido reticulando la composición de caucho con azufre tiene una resistencia suficiente como un miembro de neumático. Además, la composición de neumático que contiene el caucho de polibutadieno anterior es excelente en cuando a resistencia al desgaste, de manera que es adecuado como banda de rodadura del neumático. También, la composición de caucho es excelente en la resistencia al crecimiento de grietas, de manera que es adecuada como flanco del neumático.

35 Además del componente de caucho anterior, negro de humo y sílice, la composición de caucho puede estar formada por aditivos que se usan habitualmente en la industria del caucho, tales como otras cargas, agente de vulcanización, acelerador de vulcanización, antioxidante, retardante de la pre-vulcanización, agente de reblandecimiento, óxido de cinc, ácido esteárico, agente de acoplamiento de silano y similares, dentro de un intervalo que no daña al objeto de la invención. Como el aditivo pueden usarse, preferentemente, los que están disponibles en un mercado. Además, la composición de caucho puede producirse combinando el componente de caucho con aditivos seleccionados apropiadamente y después moliendo, calentando, extruyendo y similares.

40 La cubierta neumática de la invención no está particularmente limitada, siempre y cuando se use la composición de caucho anterior en cualquiera de los miembros. Como dicho miembro se menciona una banda de rodadura, un flanco y similares, que pueden producirse de la manera habitual.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustración de la invención, y no pretender ser limitaciones de la misma.

50 (Ejemplo de Producción de Polímero 1)

Mediante el procedimiento descrito en el documento JP-A-2001-48940 se prepara tetraquis (pentafluorofenil)borato de bispentametilciclopentadienil gadolinio $[(Cp^*)_2GD][B(C_6F_5)_4]$, Cp*: ligando de pentametilciclopentadienilo]. Se cargan 6,6 g de este compuesto en un frasco de vidrio de 1 litro, a presión, suficientemente seco en una atmósfera de gas inerte y se disuelven 500 ml de tolueno. Después, se añaden 30 ml de triisobutilaluminio 1 M/tolueno y el frasco de vidrio a presión se sella con un capuchón provisto de un tapón de caucho para preparar una solución de catalizador A. En un dispositivo de reactor de polimerización de 5 litros, provisto de una camisa de regulación de temperatura por la que pasa un refrigerante a -20 °C, se introducen 1300 g de una solución en tolueno de 1,3-

butadieno ajustada a 12,5% en masa, que está suficientemente enfriada y se añade con toda la cantidad de la solución de catalizador A. Después de haber realizado la reacción de polimerización a -20 °C durante 1 h, se añaden 5 ml de una solución al 5% de un antioxidante BHT en metanol para detener la reacción y, adicionalmente, la reprecipitación se realiza en etanol que contiene una ligera cantidad de ácido clorhídrico. El polímero separado se seca al aire en una corriente de aire, después se seca en un horno de vacío a 60 °C durante 4 horas para obtener 150 g de un polímero A con un rendimiento del 92%.

(Ejemplo de Producción de Polímero 2)

En un frasco de vidrio a presión de 1 litro, suficientemente seco, en una atmósfera de gas inerte se cargan 2,58 g de dimetilaluminio(μ -dimetil)bis(pentametilciclopentadienil)gadolinio $[(Cp^*)_2Gd(\mu-Me)2AlMe_2]$, Cp^* : ligando pentametilciclopentadienilo] y 4,61 g de tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio $[[Ph_3C][B(C_6F_5)_4]]$, que se disuelven en 500 ml de tolueno. A la solución resultante se le añaden 25 ml de una solución de tolueno de triisobutilaluminio 1 M, que se madura a temperatura ambiente durante 1 hora para obtener una solución de catalizador B. En un dispositivo de reactor de polimerización de 5 litros, provisto de una camisa de regulación de la temperatura por la que pasa un refrigerante a -40 °C, se cargan 1080 g de una solución de tolueno de 1,3-butadieno ajustado al 12,5% en masa, que está suficientemente enfriado y se añade con toda la cantidad de la solución de catalizador B enfriado a -78 °C. Después de que la reacción de polimerización se realice a -40 °C durante 3 horas, se añaden 5 ml de una solución al 5% de un antioxidante de BHT en metanol para detener la reacción y, adicionalmente, la reprecipitación se realiza en etanol que contiene una ligera cantidad de ácido clorhídrico. El polímero separado se seca al aire en una corriente de aire, después se seca en un horno de vacío de 60 °C durante 4 horas para obtener 133 g de un polímero B con un rendimiento de aproximadamente el 100%.

(Ejemplo de Producción de Polímero 3)

Se prepara una solución de catalizador C de la misma manera que en la preparación de la solución de catalizador B, excepto que la cantidad de adición de la solución en tolueno de triisobutilaluminio 1 M es de 50 ml.

Usando esta solución se realiza la misma operación de polimerización que en el Ejemplo de Producción de Polímero 2 para obtener 117,8 g de un polímero C, con un rendimiento del 87%.

(Ejemplo de Producción de Polímero 4)

En un frasco de vidrio a presión de 150 mililitros, secado suficientemente, en una atmósfera de gas inerte se cargan 125 mg de bis(1-isopropil-2,3,4,5-tetrametilciclopentadienil)bistetrahidrofurano samario $[(C_5Me_4Pr)_2Sm(THF)_2]$, 34 ml de MMAO-3A (fabricado por Toso Fienchem Co., Ltd. producto puro) y 564 ml de ciclohexano, en este orden, y adicionalmente la solución resultante se madura a temperatura ambiente durante 3 horas para obtener una solución de catalizador D. En un dispositivo de reactor de polimerización de 5 litros se cargan 3200 g de una solución en ciclohexano de 1,3-butadieno, ajustada al 12,5% en masa en una atmósfera de gas inerte y una camisa de regulación de temperatura se calienta a 50 °C. A esta solución se le añaden 23,3 ml de la solución de catalizador D para realizar la reacción de polimerización durante 3 horas. Después, se añaden 5 ml de una solución al 5% de un antioxidante de BHT en metanol para detener la reacción, y adicionalmente la reprecipitación se realiza en etanol que contenía una ligera cantidad de ácido clorhídrico. El polímero separado se seca al aire en una corriente de aire, después se seca en un horno de vacío de 60 °C durante 4 horas para obtener 364 g de un polímero D con un rendimiento del 91%.

Las propiedades de los polímeros A-D obtenidos de esta manera se muestran en la Tabla 1. Además, el análisis de la micro-estructura se realiza por la FT-IR anterior. También, el peso molecular promedio número (Mn), el peso molecular promedio en peso (Pm) y la distribución de peso molecular (Pm/Mn) se miden usando un refractómetro como un detector por GPC (fabricado por Toso Co., Ltd. HLC-8020) y se representan como la conversión de poliestireno usando un poliestireno monodisperso como patrón. Además, la columna es GMHXL (fabricada por Toso Co., Ltd.) y la solución de elución es tetrahidrofurano.

Tabla 1

	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D
Mn	417 X 103	381 X 103	257 X 103	296 X 103
Pm/Mn	1,49	1,88	2,06	1,97
Medición	FT-IR			
enlace cis-1,4 (%)	99,28	99,58	99,35	98,19
enlace de vinilo (%)	0,18	0,03	0,14	0,93

Como se ve a partir de la Tabla 1, el contenido de enlace cis-1,4 y contenido de enlace de vinilo de los polímeros A-D resultantes están dentro de los intervalos definidos en la invención, respectivamente. Adicionalmente, cuando se comparan los polímeros B y C obtenidos en los Ejemplos de Producción de Polímero 2 y 3, el peso molecular puede controlarse cambiando la cantidad de adición de triisobutilaluminio. Además, el polímero D obtenido en el Ejemplo de Producción de Polímero 4 tiene un bajo contenido de enlace cis-1,4 y un alto contenido de enlace de vinilo porque el complejo de tipo metalloceno del compuesto de gadolinio no se usa.

Como una comparación de la medición, el análisis de FT-IR anterior y los siguientes análisis ¹H-RMN y ¹³C-RMN se realizan con respecto al caucho de polibutadieno disponible en el mercado y el polímero F, con lo que se confirma la diferencia entre los valores analíticos basados en la diferencia de la medición. Los resultados se muestran en la Tabla 2.

<Análisis de microestructura por ¹H-RMN y ¹³C-RMN>

El contenido de enlace cis-1,4, el contenido de enlace trans-1,4 y el contenido de enlace de vinilo se determina midiendo una proporción de enlace 1,4 y enlace 1,2 en el polímero a partir del análisis ¹H-RMN (proporción de intensidad de señal de enlace 1,4: 5,30-5,50 ppm y enlace 1,2: 4,94-5,03 ppm) y midiendo una proporción de enlace cis y enlace trans a partir del análisis ¹³C-PST-RMN (proporción de intensidad de señal de enlace cis: 25,5 ppm y enlace trans: 32,8 ppm).

Tabla 2

	BR01 *1		150L *2	
Medición	FT-IR	¹ H, ¹³ C-RMN	FT-IR	¹ H, ¹³ C-RMN
enlace cis-1,4 (%)	96,29	95,49	97,18	97,24
enlace trans-1,4 (%)	1,50	2,72	1,19	1,39
enlace de vinilo (%)	2,20	1,79	1,63	1,37
*1 caucho de polibutadieno fabricado por JSR Corporation *2 caucho de polibutadieno fabricado por Ube Kosan Co., Ltd.				

Como se ve a partir de la Tabla 2, cuando se usa ¹H-RMN y ¹³C-RMN, el contenido de enlace de vinilo está subvalorado, en comparación con FT-IR, y es menor que el valor real.

Adicionalmente, una composición de caucho para un flanco de neumático se prepara de acuerdo con una receta de composición mostrada en la Tabla 3, usando una mezcladora Banbury, y se evalúa la resistencia a tracción a un alargamiento del 100% y la resistencia al crecimiento de grietas. Los resultados se muestran en la Tabla 3.

(1) Tensión de tracción a un alargamiento del 100%

Se prepara una muestra de ensayo de JIS N° 3 a partir de cada una de las composiciones de caucho y la tensión de tracción a un alargamiento del 100% de las mismas se mide de acuerdo con JIS K6251.

(2) Resistencia al crecimiento de grietas (Ensayo de corte con cuchillo lateral)

Se prepara un neumático que tiene un tamaño de neumático de 175/70R13 aplicando cada una de las composiciones de caucho a un flanco. Se forma un corte que tiene una anchura de 21 mm y una profundidad de 2,0 mm en una posición correspondiente a una anchura máxima del neumático a un ángulo de 45 grados con respecto a una dirección de la sección del neumático, mediante un cuchillo. Después, el neumático se ensambla en una llanta de 5J y se usa durante 10.000 km en un ensayo de tambor, en condiciones en las que la presión interna es de 1,9 kg/cm² y la carga es de 405 kg y la velocidad es de 50 km/h, para medir la longitud del crecimiento de corte.

Tabla 3

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Polímero A	partes en masa	60	-	-	-	-	-
Polímero B		-	60	-	-	-	-
Polímero C		-	-	60	-	-	-
Polímero D		-	-	-	60	-	-
BR01 *1		-	-	-	-	60	-
150L *2		-	-	-	-	-	60

(continuación)

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Caucho natural	partes en masa	40	40	40	40	40	40
Negro de humo N330		50	50	50	50	50	50
Antioxidante 6C *3		2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Cera *4		1	1	1	1	1	1
Ácido esteárico		2	2	2	2	2	2
Óxido de cinc		3	3	3	3	3	3
Acelerador de vulcanización CZ *5		0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Azufre		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Resistencia a la tracción en 100% de alargamiento	MPa	2,4	2,2	2,0	2,1	1,7	2,0
Longitud de crecimiento de corte	mm	3,1	2,5	2,3	8,0	10,4	11,2
*1, 2 igual que en la Tabla 2							
*3 N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, fabricada por Ohouchi Shinko Kagaku Co., Ltd. Noclac 6C							
*4 cera microcristalina, fabricada por Seikou Kagaku Co., Ltd. Santite A							
*5 N-ciclohexil-2-benzotiacil sulfenamida, fabricada por Ohouchi Shinko Kagaku Co., Ltd. Noccelar CZ							

5 Como se ve a partir de la Tabla 3, los neumáticos que usan las composiciones de caucho de los ejemplos tienen una excelente resistencia al crecimiento de grietas, en comparación con los neumáticos que usan las composiciones de caucho de los ejemplos comparativos, porque se suprime el crecimiento del corte.

También, una composición de caucho para la banda de rodadura de neumático se prepara de acuerdo con la receta de composición mostrada en la Tabla 4, usando una mezcladora Banbury, y la resistencia a desgaste se evalúa mediante el siguiente procedimiento. Los resultados se muestran en la Tabla 4.

(3) Resistencia a desgaste

10 Un neumático que tiene un tamaño de neumático de 11R22.5 se prepara aplicando cada una de las composiciones de caucho a una banda de rodadura. El neumático se rueda realmente durante 100.000 km para calcular la distancia de rodadura/(profundidad de surco antes de rodar - profundidad de surco después de rodar), que está representada por un índice en base al Ejemplo Comparativo 6 es de 100. Cuanto mayor sea el índice, menor el desgaste y mejor la resistencia a desgaste.

15

Tabla 4

		Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Polímero A	partes en masa	40	-	-	-	-	-
Polímero B		-	40	-	-	-	-
Polímero C		-	-	40	-	-	-
Polímero D		-	-	-	40	-	-
BR01 *1		-	-	-	-	40	-
150L *2		-	-	-	-	-	40
Caucho natural		60	60	60	60	60	60
Negro de humo N330		45	45	45	45	45	45
Antioxidante 6C *3		2	2	2	2	22	
Resina *6		2	2	2	2	2	2
Ácido esteárico		2	2	2	2	2	2

(continuación)

		Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Óxido de cinc	partes en masa	5	5	5	5	5	5
Acelerador de vulcanización CZR*7		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre		1	1	1	1	1	1
Resistencia a desgaste	índice	125	121	112	103	94	100
*1, 2, 3 igual que en las Tablas 2 y 3 *6 Nisseki Neoresin, fabricado por Nisseki Kagaku Co., Ltd, B-100 *7 N-ciclohexil-2-benzotiacil-1-sulfenamida, fabricada por Kawaguchi Kagaku Kogyo Co., Ltd, Accel CZ-R							

5 Como se en la Tabla 4, la resistencia a desgaste mejora considerablemente en los neumáticos que usan las composiciones de caucho de los ejemplos, en comparación con los neumáticos que usan las composiciones de caucho de los ejemplos comparativos.

Aplicabilidad industrial

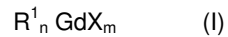
10 De acuerdo con la invención, pueden proporcionarse neumáticos que tengan excelente resistencia al desgaste y resistencia al crecimiento de grietas aplicando a cualquier miembro de un neumático una composición de caucho que contiene un caucho de polibutadieno obtenido polimerizando butadieno en presencia de un catalizador de gadolinoceno especificado.

REIVINDICACIONES

5 1. Un neumático, **caracterizado porque** se usa una composición de caucho que incluye un polibutadieno con un contenido de enlace cis-1,4 de no menos del 99,0% y un contenido de enlace de vinilo de no más del 0,3%, como se mide por espectroscopía de infrarrojos con transformada de Fourier, como se detalla en la descripción, en uno cualquiera de los miembros de neumático.

2. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polibutadieno es un polímero obtenido polimerizando 1,3-butadieno en presencia de un catalizador compuesto por un complejo de catión de tipo metaloceno de un compuesto de gadolinio.

10 3. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el complejo de catión de tipo metaloceno del compuesto de gadolinio está representado por la siguiente fórmula general (I):



en la que Gd es gadolinio; R^1 es un grupo ciclopentadienilo, un grupo ciclopentadienilo sustituido, un grupo indenilo, un grupo indenilo sustituido, un grupo fluorenilo o un grupo fluorenilo sustituido; X es un anión; n es un número entero de 1 ó 2; y m es un número entero de 1 ó 2.

15 4. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el miembro de neumático es un flanco.

5. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el miembro de neumático es una banda de rodadura.