



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 367 877**

51 Int. Cl.:  
**C08L 7/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07807398 .8**

96 Fecha de presentación : **14.09.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2060603**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **Composición de caucho y neumático para cargas pesadas que comprende la misma.**

30 Prioridad: **14.09.2006 JP 2006-249126**  
**14.09.2007 JP 2007-239794**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**10.11.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**10.11.2011**

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

72 Inventor/es: **Saeki, Yasuyuki y**  
**Tajima, Mami**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 367 877 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

Composición de caucho y neumático para cargas pesadas que comprende la misma

### Campo técnico

- 5 Esta invención se refiere a una composición de caucho y un neumático de alta resistencia por el uso de la composición de caucho en una banda de rodadura, y más en particular a una composición de caucho para una banda de rodadura capaz de mejorar la vida útil de desgaste sin perder la generación de menos energía térmica de un neumático de alta resistencia.

### Técnica anterior

- 10 En los últimos tiempos, se requiere un neumático con una resistencia al desgaste mejorada sin perder la generación de menos energía térmica como un neumático para cargas pesadas que se utiliza en un camión, un autobús o similares, desde el punto de vista del bajo consumo de combustible y la vida útil del neumático.

- 15 En este aspecto, puede emplearse un procedimiento en el que se utilice una composición de caucho compuesta con una cantidad aumentada de negro de carbón como una carga o una composición de caucho que utilice negro de carbón que tenga un tamaño de partículas menor en una banda de rodadura de un neumático con el fin de mejorar la resistencia al desgaste del neumático. En este caso, efectivamente se mejora la resistencia al desgaste del neumático, pero la generación de menos energía térmica del neumático se deteriora de manera drástica y por lo tanto el rendimiento de combustible del neumático empeora.

- 20 También puede emplearse un procedimiento en el que un punto de transición vítrea ( $T_g$ ) de un componente de caucho de una composición de caucho utilizada en una banda de rodadura se eleve con el fin de reducir una energía de desgaste. En este caso, también se mejora efectivamente la resistencia al desgaste del neumático, pero la generación de menos energía térmica del neumático se deteriora de manera drástica y por lo tanto el rendimiento de combustible del neumático empeora.

- 25 Por otro lado, la dispersabilidad del negro de carbón como una carga puede mejorarse por el uso de, en una banda de rodadura de un neumático, una composición de caucho que utilice como un componente de caucho un polímero basado en butadieno formado por la modificación de su extremo terminal para mejorar la resistencia al desgaste del neumático (véase JP-A-2005-41975). Sin embargo, en este caso, existe un problema ya que la generación de menos energía térmica del neumático también se deteriora.

### Divulgación de la invención

- 30 Por lo tanto, un objetivo de la invención es resolver los problemas mencionados con anterioridad de las técnicas convencionales y proporcionar una composición de caucho capaz de mejorar la resistencia al desgaste sin perder la generación de menos energía térmica. Asimismo, otro objetivo de la invención es proporcionar un neumático de alta resistencia por el uso de tal composición de caucho en una banda de rodadura, en el que la generación de menos energía térmica y la resistencia al desgaste se establezcan de manera simultánea.

- 35 Los inventores han llevado a cabo varios estudios con el fin de lograr los objetivos y descubrieron que la generación de menos energía térmica y la resistencia al desgaste del neumático pueden establecerse de manera simultánea por el uso de, en una banda de rodadura de un neumático de alta resistencia, una composición de caucho que comprenda una cantidad específica de negro de carbón, en la que la cantidad del negro de carbón compuesto y  $\Delta E'$  bajo una condición específica satisfagan una relación específica; como un resultado, se ha llevado a cabo la presente invención.

- 40 Es decir, la composición de caucho de acuerdo con la invención se caracteriza porque comprende 40 a 60 partes en masa de un negro de carbón basado en 100 partes en masa de un componente de caucho compuesto por caucho natural y un caucho sintético basado en dieno y que satisface una relación de la siguiente fórmula (1):

$$\Delta E' < 0,29 \times A - 11 \dots (1)$$

- 45 [en la que  $\Delta E'$  es una diferencia entre un módulo de almacenamiento (MPa) en una deformación de 0,1% y un módulo de almacenamiento (MPa) en una deformación de 2% medida a 25°C, y A es una cantidad (partes en masa) del negro de carbón compuesto basado en 100 partes en masa del componente de caucho].

La composición de caucho de acuerdo con la invención preferentemente tiene una tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) a 25°C no mayor que 0,166 y/o un punto de transición vítrea ( $T_g$ ) no menor que -50°C.

- 50 En la composición de caucho de acuerdo con la invención, preferentemente el componente de caucho comprende un caucho natural que se obtiene a partir de un látex formado por la eliminación parcial de proteínas de un látex de caucho natural a través de un medio de separación mecánica y que tiene un contenido total de nitrógeno mayor que 0,1 % en masa pero no mayor que 0,4% en masa y caucho de polibutadieno. Además, como el caucho de

polibutadieno es más preferente un caucho de polibutadieno modificado. También, es más preferente que el componente de caucho comprenda además un caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado que se obtiene a través de una polimerización por solución.

- 5 En la composición de caucho de acuerdo con la invención, preferentemente el negro de carbón comprende un negro de carbón en el que un número de absorción de dibutilftalato (DBP) es de 140 a 200 ml/100g y en el que una resistencia a la tinción (Tint) y un área específica de adsorción de nitrógeno ( $N_2SA$ ) satisfacen una relación de la siguiente fórmula (2):

$$Tint \geq 0,100 \times N_2SA + 93 \dots (2).$$

- 10 Además, el negro de carbón más preferentemente comprende un negro de carbón en el que la relación ( $Dw/Dn$ ) de un diámetro promedio en peso ( $Dw$ ) a un diámetro promedio en número ( $Dn$ ) de un agregado es de 1,80 a 2,40.

También, el neumático de alta resistencia de acuerdo con la invención se caracteriza por el uso de la composición de caucho descrita con anterioridad en una banda de rodadura. Además, el neumático de alta resistencia preferentemente comprende una banda de dirección circunferencial que contiene una cuerda de refuerzo dispuesta sustancialmente en paralelo a un plano ecuatorial del neumático.

- 15 De acuerdo con la invención, puede proporcionarse la composición de caucho que comprenda la cantidad específica del negro de carbón, que satisfaga la relación de la fórmula (1) y que sea capaz de mejorar la resistencia al desgaste sin perder la generación de menos energía térmica. También, puede proporcionarse el neumático de alta resistencia por el uso de una composición de caucho tal en la banda de rodadura, en el que la generación de menos energía térmica y la resistencia al desgaste se establezcan de manera simultánea.

#### 20 **Mejor modo para llevar a cabo la invención**

- La invención se describirá en detalle a continuación. La composición de caucho de acuerdo con la invención se caracteriza porque comprende 40 a 60 partes en masa de un negro de carbón basado en 100 partes en masa de un componente de caucho compuesto por caucho natural y un caucho sintético basado en dieno y que satisface la relación de la fórmula (1) descrita con anterioridad. Además, en la composición de caucho de acuerdo con la invención, una tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) a 25°C es preferentemente no mayor que 0,166, un punto de transición vítrea ( $T_g$ ) es preferentemente no menor que -50°C y la cantidad del negro de carbón compuesto es preferentemente 40 a 55 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

- De acuerdo con lo mencionado con anterioridad, generalmente es difícil mejorar la resistencia al desgaste sin perder la generación de menos energía térmica del neumático. En este contexto, los inventores han estudiado el  $\Delta E'$  y la cantidad del negro de carbón compuesto de la composición de caucho que se utiliza en la banda de rodadura del neumático, y la generación de menos energía térmica y la resistencia al desgaste del neumático, y como un resultado, descubrieron que la generación de menos energía térmica y la resistencia al desgaste del neumático pueden mejorarse por el uso de la composición de caucho en la banda de rodadura, en la que el  $\Delta E'$  y la cantidad del negro de carbón compuesto satisfacen la relación de la fórmula (1) descrita con anterioridad.

- 35 El  $\Delta E'$  definido en la presente invención es un índice de dispersabilidad del negro de carbón y muestra que cuanto más pequeño es el  $\Delta E'$ , mejor es la dispersabilidad del negro de carbón, y en este caso, con la mejora consiguiente de la resistencia al desgaste. En particular, cuando se mejora la dispersabilidad del negro de carbón, a) la  $\tan \delta$  de la composición de caucho en sí misma se vuelve más pequeña y b) no existen grandes trozos de negro de carbón y por lo tanto no existe núcleo de rotura, y como un resultado, se mejora la resistencia al desgaste. A menudo, la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) se utiliza como un índice de la dispersabilidad del negro de carbón. Sin embargo, la  $\tan \delta$  es la relación de un módulo de pérdida ( $E''$ ) a un módulo de almacenamiento ( $E'$ ) y por lo tanto no expresa en forma directa (precisa) la dispersabilidad en sí misma del negro de carbón. Por lo tanto, el  $\Delta E'$  es superior a la  $\tan \delta$  como un índice de la dispersabilidad del negro de carbón.

- En la composición de caucho de acuerdo con la invención, cuando el  $\Delta E'$  no es menor que (0,29xA - 11), la dispersabilidad del negro de carbón es mala y por lo tanto la resistencia al desgaste y/o la generación de menos energía térmica son insuficientes. También, cuando la cantidad del negro de carbón compuesto es menor que 40 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho, se deteriora la resistencia al desgaste del neumático, mientras que cuando excede las 60 partes en masa, se deteriora la generación de menos energía térmica del neumático. Sin embargo, cuando la cantidad del negro de carbón compuesto no es mayor que 55 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho, la generación de menos energía térmica del neumático puede mejorarse suficientemente.

- Además, los inventores también han estudiado el  $T_g$  y la  $\tan \delta$  a 25°C de la composición de caucho que se utiliza en la banda de rodadura del neumático, y la generación de menos energía térmica y la resistencia al desgaste del neumático, y como un resultado, descubrieron que la generación de menos energía térmica y la resistencia al desgaste del neumático pueden mejorarse de manera adicional por el uso de la composición de caucho en la banda de rodadura, que tiene un  $T_g$  no menor que -50°C y/o una  $\tan \delta$  a 25°C no mayor que 0,166. En este contexto,

cuando el Tg de la composición de caucho es menor que  $-50^{\circ}\text{C}$ , aumenta una  $\tan \delta$  a temperatura ambiente y la resistencia al desgaste tiende a deteriorarse. También, cuando la  $\tan \delta$  a  $25^{\circ}\text{C}$  excede 0,166, la generación de menos energía térmica tiende a deteriorarse.

5 El componente de caucho que se utiliza en la composición de caucho de acuerdo con la invención no se limita en forma particular y puede seleccionarse de caucho natural y de caucho sintético basado en dieno. Como el caucho sintético basado en dieno se mencionan en forma concreta: caucho de poliisopreno (CI), caucho de copolímero de estireno-butadieno (CEB), y caucho de polibutadieno (CB). Como el componente de caucho puede utilizarse cualquiera entre un caucho no modificado y un caucho modificado. Estos componentes de caucho pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más. Con el fin de llevar a cabo la composición de caucho que satisfaga la relación de la fórmula (1) anterior y que tenga un Tg no menor que  $-50^{\circ}\text{C}$  y/o una  $\tan \delta$  no mayor que 0,166, preferentemente se utilizan los caucho natural desproteínizado en forma parcial, caucho natural modificado, caucho de polibutadieno modificado, o caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado y que tienen excelente generación de menos energía térmica, y el posteriormente mencionado negro de carbón que tiene una buena dispersabilidad.

15 El componente de caucho de la composición de caucho de acuerdo con la invención preferentemente comprende un caucho natural que se obtiene a partir de un látex formado por la eliminación parcial de proteínas de un látex de caucho natural a través de un medio de separación mecánica y que tiene un contenido total de nitrógeno mayor que 0,1% en masa pero no mayor que 0,4% en masa y caucho de polibutadieno (CB). El caucho natural desproteínizado en forma parcial tiene excelente generación de menos energía térmica y puede disminuir la  $\tan \delta$  de la composición de caucho a  $25^{\circ}\text{C}$ . En este contexto, un contenido del caucho natural desproteínizado en forma parcial en el componente de caucho está preferentemente dentro del intervalo de 30 a 100% en masa y un contenido del caucho de polibutadieno en el componente de caucho está preferentemente dentro del intervalo de 10 a 70% en masa.

25 El caucho natural anterior puede obtenerse por medio de los pasos de producción de caucho natural normales, es decir, los pasos sucesivos del sangrado del látex, a saber: coagulación, lavado, deshidratación, secado y empaque, por medio del sometimiento del látex después del sangrado y antes de la coagulación a un tratamiento de desproteínización parcial a través de un medio de separación mecánica, preferentemente un procedimiento de separación-concentración centrífuga de manera tal que lleve el contenido total de nitrógeno del componente sólido al intervalo descrito con anterioridad y después a la coagulación y el lavado del látex de caucho natural resultante y adicionalmente al secado con un secador normal tal como un secador de vacío, un secador de aire, un secador de tambor o similares. El látex de caucho natural como una materia prima no se limita en forma particular, y puede utilizarse un látex de campo comercialmente disponible.

30 Como el tratamiento de desproteínización también son conocidos un procedimiento de descomposición que utiliza una enzima proteolítica, un procedimiento de lavado repetido por el uso de un tensioactivo, un procedimiento por el uso simultáneo de la enzima y el tensioactivo o similares, en los que la proteína en el caucho disminuye a través de estos procedimientos no obstante perdiéndose al mismo tiempo un componente efectivo que tiene una acción antioxidante tal como tocotrienol o similares, de manera tal que disminuye la resistencia al envejecimiento inherente al caucho natural. Por el contrario, el componente efectivo tal como tocotrienol o similares no se pierde sustancialmente a través del medio de separación mecánica, de manera tal que la resistencia al calor puede mantenerse a un nivel aproximadamente igual a la resistencia del caucho natural convencional.

40 El contenido total de nitrógeno en el caucho natural es una indicación del contenido de proteína, y puede controlarse por el ajuste de las condiciones de separación centrífuga del látex de caucho natural de inicio (número de revoluciones, tiempo). En este aspecto, la condición de separación centrífuga no se limita en forma particular, pero preferentemente se repite la operación en varias oportunidades a un número de revoluciones de aproximadamente 7500 rpm. Cuando el contenido total de nitrógeno no es mayor que 0,1% en masa, disminuye la resistencia al envejecimiento, mientras que cuando éste excede el 0,4% en masa, la generación de menos energía térmica puede no obtenerse en forma suficiente. Además, el contenido total de nitrógeno en el caucho natural está preferentemente dentro de un intervalo de 0,2 a 0,4% en masa, más preferentemente dentro de un intervalo de 0,25 a 0,35% en masa.

50 El componente de caucho de la composición de caucho de acuerdo con la invención preferentemente también comprende un caucho natural modificado que contiene un grupo polar en una molécula de caucho natural y el caucho de polibutadieno (CB). El caucho natural modificado tiene afinidad elevada con el negro de carbón en comparación con un caucho natural no modificado. Por lo tanto, cuando el componente de caucho comprende el caucho natural modificado, se mejora la dispersabilidad del negro de carbón dentro del componente de caucho y el efecto de refuerzo del negro de carbón se desarrolla lo suficiente como para tener una resistencia al desgaste significativamente excelente y mejorar ampliamente la generación de menos energía térmica. En este contexto, un contenido del caucho natural modificado en el componente de caucho está preferentemente dentro de un intervalo de 30 a 100% en masa y un contenido del caucho de polibutadieno en el componente de caucho está preferentemente dentro de un intervalo de 10 a 70% en masa.

60 Como el material de partida para producir el caucho natural modificado puede utilizarse un látex de caucho natural o al menos una materia prima de caucho natural sólido que se selecciona del grupo que consiste en caucho natural,

una masa coagulada de un látex de caucho natural y una aglomeración de caucho natural. Por ejemplo, cuando el látex de caucho natural se utiliza como materia prima, se produce un látex de caucho natural modificado que contiene un grupo polar y adicionalmente se coagula y se seca para obtener un caucho natural modificado que contiene un grupo polar. En este contexto, un procedimiento de producción del látex de caucho natural modificado que contiene un grupo polar no se limita en forma particular, e incluye, por ejemplo, un procedimiento que comprende añadir un monómero que contiene un grupo polar a un látex de caucho natural para polimerizar por injerto el monómero que contiene un grupo polar sobre una molécula de caucho natural en el látex de caucho natural.

El látex de caucho natural que se utiliza para producir el caucho natural modificado no se limita en forma particular y puede incluir, por ejemplo, un látex de campo, un látex tratado con amoníaco, un látex centrifugamente concentrado, un látex desproteinizado tratado con un tensioactivo o una enzima, y una combinación de los mismos.

El monómero que contiene un grupo polar añadido al látex de caucho natural tiene al menos un grupo polar en su molécula y no se limita en forma particular mientras pueda polimerizarse por injerto con la molécula de caucho natural. El monómero que contiene un grupo polar preferentemente tiene un doble enlace de carbono-carbono en su molécula para la polimerización por injerto con la molécula de caucho natural y preferentemente es un monómero basado en vinilo que contiene un grupo polar. Como un ejemplo concreto del grupo polar se mencionan preferentemente un grupo amino, un grupo imino, un grupo nitrilo, un grupo amonio, un grupo imida, un grupo amiduro, un grupo hidrazo, un grupo azo, un grupo diazo, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo epoxi, un grupo oxicarbonilo, un grupo sulfuro, un grupo disulfuro, un grupo sulfonilo, un grupo sulfinilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, un grupo heterocíclico que contiene oxígeno, un grupo que contiene estaño. Estos monómeros que contienen un grupo polar pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene un grupo amino se mencionan monómeros polimerizables que contienen en sus moléculas al menos un grupo amino que se selecciona de grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Entre los monómeros polimerizables que tienen el grupo amino, es particularmente preferente un monómero que contiene un grupo amino terciario tal como (meta)acrilato de dialquilaminoalquilo. Estos monómeros que contienen un grupo amino pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más. Como el monómero que contiene un grupo amino primario se mencionan acrilamida, metacrilamida, 4-vinilanilina, (meta)acrilato de aminometilo, (meta)acrilato de aminoetilo, (meta)acrilato de aminopropilo, (meta)acrilato de aminobutilo. Como el monómero que contiene un grupo amino secundario se mencionan (1) anilinoestirenos tales como anilinoestireno,  $\beta$ -fenil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -ciano-p-anilinoestireno,  $\beta$ -ciano- $\beta$ -metil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -cloro-p-anilinoestireno,  $\beta$ -carboxi-panilinoestireno,  $\beta$ -metoxicarbonil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -(2-hidroxietoxi)carbonil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -formil-p-anilinoestireno,  $\beta$ -formil- $\beta$ -metil-p-anilinoestireno,  $\alpha$ -carboxi- $\beta$ -carboxi- $\beta$ -fenil-p-anilinoestireno y similares, (2) anilinofenil butadienos tales como 1-anilinofenil-1,3-butadieno, 1-anilinofenil-3-metil-1,3-butadieno, 1-anilinofenil-3-cloro-1,3-butadieno, 3-anilinofenil-2-metil-1,3-butadieno, 1-anilinofenil-2-cloro-1,3-butadieno, 2-anilinofenil-1,3-butadieno, 2-anilinofenil-3-metil-1,3-butadieno, 2-anilinofenil-3-cloro-1,3-butadieno y similares, y (3) (meta)acrilamidas N-monosustituidas tales como (meta)acrilamida de N-metilo, (meta)acrilamida de N-etilo, acrilamida de N-metilol, metacrilamida de N-(4-anilinofenilo). Como el monómero que contiene un grupo amino terciario se mencionan (meta)acrilato de aminoalquilo N,N-disustituido, aminoalquil (meta)acrilamida N,N-disustituida. Como el (meta)acrilato de aminoalquilo N,N-disustituido se mencionan ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico tales como (meta)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (meta)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (meta)acrilato de N,N-dimetilaminobutilo, (meta)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, (meta)acrilato de N,N-dietilaminobutilo, (meta)acrilato de N-metil-N-etilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dipropilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dibutilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dibutilaminopropilo, (meta)acrilato de N,N-dibutilaminobutilo, (meta)acrilato de N,N-dihexilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dioctilaminoetilo, acrilato de morfolina y así sucesivamente. Entre ellos, son particularmente preferentes (meta)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dipropilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dioctilaminoetilo, (meta)acrilato de N-metil-N-etilaminoetilo y similares. También, como la aminoalquil (meta)acrilamida N,N-disustituida se mencionan compuestos de acrilamida y compuestos de metacrilamida tales como N,N-dimetilaminometil (meta)acrilamida, N,N-dimetilaminoetil (meta)acrilamida, N,N-dimetilaminopropil (meta)acrilamida, N,N-dimetilaminobutil (meta)acrilamida, N,N-dietilaminoetil (meta)acrilamida, N,N-dietilaminopropil (meta)acrilamida, N,N-dietilaminobutil (meta)acrilamida, N-metil-N-etilaminoetil (meta)acrilamida, N,N-dipropilaminoetil (meta)acrilamida, N,N-dibutilaminoetil (meta)acrilamida, N,N-dibutilaminopropil (meta)acrilamida, N,N-dibutilaminobutil (meta)acrilamida, N,N-dihexilaminoetil (meta)acrilamida, N,N-dihexilaminopropil (meta)acrilamida, N,N-dioctilaminopropil (meta)acrilamida. Entre ellos, son particularmente preferentes N,N-dimetilaminopropil (meta)acrilamida, N,N-dietilaminopropil (meta)acrilamida, y N,N-dioctilaminopropil (meta)acrilamida.

Como el monómero que contiene un grupo nitrilo se mencionan (meta)acrilonitrilo, cianuro de vinilideno. Estos monómeros que contienen un grupo nitrilo pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene un grupo hidroxilo se mencionan monómeros polimerizables que tienen en una molécula al menos un grupo hidroxilo que se selecciona de grupos hidroxilos primarios, secundarios y terciarios.

Como tal monómero se mencionan monómeros basados en ácido carboxílico insaturado que contiene un grupo hidroxilo, monómeros basados en éter vinílico que contiene un grupo hidroxilo, monómeros basados en cetona vinílica que contiene un grupo hidroxilo. Como el monómero que contiene un grupo hidroxilo se mencionan concretamente (meta)acrilatos de hidroxialquilo tales como (meta)acrilato de 2-hidroxietilo, (meta)acrilato de 2-hidroxipropilo, (meta)acrilato de 3-hidroxipropilo, (meta)acrilato de 2-hidroxibutilo, (meta)acrilato de 3-hidroxibutilo, (meta)acrilato de 4-hidroxibutilo y similares; mono (meta)acrilatos de glicol de polialquileno (el número de unidades de glicol de alquileno es, por ejemplo, de 2 a 23) tales como glicol de polietileno, glicol de polipropileno y similares; amidas insaturadas que contienen un grupo hidroxilo tales como (meta)acrilamida de N-hidroximetilo, (meta)acrilamida de N-(2-hidroxietilo), (meta)acrilamida de N,N-bis(2-hidroximetilo) y similares; compuestos vinil-aromáticos que contienen un grupo hidroxilo tales como o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, o-hidroxí- $\alpha$ -metilestireno, m-hidroxí- $\alpha$ -metilestireno, p-hidroxí- $\alpha$ -metilestireno, alcohol de p-vinilbencilo. Entre ellos, son preferentes los monómeros basados en ácido carboxílico insaturado que contienen un grupo hidroxilo, (meta)acrilatos de hidroxialquilo y los compuestos vinil-aromáticos que contienen un grupo hidroxilo, y son particularmente preferentes los monómeros basados en ácido carboxílico insaturado que contiene un grupo hidroxilo. Como el monómero basado en ácido carboxílico insaturado que contiene un grupo hidroxilo se mencionan derivados tales como ésteres, amidas, anhídridos de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico. Entre ellos, son particularmente preferentes los ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y similares. Estos monómeros que contienen un grupo hidroxilo pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene un grupo carboxilo se mencionan ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido tetracónico, ácido cinámico; ésteres que contienen un grupo carboxilo libre tales como monoésteres de un ácido carboxílico polivalente no polimerizable tal como ácido ftálico, ácido succínico, ácido adípico y un compuesto insaturado que contiene un grupo hidroxilo tal como alcohol de (meta)alilo, (meta)acrilato 2-hidroxietilo, y sales de los mismos. Entre ellos, son particularmente preferentes los ácidos carboxílicos insaturados. Estos monómeros que contienen un grupo carboxilo pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene un grupo epoxi se mencionan éter de glicidilo (meta)alilo, (meta)acrilato de glicidilo, (meta)acrilato de 3,4-oxiciclohexilo y así sucesivamente. Estos monómeros que contienen un grupo epoxi pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más.

Como el anillo heterocíclico que contiene nitrógeno en el monómero que contiene el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno se mencionan pirrol, histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina, melamina y así sucesivamente. Además, el anillo heterocíclico que contiene nitrógeno puede incluir otro heteroátomo en su anillo. Un monómero que contiene un grupo piridilo como el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno incluye compuestos vinílicos que contienen un grupo piridilo tales como 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina y así sucesivamente. Entre ellos, son particularmente preferentes 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina. Estos monómeros que contienen un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que tiene el grupo que contiene estaño se mencionan monómeros que contienen estaño tales como alil tri-nbutil estaño, alil trimetil estaño, alil trifenil estaño, alil tri-n-octil estaño, (meta)acriloxi-n-butyl estaño, (meta)acriloxi trimetil estaño, (meta)acriloxi trifenil estaño, (meta)acriloxi-n-octil estaño, vinil tri-n-butyl estaño, vinil trimetil estaño, vinil trifenil estaño, vinil tri-n-octil estaño. Estos monómeros que contienen estaño pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más.

Cuando el monómero que contiene un grupo polar se polimeriza por injerto sobre la molécula de caucho natural en el látex de caucho natural, la polimerización por injerto del monómero que contiene un grupo polar sobre la molécula de caucho natural se lleva a cabo como una polimerización por emulsión. En la polimerización por emulsión, normalmente es preferente que una solución formada por la añadidura de agua y si es necesario un agente emulsificante al látex de caucho natural se añada con el monómero que contiene un grupo polar, se añada de manera adicional con un iniciador de polimerización, y se agite a una temperatura dada para polimerizar el monómero que contiene un grupo polar. Durante la añadidura del monómero que contiene un grupo polar al látex de caucho natural, el agente emulsificante puede añadirse previamente al látex de caucho natural, o el monómero que contiene un grupo polar puede emulsificarse con el agente emulsificante y posteriormente añadirse al látex de caucho natural. El agente emulsificante que se utiliza en la emulsificación del látex de caucho natural y/o el monómero que contiene un grupo polar no son particularmente limitantes e incluyen tensioactivos no iónicos tales como lauril éter de polioxietileno.

El iniciador de polimerización no se limita en forma particular y puede incluir varios iniciadores de polimerización para la polimerización por emulsión, y el procedimiento de añadidura de los mismos tampoco se limita en forma particular. Como el iniciador de polimerización que se utiliza comúnmente se mencionan peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de tert-butilo, peróxido de di-tert-butilo, 2,2-azobisisobutironitrilo, clorhidrato de 2,2-azobis(2-diaminopropano), diclorhidrato de 2,2-azobis(2-diaminopropano), 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio. Además, preferentemente se utiliza un iniciador de polimerización de tipo redox para reducir la temperatura de polimerización. Como un agente reductor a

combinarse con un peróxido en el iniciador de polimerización de tipo redox se mencionan, por ejemplo, pentamina de tetraetileno, mercaptanos, sulfito de sodio ácido, un ión metálico reductor, ácido ascórbico. Como una combinación preferente del peróxido y el agente reductor en el iniciador de polimerización de tipo redox se mencionan una combinación de hidroperóxido de tert-butilo y pentamina de tetraetileno y así sucesivamente. Con el fin de mejorar la generación de menos energía térmica y la resistencia al desgaste de la composición de caucho por el uso del caucho natural modificado sin deteriorar la procesabilidad, es importante introducir equitativamente una pequeña cantidad del monómero que contiene un grupo polar dentro de cada una de las moléculas de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad del iniciador de polimerización que se añade está preferentemente dentro de un intervalo de 1 a 100 % en moles, y más preferentemente de 10 a 100 % en moles basado en el monómero que contiene un grupo polar.

Los componentes mencionados con anterioridad se cargan en un recipiente de reacción y se hacen reaccionar de 30 a 80°C de 10 minutos a 7 horas para obtener el látex de caucho natural modificado en el que el monómero que contiene un grupo polar se copolimeriza por injerto sobre la molécula de caucho natural. Además, el látex de caucho natural modificado se coagula y se lava, y después se seca por el uso de un secador tal como un secador de vacío, un secador de aire, un secador de tambor o similares para obtener el caucho natural modificado. El agente coagulante que se utiliza para coagular el látex de caucho natural modificado no se limita en forma particular, pero incluye ácidos tales como ácido fórmico, ácido sulfúrico, y sales tales como cloruro de sodio.

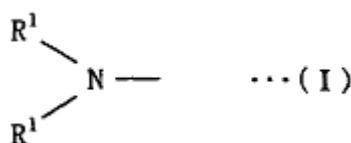
El contenido del grupo polar en el caucho natural modificado está preferentemente dentro de un intervalo de 0,001 a 0,5 mmol/g, más preferentemente dentro de un intervalo de 0,002 a 0,3 mmol/g, e incluso más preferentemente dentro de un intervalo de 0,003 a 0,2 mmol/g basado en el componente de caucho en el caucho natural modificado. Cuando el contenido del grupo polar en el caucho natural modificado es menor que 0,001 mmol/g, la generación de menos energía térmica y la resistencia al desgaste de la composición de caucho pueden no mejorarse lo suficiente; mientras que cuando el contenido del grupo polar en el caucho natural modificado excede los 0,5 mmol/g, las propiedades físicas inherentes al caucho natural tales como la viscoelasticidad, la característica S-S (curva de tensión-deformación en la máquina de ensayos tensiles) y así sucesivamente se modifican ampliamente para disminuir las excelentes propiedades físicas inherentes al caucho natural; también, puede deteriorarse ampliamente la procesabilidad de la composición de caucho.

Por otro lado, el caucho de polibutadieno puede estar modificado o no modificado, pero el caucho de polibutadieno modificado se utiliza preferentemente en la invención desde el punto de vista de la mejora de la dispersabilidad del negro de carbón. Además, el componente de caucho de la composición de caucho de acuerdo con la invención preferentemente además comprende un caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado que se obtiene a través de una polimerización por solución. El contenido del caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado en el componente de caucho está preferentemente dentro de un intervalo de 10 a 50% en masa. En el caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado, el contenido de estireno combinado es preferentemente no mayor que 10% en masa. También, el caucho de polibutadieno modificado y el caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado preferentemente tienen un contenido de enlace vinílico en una unidad de butadieno no mayor que 25%, más preferentemente no mayor que 16%, y preferentemente tiene un punto de transición vítrea no mayor que -50°C. Cuando el contenido de estireno combinado y el contenido de enlace vinílico en la unidad de butadieno están dentro de los intervalos anteriores, pueden mejorarse la resistencia al desgaste y la generación de menos energía térmica de la composición de caucho.

El caucho de polibutadieno y el caucho de copolímero de estireno-butadieno pueden producirse a través de varios procedimientos tales como una polimerización por emulsión, una polimerización por solución y similares, y el sistema de polimerización puede ser un sistema de polimerización por lotes o un sistema de polimerización continua. A continuación, se menciona el procedimiento de producción preferente. Es decir, 1,3-butadieno solo o 1,3-butadieno y estireno se polimerizan en un disolvente inactivo, preferentemente un disolvente de hidrocarburo en presencia de un iniciador de polimerización tal como un metal orgánico o similares, preferentemente un compuesto de organolitio o un compuesto de amiduro de litio para obtener el caucho de polibutadieno o el caucho de copolímero de estireno-butadieno. El disolvente de hidrocarburo no se limita en forma particular, pero incluye, por ejemplo, n-pentano, n-hexano, n-heptano, ciclohexano, benceno, tolueno. Entre ellos, son preferentes ciclohexano y n-hexano. Estos disolventes de hidrocarburo pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más. El compuesto de organolitio que se utiliza como el iniciador de polimerización es preferentemente un compuesto de litio de hidrocarburo o un compuesto de amiduro de litio enlazado con al menos un átomo de litio y que tiene un número de carbonos de 2 a 20. Como el compuesto de litio de hidrocarburo se menciona, por ejemplo, n-butil-litio, sec-butil-litio, etil-litio, n-propil-litio, tert-octil-litio, fenil-litio y así sucesivamente, y es preferente n-butil-litio. Estos iniciadores de compuestos de organolitio pueden utilizarse por sí solos o en una combinación de dos o más.

El caucho de polibutadieno modificado y el caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado tienen al menos un grupo funcional, y preferentemente tienen al menos un grupo funcional que se selecciona del grupo que consiste en un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene silicio y un grupo funcional que contiene nitrógeno en su molécula o en su extremo terminal. Preferentemente tal polímero modificado suprime el deterioro de un módulo de elasticidad debido a un aumento de la temperatura y también puede suprimir la generación de energía térmica de la composición de caucho compuesta con el negro de carbón en caso de introducir un átomo de estaño o un átomo de nitrógeno.

Uno de los grupos funcionales que contienen nitrógeno se selecciona preferentemente del grupo que consiste en un grupo amino sustituido representado por la siguiente fórmula (I):



5 [en la que R<sup>1</sup> es en forma independiente un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo] y un grupo amino cíclico representado por la siguiente fórmula (II):



10 [en la que R<sup>2</sup> es un grupo alquileo que tiene de 3 a 16 grupos metileno, un grupo alquileo sustituido (en el que el sustituyente es un grupo hidrocarburo que tiene un número de carbonos de 1 a 16), un grupo oxialquileo o un N-grupo alquilamino-alquileo, y puede o no existir una reticulación entre los átomos de carbono en los grupos alquileo].

En otro ejemplo, el grupo funcional que contiene nitrógeno preferentemente es un grupo funcional que se obtiene por la reacción de un finalizador de modificaciones que se selecciona de un compuesto de urea tal como dimetilimidazolidinona (DMI), N-metil pirrolidona (NMP) o similares, un compuesto de cetona sustituido con un grupo dialquilamino tal como N,N'-dietil aminobenzofenona (DEAB), un compuesto de aldehído sustituido con un grupo dialquilamino tal como dietilaminobenzaldehído o similares, un compuesto que tiene un doble enlace C=N tal como un compuesto de base Schiff o similares, un compuesto que contiene un grupo isocianato, un compuesto que contiene un grupo tioisocianato, un compuesto de silano hidrocarbiloxi que tiene un sustituyente que contiene nitrógeno y así sucesivamente con un polímero que tiene un extremo terminal de polimerización activo (polímero vivo). Además, puede introducirse por la reacción con un compuesto vinílico polimerizable o compuesto de dieno conjugado que tiene un grupo funcional que contiene nitrógeno tal como 2-vinilpiridina, 4-(N,N-dimetilamino)metilestireno.

También, es particularmente preferente que el caucho de polibutadieno modificado y el caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado tengan una estructura ramificada. La estructura ramificada puede introducirse por el uso de un iniciador que tiene una funcionalidad no menor que tres, un agente modificador que tiene una funcionalidad no menor que tres, un monómero que tiene un grupo activo de polimerización no menor que dos o similares. Preferentemente se utiliza el agente modificado que tiene una funcionalidad no menor que tres. El caucho modificado se produce a través de un procedimiento conocido, y se obtiene de manera típica por el inicio de la polimerización con un iniciador de organolitio y por la añadidura posterior de varios agentes modificadores a una solución de un polímero que tiene un extremo terminal de litio activo (véase JP-B-H6-89183, JP-A-H11-29659). Preferentemente el agente modificador se carga después de la finalización de la polimerización. Como un agente de acoplamiento se mencionan haluros tales como haluro de estaño, haluro de silicio y similares. Un halógeno en el agente de acoplamiento generalmente es flúor, cloro, bromo o yodo. Entre ellos, es preferente cloro. También, son preferentes un átomo de estaño o silicio del Grupo VIa, y es particularmente preferente estaño. Por ejemplo, el grupo funcional que contiene estaño puede introducirse con un compuesto de estaño tal como tetracloruro de estaño, tributilestaño, dicloruro de dioctilestaño, dicloruro de dibutilestaño, cloruro de trifenilestaño. Cuando se utiliza el agente modificador basado en estaño que tiene una funcionalidad no menor que dos, los polímeros que tienen el extremo terminal de litio activo se acoplan con el agente modificador y el átomo de estaño se incorpora dentro de su molécula. También, cuando se utiliza el agente modificador monofuncional tal como cloruro de trifenilestaño, el átomo de estaño se incorpora al extremo terminal del polímero.

40 El grupo funcional que contiene nitrógeno puede introducirse con un compuesto que contiene nitrógeno que incluye un compuesto basado en isocianato tal como diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de enilmetano [MDI (que incluye uno comercialmente disponible comúnmente conocido como MDI crudo que es una mezcla de análogos que tiene un número diferente de núcleos)] un compuesto de tioisocianato, un compuesto de aminobenzofenona tal como 4,4'-bis(dietilamino)-benzofenona, 4-(dimetilamino) benzofenona, un derivado de urea tal como 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina, un compuesto de cetimina o aldimina que tiene un enlace C=N-C tal como 4-dimetilaminobencilideno anilina o similares, un compuesto de amiduro cíclico tal como N-metilpirrolidona. También puede introducirse por medio de una reacción con un compuesto vinílico polimerizable o un compuesto de dieno conjugado que tiene un grupo que contiene nitrógeno tal como 2-vinilpiridina, 4-(N,N-dimetilamino)metilestireno o similares.



Además, cuando un compuesto de amiduro de litio se utiliza como un iniciador de polimerización, puede obtenerse un (co)polímero que tiene un grupo funcional que contiene nitrógeno en un extremo terminal de inicio de polimerización y un sitio activo de polimerización en otro extremo terminal, de manera tal que el componente de caucho que tiene un grupo funcional pueda producirse sin modificar el (co)polímero a través de una reacción con un finalizador de modificaciones. Como el compuesto de amiduro de litio se mencionan litio hexametilen imida, litio pirrolidida, litio piperidida, litio heptametileno imida, litio dodecametilen imida, litio dimetil amida, litio dietil amida, litio dipropil amida, litio dibutil amida, litio dihexil amida, litio diheptil amida, litio dioctil amida, litio di-2-etilhexil amida, litio didacil amida, litio-N-metil piperazida, litio etil propil amida, litio etil butil amida, litio metil butil amida, litio etil bencil amida, litio metil fenetil amida, N-litio morfolina, N-metil-N'-litio homopiperazina, N-etil-N'-litio homopiperazina, N-butil-N'- litio homopiperazina y así sucesivamente. Entre ellos, son particularmente preferentes los compuestos de amiduro de litio cíclico tales como litio hexametileno imida, litio pirrolidida, litio piperidida, litio heptametileno imida, litio dodecametileno imida son preferentes, y litio hexametileno imida y litio pirrolidida. En una realización preferente, el compuesto de amiduro de litio se produce previamente en presencia de un componente solubilizante (SOL) de acuerdo con lo desvelado en JP-AH06- 206920 o en ausencia del componente solubilizante de acuerdo con lo desvelado en JP-A-H06-199922, y puede utilizarse como un iniciador de la polimerización. Además, el compuesto de amiduro de litio puede producirse en un sistema de polimerización (in situ) sin una preparación preliminar para utilizarlo como un iniciador de la polimerización de acuerdo con lo desvelado en JP-A-H06-199921.

El grupo funcional que contiene silicio puede introducirse a través de cualquier procedimiento conocido capaz de introducir un grupo alcoxisililo o un grupo silanol, pero preferentemente a través de un procedimiento capaz de introducirlo por el uso de un compuesto de hidrocarbiloxi silano especificado (que contiene un grupo alcoxisililo y/o un grupo aliloxisililo que tiene un número de carbonos de 1 a 20, y contiene de manera opcional un grupo hidrocarbilenilo que tiene un número de carbonos de 1 a 20 y además está unido a un grupo funcional tal como un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo cetimina, un grupo amiduro, un grupo éster de ácido carboxílico, grupo éster de ácido carbónico, un grupo isocianato, un grupo tioisocianato, un grupo nitrilo o similares en la misma molécula) como un finalizador de modificaciones para hacerlo reaccionar con un extremo terminal de polimerización activo. El compuesto de hidrocarbiloxi silano incluye un compuesto formado por la condensación parcial de los grupos hidrocarbiloxi. El compuesto de hidrocarbiloxi silano concretamente incluye, por ejemplo, un compuesto formado por la unión de 2 a 4 grupos hidrocarbiloxi que tienen un número de carbonos de 1 a 20 a un átomo de silicio tal como tetraetoxi silano, metiltrifenoxi silano o similares como un ejemplo de que no contienen otro grupo funcional excepto por un grupo hidrocarburo.

Como un compuesto de alcoxisilano que contiene un grupo epoxi se mencionan en forma concreta: 2-glicidoxietil trimetoxisilano, 2-glicidoxietil trietoxisilano, (2-glicidoxietil) metil dimetoxisilano, (2-glicidoxietil) metil dietoxisilano, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil trietoxisilano, (3-glicidoxipropil) metil dimetoxisilano, (2-glicidoxipropil) metil dietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil) etil trietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil (metil) dietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil (metil) dimetoxisilano y similares.

Como un compuesto de alcoxisilano que contiene un grupo amino se menciona un compuesto de silano hidrocarbiloxi que contiene un grupo amino disustituido tal como 3-(N,N-dimetilamino)propil (trietoxi) silano, 3-(N,N-dimetilamino)propil (trimetoxi) silano, 3-(N,N-dietilamino)propil (trietoxi) silano, 3-(N,N-dietilamino)propil (trimetoxi) silano, 2-(N, N-dimetilamino)etil (trietoxi) silano, 2-(N,N-dimetilamino)etil (trimetoxi) silano, 3-(N,N-dimetilamino)propil (dietoxi) metilsilano, 3-(N,N-dibutilamino)propil (trietoxi) silano o similares, y un compuesto de silano hidrocarbiloxi cíclico que contiene un grupo amino cíclico tal como 3-(1-hexametilenimino)propil (trietoxi) silano, 3-(1-hexametilenimino) propil (trimetoxi) silano, 3-(1-hexametilenimino)propil (dietoxi) metilsilano, (1-hexametilenimino)metil (trietoxi) silano, (1-hexametilenimino)metil(trietoxi)silano, 2-(1-hexametilenimino)etil (trietoxi) silano, 2-(1-hexametilenimino)etil (trimetoxi) silano, 3-(1-pirrolidinil)propil (trietoxi) silano, 3-(1-pirrolidinil)propil (trimetoxi) silano, 3-(1-heptametilenimino)propil (trietoxi) silano, 3-(1-dodecametilenimino)propil (trietoxi) silano, 3-(1-hexametilenimino)propil (dietoxi) metilsilano, 3-(1-hexametilenimino)propil (dietoxi) etilsilano, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 1-[3-(dietoximetilsilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 3-[10-(trietoxisilil)decil]-4-oxazolona.

Como un compuesto alcoxisilano que contiene un grupo imino se mencionan N-(1,3-dimetilbutilidán)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(1,3-dimetilbutilidán)-3-(trimetoxisilil)-1-propanamina, N-(1,3-dimetilbutilidán)-3-(dietoxi(metil)silil)-1-propanamina, N-(1,3-dimetilbutilidán)-3-(dimetoxi(metil)silil)-1-propanamina, N-(1-metiletilidán)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-etilidán-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(1-metilpropilidán)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(4-N,N-dimetilaminobencilidán)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(ciclohexilidán)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina y similares.

Como el compuesto que contiene un grupo isocianato se mencionan 3-isocianatopropil trimetoxisilano, 3-isocianatopropil trietoxisilano, 3-isocianatopropil metildietoxisilano, 3-isocianatopropil triisopropoxisilano.

Por ejemplo, el caucho modificado también puede obtenerse por polimerización con un iniciador de amiduro de litio que se obtiene a partir de un compuesto de amina secundaria acíclica tal como dietilamina o similares o un compuesto de amina secundaria cíclica tal como hexametilen imina o similares y un compuesto de organolitio, o por la adición del agente modificador descrito con anterioridad en una solución de un polímero que tiene un extremo terminal de litio activo que se obtiene por la polimerización. También es preferente que el caucho modificado que tiene el grupo funcional introducido en su cadena molecular puede suprimir la reducción del módulo elástico debido

al aumento de la temperatura pero también mejorar el estado de dispersión del negro de carbón en la composición de caucho para efectivamente mejorar la generación de menos energía térmica. Son particularmente preferentes aquellos que tienen la estructura ramificada que se obtiene por el uso de un agente modificador multifuncional. Además, el polímero modificado, en el que un átomo de estaño o un grupo organofuncional tal como un grupo epoxi, un grupo amino, un grupo cetimina, un grupo amiduro, un grupo isocianato, un grupo tioisocianato, un grupo nitrilo o similares se introduce con el grupo alcoxisililo, se aplica particularmente de manera efectiva a la composición de caucho que comprende el negro de carbón de acuerdo con la invención.

Cuando el (co)polímero que tiene el sitio activo de polimerización se produce a través de la polimerización aniónica, se utiliza preferentemente un compuesto de metal alcalino orgánico o un compuesto de amiduro de metal alcalino como el iniciador de polimerización, y más preferentemente se utiliza un compuesto de litio. Como el compuesto de litio se mencionan un hidrocarbilo litio, un compuesto de amiduro de litio y así sucesivamente. Cuando el hidrocarbilo litio se utiliza como el iniciador de polimerización, puede obtenerse un (co)polímero que tiene un grupo hidrocarbilo en un extremo terminal de inicio de polimerización y un sitio activo de polimerización en otro extremo terminal. Por otro lado, cuando el compuesto de amiduro de litio se utiliza como el iniciador de polimerización, puede obtenerse un (co)polímero que tiene un grupo funcional que contiene nitrógeno en un extremo terminal de inicio de polimerización y un sitio activo de polimerización en otro extremo terminal, y el (co)polímero puede utilizarse como el polímero modificado incluso sin ser modificado por el agente modificador. Además, la cantidad del compuesto de metal alcalino orgánico o el compuesto de amiduro de metal alcalino que se utiliza como el iniciador de polimerización están preferentemente dentro de un intervalo de 0,2 a 100 mmol por 100 g del monómero.

Como el hidrocarbilo litio se mencionan etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, secbutil litio, tert-octil litio, n-decil litio, fenil litio, 2-naftil litio, 2-butil-fenil litio, 4-fenil-butil litio, ciclohexil litio, ciclopentil litio, un producto de reacción de diisopropenilbenceno y butil litio. Entre ellos, son preferentes alquilo litios tales como etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, tert-octil litio, n-decil litio y así sucesivamente, y es particularmente preferente n-butil litio.

Por otro lado, como el compuesto de amiduro de litio se mencionan litio hexametileno imida, litio pirrolidida, litio piperidida, litio heptametileno imida, litio dodecametileno imida, litio dimetil amida, litio dietil amida, litio dipropil amida, litio dibutil amida, litio dihexil amida, litio diheptil amida, litio dioctil amida, litio di-2-etilhexil amida, litio didacil amida, litio-N-metil piperazida, litio etil propil amida, litio etil butil amida, litio metil butil amida, litio etil bencil amida, litio metil fenetil amida, N-litio morfolina, N-metil homopiperazina, N-etil homopiperazina, N-butil homopiperazina y así sucesivamente. Entre ellos, son preferentes compuestos de amiduro de litio cíclico tales como litio hexametileno imida, litio pirrolidida, litio piperidida, litio heptametileno imida, litio dodecametileno imida y similares, y son particularmente preferentes litio hexametileno imida y litio pirrolidida.

El caucho de polibutadieno modificado y el caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado introducidos con al menos un grupo funcional que contiene nitrógeno que se selecciona del grupo que consiste en el grupo amino sustituido representado por la fórmula (I) y el grupo amino cíclico representado por la fórmula (II) pueden obtenerse por el uso de un compuesto de amiduro de litio representado por la fórmula: Li-AM [en la que AM es el grupo amino sustituido representado por la fórmula (I) o el grupo amino cíclico representado por la fórmula (II)] como el compuesto de amiduro de litio.

En la fórmula (I),  $R^1$  es un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1 a 12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo e incluye concretamente un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo, un grupo octilo, un grupo ciclohexilo, un grupo 3-fenil-1-propilo, un grupo isobutilo. Además, los  $R^1$  pueden ser iguales o diferentes.

En la fórmula (II),  $R^2$  es un grupo alquileo que tiene de 3 a 16 grupos metileno, un grupo alquileo sustituido, un grupo oxialquileo o un grupo N-alquilamino-alquileo. Puede o no existir una reticulación entre los átomos de carbono. Hasta este momento, el grupo alquileo sustituido incluye grupos alquileo monosustituidos a octasustituidos y como un sustituyente se mencionan un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene un número de carbonos de 1 a 12, un grupo cicloalquilo, un grupo bicicloalquilo, un grupo arilo y un grupo aralquilo. Como  $R^2$  son concretamente preferentes un grupo trimetileno, un grupo tetrametileno, un grupo hexametileno, un grupo oxidietileno, un grupo N-alquilazadietileno tal como un grupo N-metilazadietileno, un grupo N-butilazadietileno y así sucesivamente, un grupo dodecametileno, un grupo hexadecametileno.

El compuesto de amiduro de litio puede prepararse previamente a partir de una amina secundaria y el compuesto de litio y utilizarse para la reacción de polimerización, o puede producirse en el sistema de polimerización. Como la amina secundaria se mencionan dimetil amina, dietil amina, dibutil amina, dioctil amina, diciticlohexil amina, diisobutil amina y similares, así como aminas cíclicas tales como pirrolidina, piperidina, azacicloheptano (es decir, hexametileno imina), N-metil homopiperazina, N-butil homopiperazina, morfolina, dodecametileno imina, 2-(2-etilhexil)pirrolidina, 3-(2-propil)pirrolidina, 3,5-bis(2-etilhexil)piperidina, 4-fenil piperidina, 7-decil-1-azaciclotridacano, 3,3-dimetil-1-azaciclotetradecano, 4-dodecil-1-azaciclooctano, 4-(2-fenilbutil)-1-azaciclooctano, 3-etil-5-ciclohexil-1-azacicloheptano, 4-hexil-1-azacicloheptano, 9-isoamil-1-azacicloheptadecano, 2-metil-1-azacicloheptadec-9-eno, 3-isobutil-1-azaciclododecano, 2-metil-7-t-butil-1-azaciclododecano, 5-nonil-1-azaciclododecano, 8-(4'-metilfenil)-5-pentil-3-azabicyclo[5.4.0]undecano, 1-butil-6-azabicyclo[3.2.1]octano, 8-etil-3-azabicyclo[3.2.1]octano, 1-propil-3-

azabicyclo[3.2.2]nonano, 3-(t-butil)-7-azabicyclo[4.3.0]nonano, 1,5,5-trimetil-3-azabicyclo[4.4.0]decano. Por otro lado, puede utilizarse el hidrocarbilo litio descrito con anterioridad como el compuesto de litio.

El negro de carbón que se utiliza en la composición de caucho de acuerdo con la invención preferentemente tiene un número de absorción de dibutilftalato (DBP) de 140 a 200 ml/100g, más preferentemente de 140 a 180 ml/100g. Cuando el número de absorción de DBP es menor que 140 ml/100g, la resistencia al desgaste no puede garantizarse suficientemente, mientras que cuando excede 200 ml/100g, las características de maleabilidad y elongación se deterioran y por lo tanto pueden deteriorarse las propiedades generales de caucho, y además la generación de menos energía térmica no puede garantizarse suficientemente. En este contexto, el número de absorción de DBP puede medirse de acuerdo con el procedimiento 6.1.2.A de JIS K6221 (1982).

En el negro de carbón que se utiliza en la composición de caucho de acuerdo con la invención, la relación (Dw/Dn) de un diámetro promedio en peso (Dw) a un diámetro promedio en número (Dn) de un agregado es preferentemente de 1,80 a 2,40, más preferentemente de 1,80 a 2,30. Cuando la relación Dw/Dn es menor que 1,80, la generación de menos energía térmica no puede garantizarse suficientemente, mientras que cuando excede 2,40, la resistencia al desgaste puede deteriorarse. En este contexto, el "agregado" significa una partícula secundaria del negro de carbón distribuida en la composición de caucho. El diámetro promedio en peso (Dw) y el diámetro promedio en número (Dn) pueden medirse por el uso de una máquina medidora conocida, por ejemplo, Fotosedimentómetro Centrífugo de Disco (DCP) [BI-DCP fabricado por DCP Brook Haven Corporation].

En el negro de carbón que se utiliza en la composición de caucho de acuerdo con la invención, la resistencia a la tinción (Tint, %) y el área específica de adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>SA, m<sup>2</sup>/g) preferentemente satisfacen la relación de la fórmula (2) descrita con anterioridad como un valor absoluto. Cuando la resistencia a la tinción (Tint) y el área específica de adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>SA) no satisfacen la fórmula (2), se deteriora una propiedad de refuerzo, mientras que cuando éstos satisfacen la fórmula (2), existe una ventaja en cuanto a la resistencia al desgaste. En este contexto, la resistencia a la tinción (Tint) puede medirse de acuerdo con el procedimiento de JIS K6221-1982 A y el área específica de adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>SA) puede medirse de acuerdo con una definición de ASTM D3037-88.

Dentro de la composición de caucho de la invención pueden componerse aditivos de manera adecuada que se utilizan normalmente en la industria del caucho tales como un agente suavizante, un antioxidante, un agente de vulcanización, un acelerador de vulcanización, un agente anti-abrasador, blanco de zinc, ácido esteárico en añadidura al componente de caucho anterior y el negro de carbón de acuerdo con el propósito de uso. Como estos aditivos pueden utilizarse preferentemente aquellos comercialmente disponibles. La composición de caucho de la invención puede producirse por la preparación del componente de caucho con el negro de carbón, y, si es necesario, los aditivos adecuadamente seleccionados y molienda, calentamiento, extrusión y así sucesivamente.

El neumático de alta resistencia de acuerdo con la invención se caracteriza por el uso de la composición de caucho mencionada con anterioridad en una banda de rodadura. En el neumático de alta resistencia de acuerdo con la invención, la composición de caucho que comprende el negro de carbón en la cantidad de 40 a 60 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho y que satisface la relación de la fórmula (1) se utiliza en la banda de rodadura, de manera tal que la resistencia al desgaste y la generación de menos energía térmica son excelentes. Además, el neumático de alta resistencia de acuerdo con la invención no se limita en forma particular, pero preferentemente comprende una banda de dirección circunferencial que contiene una cuerda de refuerzo dispuesta sustancialmente en paralelo a un plano ecuatorial del neumático. Como la cuerda de refuerzo en la banda de dirección circunferencial se mencionan una cuerda de fibra orgánica, una cuerda de acero y así sucesivamente, y como un caucho de revestimiento para la cuerda de refuerzo puede utilizarse una composición de caucho común que se utiliza para un caucho de revestimiento. Además, como el gas que se carga dentro del neumático de alta resistencia de acuerdo con la invención puede utilizarse aire normal o aire que tiene una presión de oxígeno parcial regulada, o gases inertes tales como nitrógeno.

### Ejemplos

Los siguientes ejemplos se presentan para ilustrar la invención y no se pretenden limitaciones de la misma.

<Ejemplo de producción de caucho natural desproteínizado en forma parcial>

Se concentra un látex de caucho natural (CT-1) añadido con 0,4% en masa de amoníaco por separación centrífuga a un número de revoluciones de 7500 rpm durante 15 minutos a través de un separador de látex SLP-3000 (fabricado por Saito Separator Limited). El látex concentrado se somete de manera adicional a una separación centrífuga a un número de revoluciones de 7500 rpm durante 15 minutos. El látex concentrado resultante se diluye como para tener un contenido sólido de aproximadamente 20%, se añade con ácido fórmico y se deja reposar durante una noche. El componente de caucho coagulado resultante se seca a 110°C durante 210 minutos para preparar un caucho natural desproteínizado en forma parcial. Una medición de acuerdo con un procedimiento Kjeldahl desvela que el contenido total de nitrógeno del resultante caucho natural es de 0,15% en masa.

## &lt;Procedimiento de producción de caucho natural modificado (DEMA)&gt;

Un látex de campo se somete a una separación centrífuga con un separador de látex [fabricado por Saito Separator Limited] a una velocidad de revoluciones de 7500 rpm para obtener un látex concentrado que tiene una concentración de caucho seco del 60%. Se cargan 1000 g del látex concentrado en un recipiente de reacción inoxidable proporcionado con un agitador y una camisa reguladora de la temperatura, y una emulsión formada previamente por la adición de 10 ml de agua y 90 mg de un agente emulsificante [Emulgen 1108, fabricado por Kao Corporation] a 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo (DEMA) se añaden junto con 990 ml de agua, y con posterioridad se agita durante 30 minutos a temperatura normal mientras se sustituye con nitrógeno. Después, se añaden 1,2 g de hidroperóxido de tert-butilo y 1,2 g de tetraetilen pentamina como un iniciador de la polimerización para llevar a cabo una reacción a 40°C durante 30 minutos, a través de la que se obtiene un látex de caucho natural modificado. El látex de caucho natural modificado se coagula por la adición de ácido fórmico para ajustar el pH a 4,7. El sólido así obtenido se trata con un mazo 5 veces, se tritura a través de una trituradora y se seca con un secador de aire caliente a 110°C durante 210 minutos para obtener un caucho natural modificado (DEMA). Se confirma a partir de una masa del caucho natural modificado (DEMA) así obtenido que la conversión de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo añadido como un monómero es del 100%. También, se ensaya la separación de un homopolímero por medio de la extracción del caucho natural modificado A con un éter de petróleo y por la extracción adicional con un disolvente mezclado 2:1 de acetona y metanol, pero el homopolímero no se detecta a partir del análisis del extracto, de manera tal que se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce dentro de la molécula de caucho natural. Por lo tanto, el contenido del grupo polar en el caucho natural modificado (DEMA) resultante es de 0,027 mmol/g basado en el componente de caucho en el látex de caucho natural.

## &lt;Procedimiento de producción de caucho natural modificado (VP)&gt;

Se obtiene un caucho natural modificado (VP) de la misma manera que en el procedimiento de producción del caucho natural modificado (DEMA) excepto por la adición de 1,7 g de 4-vinilpiridina (VP) como un monómero en lugar de 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo (DEMA). También, se analiza el caucho natural modificado (VP) de la misma manera que en el caucho natural modificado (DEMA), y como un resultado, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce dentro de la molécula de caucho natural. Por lo tanto, el contenido del grupo polar en el caucho natural modificado (VP) es de 0,027 mmol/g basado en el componente de caucho en el látex de caucho natural.

## &lt;Procedimiento de producción de caucho de polibutadieno modificado&gt;

En un recipiente de vidrio para presión de aproximadamente 900 ml de capacidad seco y purgado con nitrógeno se cargan 283 g de ciclohexano, 50 g de 1,3-butadieno, y se añade una solución de ciclohexano de 0,0057 mmol de 2,2-ditetrahidrofuril propano y 0,513 mmol de hexametileno imina, y 0,57 mmol de n-butil-litio (BuLi), que se ubica en un baño tibio de 50°C proporcionado con un agitador para llevar a cabo una polimerización durante 4,5 horas. El grado de conversión es aproximadamente del 100%. A este sistema de polimerización se añade una solución de 0,100 mmol de tetracloruro de estaño en ciclohexano, que se agita a 50°C durante 30 minutos. En adelante, se añaden 0,5 ml de una solución al 5% de 2,6-di-t-butil paracresol (BHT) en isopropanol para detener la reacción, y adicionalmente se lleva a cabo el secado por los medios normales para obtener un caucho de polibutadieno modificado (CB modificado). Como el contenido del enlace vinílico (enlace-1,2) del CB modificado resultante se mide a partir de una relación de enteros de espectros de RMN-<sup>1</sup>H [dispositivo Alpha 400 MHz NMR, fabricado por JEOL Ltd. en CDC<sub>3</sub>], el contenido de enlace vinílico en la unidad de butadieno es 14%. Además, se calcula la eficiencia de acoplamiento del CB modificado resultante por el uso de una relación de área de picos a un sector de alto peso molecular entre los datos que se obtienen a través de una Cromatografía de Permeación de Gel (GPC), la eficacia de acoplamiento es del 65%. Además, el punto de transición vítrea es de -95°C.

## &lt;Ejemplo de producción de caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado&gt;

En un recipiente de vidrio para presión de aproximadamente 800 ml de capacidad seco y purgado con nitrógeno se cargan 300 g de ciclohexano, 37,5 g de un monómero de 1,3-butadieno, 12,5 g de un monómero de estireno, 0,03 mmol de t-amilato de potasio y 2 mmol de THF, y además se añade 0,41 mmol de hexametileno imina como una amina secundaria. A esta mezcla se añaden 0,45 mmol de n-butil-litio (h-BuLi), y posteriormente se lleva a cabo la reacción de polimerización a 50°C durante 2,5 horas. El sistema de polimerización es homogéneo y claro desde el comienzo hasta el final de la polimerización, en el que no se observan precipitaciones. La conversión de polimerización es aproximadamente del 100%. Una porción de la solución de polimerización se muestrea y se añade con alcohol isopropílico, el sólido resultante se seca para obtener un copolímero similar al caucho. Con respecto a este copolímero, se miden su micro-estructura, su peso molecular, y la distribución de su peso molecular. Además, se añaden 0,09 mmol de una solución de tetracloruro de estaño 1 M en ciclohexano al sistema de polimerización para llevar a cabo la reacción de modificación de manera adicional durante 30 minutos. A partir de ese entonces, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-terciario-butil-para-cresol (BHT) al 5% en alcohol isopropílico al sistema de polimerización para detener la reacción y después se seca de acuerdo con los medios normales para obtener un

caucho de copolímero de estireno-polibutadieno modificado (CEB modificado). El CEB resultante tiene un contenido de estireno combinado del 25% en masa y un contenido de enlace vinílico del 28%.

<Ejemplo de producción de negro de carbón>

- 5 Se prepara un negro de carbón (a) por el uso del horno de producción que se muestra en las FIGS. 1 y 2 de JP-A-2005-307172 como un horno de producción de negro de carbón, un aceite de combustible A que tiene una gravedad específica de 0,8622 (15°C/4°C) como combustible, y un aceite pesado que tiene las propiedades que se muestran en la Tabla 1 como un aceite de inicio bajo las condiciones de fabricación que se muestran en la Tabla 2. Las propiedades del negro de carbón (a) resultante se muestran en la Tabla 3.

Tabla 1

Gravedad específica (JIS K2249) (15/4°C)	1,1319	
Viscosidad cinemática (JIS K2283) (mm <sup>2</sup> /s at 50°C)	26,7	
Contenido de agua (JIS K2275) (%)	0,5	
Carbono residual (JIS K2210) (%)	11,6	
Contenido de sulfuro (JIS K2213) (%)	0,4	
Contenido de carbono (%)	90,1	
Contenido de hidrógeno (%)	5,4	
Índice de Correlación BMCI (U.S. Bureau of Mines Correlation Index)	160	
Características de destilación (°C)	I.B.P (punto de ebullición Inicial)	188
	10% punto de corte	234
	30% punto de corte	291
	50% punto de corte	360

10

Tabla 2

Condiciones para introducir el aceite de inicio	Cantidad de introducción (kg/hr)	295
	Temperatura de precalentamiento (°C)	195
Condiciones para introducir aire	Cantidad total de aire introducido (kg/hr)	1390
	Temperatura precalentamiento (°C)	605
	Cantidad de combustible introducido (kg/hr)	68
Tiempo de residencia t1 (seg)		0,0045
Tiempo de residencia t2 (seg)		0,058
Temperatura de reacción promedio T1 (°C)		1535
Temperatura de reacción promedio T2 (°C)		1375
Relación de reacción $\alpha$ (seg.°C)		6,91
Relación de reacción $\beta$ (seg.°C)		79,8

- 15 En la Tabla 2, t1 es un tiempo de residencia (seg) a partir de la introducción del aceite de inicio dentro del flujo del gas de combustión de alta temperatura hasta la introducción del medio inactivador, T1 es una temperatura de reacción promedio (°C) en este espacio, t2 es un tiempo de residencia (seg) a partir de la introducción del medio inactivador hasta la entrada del flujo del gas de reacción dentro de la zona de detención de la reacción, T2 es una temperatura de reacción promedio (°C) en este espacio,  $\alpha$  es  $t1 \times T1$  y  $\beta$  es  $t2 \times T2$ .

Tabla 3

DBP (ml/100g)	151,7
24M4DBP (ml/100g)	113
$\Delta$ DBP (ml/100g)	38,7
Relación de emisión de Hidrógeno (% en masa)	0,245
$\Delta$ D50	51
$\Delta$ D50/Dst	0,76
Dw/Dn	1,50
TINT (%)	127,8
$0,1 \times N_2SA + 93$	106,47

- 20 En la Tabla 3, el 24M4DBP se mide de acuerdo con un procedimiento descrito en ASTM D2414-88 (JIS K6217-97), la relación de emisión de hidrógeno es un valor representado como un porcentaje en masa por la medición de la cantidad de gas de hidrógeno que se produce cuando: (i) una muestra de negro de carbón se seca en un secador

isotérmico de 105°C durante 1 hora y se enfría a temperatura ambiente en un secador, (ii) aproximadamente 10 mg de la muestra se pesan en un recipiente tubular hecho de estaño y se comprimen y se sellan y (iii) la muestra se calienta a 2.000°C en una corriente de argón durante 15 minutos en un dispositivo de análisis de hidrógeno (EMGA621W, fabricado por Horiba Seisakusho). El Dst es una propiedad agregada del negro de carbón que se mide por un análisis de sedimentación por centrifugación y significa un diámetro modal en una curva de distribución de diámetros de Stokes equivalentes, es decir, el valor más frecuente, y ΔD50 significa una mitad del ancho de la curva de distribución con respecto al valor más frecuente (Dst) y se mide por el uso de un Fotosedimentómetro Centrifugo de Disco (DCP) [BI-DCP, fabricado por DCP Brook Haven Corporation].

<Preparación y evaluación de la composición de caucho>

10 Se prepara una composición de caucho que tiene una receta de composición como se muestra en la Tabla 4 o 5 y se miden la composición de caucho, la tangente de pérdida (tan δ), el ΔE' y el punto de transición vítrea (Tg) de acuerdo con los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

(1) Tangente de pérdida (tan δ) y ΔE'

15 Se mide la tan δ con respecto a un caucho vulcanizado que se obtiene por medio de la vulcanización de la composición de caucho, a una frecuencia de 52 Hz, una carga inicial de 160 g, una temperatura de 25°C (temperatura ambiente) y una deformación de 1% por el uso de un espectrómetro fabricado por Toyo Seiki Corporation. Además, se miden los módulos de almacenamiento (E') a una frecuencia de 52 Hz, una carga inicial de 160 g, una temperatura de 25°C (temperatura ambiente) y una deformación de 0,1% o 2%, y se calcula la diferencia entre los mismos (ΔE').

20 (2) Punto de transición vítrea (Tg)

Se mide una curva de temperatura-tan δ bajo las mismas condiciones que en las mediciones de la tan δ, y se define una temperatura que corresponde a un pico de tan δ como un punto de transición vítrea.

<Preparación y evaluación del neumático>

25 Se prepara un neumático de alta resistencia que comprende una banda de dirección circunferencial que se ubica fuera de una porción de corona de una carcasa en una dirección radial del neumático y que tiene un tamaño de neumático de 495/45 R22.5 por el uso de la composición de caucho en una banda de rodadura. Se evalúan la resistencia al desgaste y la generación de menos energía térmica con respecto al neumático resultante de acuerdo con los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

(3) Resistencia al desgaste (Europa)

30 Se mide una profundidad residual de un surco después de recorrer más de 50.000 km, se calcula la distancia de recorrido/(Profundidad del surco antes del recorrido - Profundidad del surco después del recorrido) y se muestra por medio de un índice sobre la base de que el valor en el Ejemplo Comparativo 1 es 100. A mayor valor del índice, menor cantidad de desgaste y mejor resistencia al desgaste.

(4) Generación de menos energía térmica (Resistencia a la rodadura)

35 Se lleva a cabo un ensayo de tambor con respecto al neumático de ensayo, para determinar una resistencia a la rodadura a 80 km/h de recorrido en un tambor y se muestra por medio de un índice sobre la base de que el valor en el Ejemplo Comparativo 1 es 100. A menor valor del índice, menor resistencia a la rodadura y mejor generación de menos energía térmica.

(5) Resistencia al desgaste (Japón)

40 Se prepara un neumático de alta resistencia que tiene la misma estructura que el neumático de ensayo descrito con anterioridad y que tiene un tamaño de neumático de 11R22.5, y se evalúa la resistencia al desgaste (Japón) con respecto al neumático de la misma manera que en la descripción anterior. Los resultados se muestran en las Tablas 4 y 5.

Tabla 4

			Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp.1	Ej. comp.2	Ej. comp.3
Formulación	CN desproteínizado en forma parcial *1	partes en masa	70	50	70	70	70	70	70
	CN Modificado (VP) *2		-	-	-	-	-	-	-
	CN modificado (DEMA) *3		-	-	-	-	-	-	-

Tabla 4 (continuación)

		Ej. 1	Ej. 2	Ej. 3	Ej. 4	Ej. comp.1	Ej. comp.2	Ej. comp.3	
Formulación	CB modificado *4	partes en masa	30	30	30	30	-	30	30
	CB *5		-	-	-	-	30	-	-
	CEB modificado *6		-	20	-	-	-	-	-
	Negro de carbón.(a) *7		50	50	45	55	50	38	62
	Negro de carbón (ISAF) *8		-	-	-	-	-	-	
	Acelerador de vulcanización *9		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
	Azufre		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	
Propiedades	Tg	°C	-46	-46	-46	-46	-49	-46	-46
	tan δ	-	0,161	0,166	0,151	0,175	0,195	0,127	0,212
	0.29xA - 11	-	3,5	3,5	2,1	5,0	3,5	0,02	7,0
	ΔE'(0.1%-2%)	MPa	3,2	3,3	1,9	4,6	5,2	0,9	7,2
Rendimiento	Resistencia al desgaste (Japón)	índice	120	119	104	123	100	88	118
	Resistencia al desgaste (Europa)	índice	127	120	108	130	100	87	125
	Generación de menos energía térmica	índice	94	94	92	98	100		

Tabla 5

		Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7	
Formulación	CN desproteínizado en forma parcial *1	partes en masa	-	-	70	70	70	70	70
	CN modificado (VP) *2		70	-	-	-	-	-	-
	CN modificado (DEMA) *3		-	70	-	-	-	-	-
	CB modificado *4		-	-	30	-	-	-	-
	CB *5		30	30	-	30	30	30	30
	CEB modificado *6		-	-	-	-	-	-	-
	Negro de carbón (a) *7		53	53	-	45	52	-	-
	Negro de carbón (ISAF) *8		-	-	50	-	-	45	52
	Acelerador de vulcanización *9		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Azufre		1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Propiedades	Tg	°C	-45	-45	-46	-49	-49	-49	-49
	tan δ	-	0,177	0,180	0,140	0,169	0,209	0,141	0,171

Tabla 5 (continuación)

			Ej. 5	Ej. 6	Ej. 7	Ej. comp. 4	Ej. comp. 5	Ej. comp. 6	Ej. comp. 7
Propiedades	0,29xA - 11	-	4,4	4,4	3,5	2,1	4,1	2,1	4,1
	$\Delta E'$ (0.1% - 2%)	MPa	4,2	4,2	1,5	3,4	6,5	2,3	4,6
Rendimiento	Resistencia al desgaste (Japón)	índice	108	108	115	91	104	82	
	Resistencia al desgaste (Europa)	índice	110	111	118	89	106	79	
	Generación de menos energía térmica	Índice	97	98	89	96	104	91	
*1 Caucho natural desproteínizado en forma parcial producido a través del procedimiento descrito con anterioridad									
*2 Caucho natural modificado (VP) producido a través del procedimiento descrito con anterioridad									
*3 Caucho natural modificado (DEMA) producido a través del procedimiento descrito con anterioridad									
*4 Caucho de polibutadieno modificado producido a través del procedimiento descrito con anterioridad									
*5 UBEPOL-BR150L fabricado por Ube Industries, Ltd.									
*6 Caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado producido a través del procedimiento descrito con anterioridad									
*7 Negro de carbón (a) producido a través de procedimiento descrito con anterioridad									
*8 Negro de carbón de grado ISAF, número de absorción de DBP=161 ml/100g, Tint=115, N <sub>2</sub> SA=110 m <sup>2</sup> /g, Dw/Dn=1,68									
*9 NOCCELER CZ fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd., N-ciclohexil-2-benzotiazolil sulfenamida									

5 De acuerdo con lo observado a partir de las Tablas 4 y 5, tanto la resistencia al desgaste como la generación de menos energía térmica del neumático de alta resistencia pueden mejorarse por el uso de la composición de caucho en la banda de rodadura, que comprende 40 a 60 partes en masa del negro de carbón basado en 100 partes en masa del componente de caucho y que satisfaga la relación de la fórmula (1) descrita con anterioridad.

10 También, de acuerdo con lo observado a partir del Ejemplo comparativo 2, cuando la cantidad del negro de carbón compuesto es menor que 40 partes en masa, se deteriora la resistencia al desgaste. Además, de acuerdo con lo observado a partir del Ejemplo comparativo 3, cuando la cantidad del negro de carbón compuesto excede 60 partes en masa, se deteriora la generación de menos energía térmica. Además, de acuerdo con lo observado a partir de los resultados de los Ejemplos comparativos, la resistencia al desgaste y la generación de menos energía térmica del neumático no pueden establecerse de manera simultánea por el uso de la composición de caucho que no satisfaga la relación de la fórmula (1) en la banda de rodadura.



## REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho **que se caracteriza por** comprender 40 a 60 partes en masa de un negro de carbón basado en 100 partes en masa de un componente de caucho compuesto por caucho natural y un caucho sintético basado en dieno y que satisface una relación de la siguiente fórmula (1):

$$\Delta E' < 0,29 \times A - 11 \dots (1)$$

5

[en la que  $\Delta E'$  es una diferencia entre un módulo de almacenamiento (MPa) en una deformación de 0,1 % y un módulo de almacenamiento (MPa) en una deformación de 2% medida a 25°C, y A es una cantidad (en partes en masa) del negro de carbón compuesto basado en 100 partes en masa del componente de caucho].

2. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene una tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) a 25°C no mayor que 0,166.

10

3. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un punto de transición vítrea ( $T_g$ ) no menor que -50°C.

4. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente de caucho comprende un caucho natural que se obtiene a partir de un látex formado por la eliminación parcial de proteínas de un látex de caucho natural a través de un medio de separación mecánica y que tiene un contenido total de nitrógeno mayor que 0,1 % en masa pero no mayor que 0,4% en masa y caucho de polibutadieno, y

15

en la que el negro de carbón comprende un negro de carbón en el que un número de absorción de dibutilftalato (DBP) es de 140 a 200 ml/ 100g y en la que una resistencia a la tinción ( $T_{int}$ ) y un área específica de adsorción de nitrógeno ( $N_2SA$ ) satisfacen una relación de la siguiente fórmula (2):

$$T_{int} \geq 0,100 \times N_2SA + 93 \dots (2).$$

20

5. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el negro de carbón comprende un negro de carbón en el que la relación ( $D_w/D_n$ ) de un diámetro promedio en peso ( $D_w$ ) a un diámetro promedio en número ( $D_n$ ) de un agregado es de 1,80 a 2,40.

6. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el caucho de polibutadieno es un caucho de polibutadieno modificado.

25

7. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 4, en la que el componente de caucho además comprende un caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado que se obtiene a través de una polimerización en solución.

8. Un neumático para cargas pesadas **que se caracteriza por** el uso de una composición de caucho de acuerdo con lo reivindicado en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 en una banda de rodadura.

30

9. Un neumático para cargas pesadas de acuerdo con la reivindicación 8, que comprende una banda de dirección circunferencial que contiene una cuerda de refuerzo dispuesta sustancialmente en paralelo a un plano ecuatorial del neumático.