

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 372 199**

51 Int. Cl.:  
**C08L 15/00** (2006.01)  
**B60C 1/00** (2006.01)  
**C08K 3/00** (2006.01)  
**C08L 25/10** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06797066**  
96 Fecha de presentación: **30.08.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1925636**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **28.05.2008**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE CAUCHO Y NEUMÁTICO FABRICADO A PARTIR DE LA MISMA.**

30 Prioridad:  
**15.09.2005 JP 2005268386**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**17.01.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**17.01.2012**

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

72 Inventor/es:  
**JINBO, Naohisa y**  
**MORI, Noriko**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

ES 2 372 199 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 fabricado a partir de la misma

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho y a un neumático que usa la composición de caucho, y, más particularmente, a una composición que tiene una elevada dispersibilidad de carga, excelente operabilidad y características de rotura y resistencia al desgaste y baja formación de calor.

**Técnica anterior**

10 Últimamente, se demanda intensamente la reducción del consumo de combustible de automóviles en relación con el control total de los efluentes de dióxido de carbono asociado al creciente interés de los problemas ambientales. Con el fin de cubrir dicha demanda, se requiere reducir la resistencia a la rodadura en cuanto a comportamiento de los neumáticos. Como medio para reducir la resistencia a la rodadura del neumático, hasta ahora se ha examinado un procedimiento para optimizar la estructura del neumático, pero se asume de la manera más general el uso de una composición de caucho que tiene una elevada formación de calor como composición de caucho a aplicar al neumático en la actualidad.

15 Como medio para la obtención de dicha composición de neumático que tiene una baja formación de calor, se considera la disminución de la cantidad de carga tal como negro de carbono, sílice o similar, el uso de negro de carbono que tiene un tamaño de partícula grande y similares. En algunos casos, no obstante, no se puede evitar el deterioro de la propiedad de refuerzo, resistencia al desgaste y comportamiento de adherencia sobre la superficie de un asfalto húmedo de la composición de caucho.

20 Como otros medios para obtener la composición de caucho que tenga una baja formación de calor, se han desarrollado muchas técnicas para mejorar la dispersibilidad de la carga en la composición de caucho. Entre ellas, la más eficaz es un procedimiento en el que un sitio activo de polimerización de un polímero basado en un dieno conjugado obtenido por medio de polimerización aniónica con alquil litio es modificado por un grupo funcional interactivo con una carga.

25 Por ejemplo, se conoce un procedimiento en el que se usa negro de carbono como carga y se usa un polímero basado en dieno conjugado modificado formado por medio de modificación de un sitio activo de polimerización con un compuesto de estaño, como componente de caucho (véase el documento JP-B-H05-87530), un procedimiento en el que se usa negro de carbono como carga y un polímero basado en un dieno conjugado modificado formado por medio de modificación de ambos terminales activos de polimerización con un compuesto de estaño, como  
30 componente de caucho (véase el documento JP-A-H06-49279), un procedimiento en el que se usa negro de carbono como carga y un polímero basado en dieno conjugado modificado formado mediante introducción de un grupo amino en un terminal activo de polimerización (véase por ejemplo el documento JP-A-S62-207342, el documento JP-A-H06-199923, el documento JP-A-H08-231658 y el documento JP-A-H08-225604) y similares. Las composiciones de caucho que comprenden polímeros modificados también se describen en el documento EP-A-1462459 y de EE.UU. 59028567.

35 No obstante, cuando se usa el polímero basado en dieno conjugado modificado como componente de caucho, si se somete a formación de compuesto una gran cantidad de agente de reblandecimiento, en particular aceite aromático, no se desarrolla suficientemente el efecto de mejora de la dispersibilidad de la carga y existe un problema de que la operabilidad, la baja formación de calor, las características de rotura y la resistencia al desgaste de la composición de caucho no se pueden mejorar de manera suficiente.  
40

**Divulgación de la invención**

45 Por tanto, es un objeto de la presente invención resolver los problemas mencionados anteriormente de las técnicas convencionales para proporcionar una composición de caucho que presente excelente operabilidad, características de rotura y resistencia al desgaste y baja formación, de calor en la que se usa un polímero basado en dieno conjugado modificado como componente de caucho y se somete a formación a compuestos una sustancia específica, que constituye un ingrediente menos obstructor del efecto de mejora de la dispersibilidad de la carga, en lugar del agente de reblandecimiento tal como un aceite aromático o similar.

50 Los inventores han llevado a cabo varios estudios con el fin de conseguir el objetivo anterior y han descubierto que en la composición de caucho que usa el polímero basado en dieno conjugado modificado como componente de caucho, el efecto de mejora de la dispersibilidad de la carga a través del polímero basado en dieno conjugado modificado se puede desarrollar de manera suficiente para mejorar mucho la operabilidad, las características de rotura, la resistencia al desgaste y una baja formación de calor de la composición de caucho mediante el uso de un copolímero de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular y líquido que tiene al menos un grupo funcional en lugar del agente de reblandecimiento tal como el aceite aromático o similar, y  
55 como resultado de la invención se ha conseguido.

Es decir, la composición de caucho de acuerdo con la invención comprende una componente de caucho (A); una carga de refuerzo (B); un copolímero de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado (C) que tiene al menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en masa, un contenido de enlace de vinilo en la parte del compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa y un peso molecular medio medido a través de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 5.000 a 200.000, en el que el componente de caucho (A) contiene no menos que 10 % en masa de un polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene al menos un grupo funcional y un peso molecular medio medido por medio cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 219.000 a 775.000, una cantidad de carga de refuerzo (B) sometida a formación de compuesto no menor que 20 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A), y una cantidad de copolímero de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado (C) de 5 a 60 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

En la composición de caucho de acuerdo con la invención, se prefiere estireno como compuesto de vinilo aromático en el copolímero de compuesto de vinilo aromático – compuesto de dieno conjugado (C), se prefiere butadieno como compuesto de dieno conjugado en el copolímero (C) y se prefiere un caucho de copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución.

En la composición de caucho de acuerdo con la invención, el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado preferentemente presenta un peso molecular medio medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 20.000 a 200.000, más preferentemente de 50.000 a 200.000.

En la composición de caucho de acuerdo con la invención, el peso molecular medio expresado en peso del copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado es preferentemente de 5.000 a 200.000, más preferentemente de 20.000 a 200.000, incluso más preferentemente de 50.000 a 150.000 medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno.

En la composición de acuerdo con la invención, es preferible que el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado tenga un peso molecular medio expresado en peso menor que el del polímero basado en dieno conjugado y modificado.

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el grupo funcional del copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado presenta una afinidad por la carga de refuerzo (B).

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el grupo funcional del copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado es un grupo funcional que contiene nitrógeno. Además, el grupo funcional que contiene nitrógeno son preferentemente grupos amino sustituidos y no sustituidos, grupo amida, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo, grupo isocianato y grupo piridilo. De igual forma, es preferible que el grupo funcional que contiene nitrógeno se escoja entre el grupo que consiste en un grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I) siguiente:

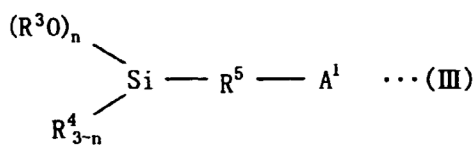


(en la que R<sup>1</sup> es de manera independiente un grupo alquilo que presenta un número de carbonos 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo) y un grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II) siguiente:

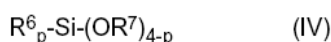


(en la que R<sup>2</sup> es un grupo alquilenos que tiene de 3-16 grupos metileno, un grupo alquilenos sustituido, un grupo oxialquilenos o un grupo N-alquilamino-alquilenos).

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado se obtiene mediante reacción de un terminal activo de un copolímero de compuesto de vinilo aromático – compuesto de dieno conjugado que tiene un terminal activo con al menos uno escogido entre el grupo que consiste en un compuesto hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (III) siguiente:



(en la que A<sup>1</sup> es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional que se escoge entre (tio)epoxi, (tio)isocianato, (tio)cetona, (tio)aldehído, imina, amida, triéster de ácido isocianúrico, hidrocarbiléster de ácido (tio)carboxílico, una sal de metal de ácido (tio)carboxílico, anhídrido carboxílico, un haluro de ácido carboxílico y un dihidrocarbiléster de ácido carbónico; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un contenido de carbono de 1-20 o un grupo de hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; R<sup>5</sup> es un enlace sencillo o un grupo de hidrocarburo inactivo divalente que tiene un número de carbonos de 1-20; n es un número entero de 1-3; cuando existen OR<sup>3</sup>s plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluye un protón activo ni una sal de onio en la molécula), y un compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (IV) siguiente:



(en la que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbonos de 1-20 o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; p es un número entero de 0-2; cuando existen OR<sup>7</sup>s plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluye un protón activo ni una sal de onio en la molécula).

En otra realización preferida de la composición de acuerdo con la invención, el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado presenta al menos un enlace de estaño-carbono o un enlace de silicio-carbono procedente de un agente de acoplamiento representado por medio de la fórmula (V) siguiente:



(en la que R<sup>8</sup> se escoge de manera independiente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 3-20, un grupo arilo que tiene un número de carbonos de 6-20 y un grupo aralquilo que tiene un número de carbonos de 7-20; Z es estaño o silicio; X es de manera independiente cloro o bromo; y a es 0-3 y b es 1-4 con la condición de que a + b = 4).

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, la cantidad de copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado no es menor que 20 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, preferentemente la carga de refuerzo (B) es negro de carbono y/o sílice. En la composición de caucho de acuerdo con la invención, la cantidad de negro de carbono que se somete a formación de compuesto es preferentemente no menor que 50 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). De igual forma, en la composición de caucho de acuerdo con la invención, preferentemente la cantidad de sílice sometida a formación de compuesto no es menor que 50 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado y modificado del componente de caucho (A) es un copolímero de 1,3-butadieno y un compuesto de vinilo aromático o un homopolímero de 1,3-butadieno. Además, se prefiere estireno como compuesto de vinilo aromático.

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado y modificado del componente de caucho (A) presenta una temperatura de transición vítrea (Tg) no mayor que 0 °C.

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) está formado por medio de polimerización usando un compuesto orgánico de metal alcalino o un compuesto de metal de las tierras raras. Además, como compuesto orgánico de metal alcalino se prefiere alquil litio.

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el grupo funcional del polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) presenta afinidad por la carga de refuerzo (B).

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el grupo funcional de polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) es un grupo funcional que contiene

nitrógeno. Además, como grupo funcional que contiene nitrógeno se prefieren grupos amino sustituidos y no sustituidos, un grupo amida, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo y grupo piridilo. De igual forma, es preferible que el grupo funcional que contiene nitrógeno se escoja entre el grupo que consiste en un grupo amino representado por medio de la fórmula (I) siguiente:

5



(en la que R<sup>1</sup> es de manera independiente un grupo alquilo que presenta un número de carbonos de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo) y un grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II) siguiente:

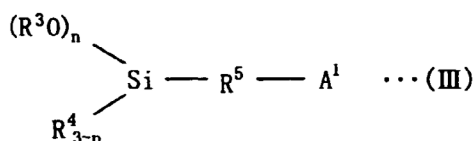


10

(en la que R<sup>2</sup> es un grupo alquileno que tiene de 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo N-alquilamino-alquileno).

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) se obtiene mediante reacción de un terminal activo de un polímero basado en dieno conjugado que tiene un terminal activo con al menos uno escogido entre el grupo que consiste en un compuesto hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (III) siguiente:

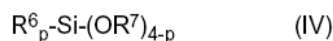
15



20

[en la que A<sup>1</sup> es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional que se escoge entre (tio)epoxi, (tio)isocianato, (tio)cetona, (tio)aldehído, imina, amida, triéster de ácido isocianúrico, hidrocarbiloéster de ácido (tio)carboxílico, una sal de metal de ácido (tio)carboxílico, anhídrido carboxílico, un haluro de ácido carboxílico y un dihidrocarbiloéster de ácido carbónico; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbonos de 1-20 o un grupo de hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; R<sup>5</sup> es un enlace sencillo o un grupo de hidrocarburo inactivo divalente que tiene un número de carbonos de 1-20; n es un número entero de 1-3; cuando existen OR<sup>3</sup>s plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluye un protón activo ni una sal de onio en la molécula], y un compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (IV) siguiente:

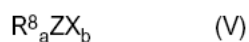
25



[en la que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbonos de 1-20 o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; p es un número entero de 0-2; cuando existen OR<sup>7</sup>s plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluye un protón activo ni una sal de onio en la molécula].

30

En otra realización preferida de la composición de acuerdo con la invención, el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado presenta al menos un enlace de estaño-carbono o un enlace de silicio-carbono procedente de un agente de acoplamiento representado por medio de la fórmula (V) siguiente:



35

(en la que R<sup>8</sup> se escoge de manera independiente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 3-20, un grupo arilo que tiene un número de carbonos de 6-20 y un grupo aralquilo que tiene un número de carbonos de 7-20; Z es estaño o silicio; X es de manera independiente cloro o bromo; y a es 0-3 y b es 1-4 con la condición de que a + b = 4).

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, la composición de caucho

(A) contiene caucho natural y/o caucho de poliisopreno.

De igual forma, el neumático de acuerdo con la invención se caracteriza mediante el uso de la composición de caucho anterior.

5 De acuerdo con la invención, se puede proporcionar una composición de caucho que presenta una elevada dispersibilidad de una carga de refuerzo (B) y una excelente operabilidad, características de rotura y resistencia al desgaste, y una baja formación de calor usando un polímero basado en dieno conjugado modificado como componente de caucho (A) y un copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular en lugar de un agente de reblandecimiento tal como un aceite aromático o similar. De igual forma, se puede proporcionar un neumático que usa dicha composición de caucho.

#### 10 **Mejor modo de llevar a cabo la invención**

A continuación se describe la invención con detalle. La composición de caucho de acuerdo con la invención comprende no menos que 20 partes en masa de una carga de refuerzo (B) y de 5 a 60 partes en masa de un copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado que tiene al menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en masa, un contenido de enlace de  
15 vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa y un peso molecular medio expresado en peso medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 5.000 a 500.000, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A) que contiene no menos que 10 % en masa de un polímero basado en dieno conjugado que tiene al menos un grupo funcional.

Debido a que el agente de reblandecimiento convencionalmente usado, tal como un aceite aromático o similar, es  
20 presenta una polaridad relativamente elevada, tiene una elevada afinidad por el polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene un grupo funcional. Como resultado de ello, el polímero basado en dieno conjugado modificado queda atrapado por el agente de reblandecimiento, tal como un aceite aromático o similar, durante la molienda de la composición de caucho, de manera que el efecto de mejora de la dispersibilidad de la carga de refuerzo (B) disminuye. Por el contrario, el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular usado en la invención no atrapa el polímero basado en dieno conjugado modificado en el componente de caucho (A) durante la molienda. Además, debido a que el peso molecular del polímero basado en dieno conjugado modificado en el componente de caucho (A) es diferente del peso molecular del copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular, uno no interfiere en el efecto del otro y desarrollan un efecto sinérgico. Es decir, el grupo funcional del  
25 copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular mejora la dispersibilidad de la carga de refuerzo, mientras que el grupo funcional del polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) queda unido como caucho de enlace a la carga cuando aumenta el área superficial de la carga dispersa, y además la baja formación de calor y la resistencia al desgaste aumentan de forma considerable.

El componente de caucho (A) de la composición de caucho de acuerdo con la invención contiene no menos que 10 % en masa de polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene al menos un grupo funcional. El polímero basado en dieno conjugado modificado no se encuentra particularmente limitado con tal de que presente uno o más grupos funcionales. Como grupo funcional resulta preferido un grupo funcional que presente afinidad por la carga de refuerzo (B), y son más preferidos un grupo funcional que contenga nitrógeno, un grupo funcional que contenga silicio y un grupo funcional que contenga estaño. Cuando el grupo funcional del polímero basado en dieno conjugado modificado presenta afinidad por la carga de refuerzo (B), la dispersibilidad de la carga de refuerzo (B) en la composición de caucho mejora y la operabilidad, características de rotura, resistencia al desgaste y baja formación de calor de la composición de caucho mejoran. Como polímero basado en dieno conjugado modificado es preferible, por ejemplo, uno formado por medio de modificación de un terminal activo de un polímero basado en dieno conjugado que tiene el terminal activo con un agente de modificación. El polímero basado en dieno conjugado no se encuentra particularmente limitado con la condición de que presente un terminal activo, y puede incluir uno formado por medio de polimerización aniónica o polimerización de coordinación. De igual forma, como polímero basado en dieno conjugado se prefieren un polímero de un compuesto de dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático y un homopolímero de un compuesto de dieno conjugado, y son particularmente preferidos un copolímero de 1,3-butadieno y un compuesto de vinilo aromático y un homopolímero de 1,3-butadieno.  
35 40 45 50

El compuesto de dieno conjugado como monómero incluye 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 1,3-hexadieno y similares. Entre ellos, 1,3-butadieno es particularmente preferido. Estos compuestos de dieno conjugado se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Por otra parte, el compuesto de vinilo aromático como monómero incluye estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 1-vinilnaftaleno, 3-viniltolueno, etilvinilbenceno, divinilbenceno, 4-ciclohexilestireno, 2,4,6-trimetilestireno y similares. Entre ellos, se prefiere estireno. Estos compuestos de vinilo aromático se pueden usar solos o en combinación de dos o más.  
55

Cuando se produce el polímero basado en dieno conjugado que tiene un terminal activo por medio de polimerización aniónica, se usa preferentemente como iniciador de polimerización un compuesto orgánico de metal alcalino, y más preferentemente un compuesto de litio. Como compuesto de litio se mencionan hidrocarbilo litio, un compuesto de

- amida de litio y similares. Cuando se usa hidrocarbilo litio como iniciador de polimerización, se obtiene un polímero basado en dieno conjugado que tiene un grupo hidrocarbilo en un terminal de comienzo de la polimerización y un sitio activo de polimerización en el otro terminal. Por otra parte, cuando se usa un compuesto de amida de litio como iniciador de polimerización, se obtiene un polímero basado en dieno conjugado que tiene un grupo funcional que contiene nitrógeno en un terminal de comienzo de polimerización y un sitio activo de polimerización en el otro terminal, que se puede usar como polímero basado en dieno conjugado modificado en la invención sin ser modificado con el agente de modificación. Además, la cantidad de compuesto de litio usada como iniciador de polimerización esta preferentemente dentro del intervalo de 0,2 a 20 mmol por cada 100 g de monómero.
- Como hidrocarbilo litio se mencionan etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-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 y similares. Entre ellos, se prefieren alquil litios tales como etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-octil litio, n-decil litio y similares, siendo particularmente preferido n-butil litio.
- Por otra parte, como compuesto de amida de litio se mencionan hexametilén imida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametilén imida del litio, dodecametil imida de litio, dimetil amida de litio, dietil amida de litio, dipropil amida de litio, dibutil amida de litio, dihexil amida de litio, diheptil amida de litio, dioctil amida de litio, di-2-etilhexil amida de litio, didecil amida de litio, N-metil piperazida de litio, etil propil amida de litio, etil butil amida de litio, metil butil amida de litio, etil bencil amida de litio, metil fenil amida de litio y similares.
- El polímero basado en dieno conjugado modificado introducido con al menos un grupo funcional que contiene nitrógeno escogido entre el grupo que consiste en grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I) y el grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II) se puede obtener usando un compuesto de amida de litio representado por medio de la fórmula: Li-AM [en el que AM es el grupo de amino sustituido representado por medio de la fórmula (I) o el grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II)] como compuesto de amida de litio.
- En la fórmula (I), R<sup>1</sup> es un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo y concretamente incluye un grupo metilo, grupo etilo, grupo butilo, grupo octilo, grupo ciclohexilo, grupo 3-fenil-1-propilo, grupo isobutilo y similares. Además, R<sup>1</sup> puede ser igual o diferente.
- En la fórmula (II), R<sup>2</sup> es un grupo alquileno que tiene 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo N-alquilamino-alquileno. En este momento, el grupo alquileno sustituido incluye grupos alquileno de monosustituídos a octasustituídos. Como sustituyente se mencionan un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene un número de carbonos de 1-12, un grupo cicloalquilo, un grupo bicicloalquilo, un grupo arilo, y un grupo aralquilo. Como R<sup>2</sup>, se prefieren un grupo trimetileno, un grupo tetrametileno, grupo hexametileno, grupo oxidietileno, grupo N-alquilazadietileno, grupo dodecametileno, grupo hexadecametileno y similares.
- El compuesto de amida de litio se puede preparar previamente a partir de una amina secundaria y un compuesto de litio y se puede usar para la reacción de polimerización, o se puede producir en el sistema de polimerización. Como amina secundaria se mencionan dimetil amina, dietil amina, dibutil amina, dioctil amina, dicitlohexil amina, disobutil amina y similares, así como también aminas tales como azacicloheptano (es decir, hexametilén imina), 2-(2-etilhexil) pirrolidina, 3-(2-propil)pirrolidina, 3,5-bis(2-etilhexil)piperidina, 4-fenil piperidina, 7-decil-1-azaciclotridecano, 3,3-dimetil-1-azaciclotetradecano, 4-dodecil-1-azaciclooctano, 4-(2-fenilbutil)-1-azaciclooctano, 3-etil-5-ciclohexil-1-azacicloheptano, 4-hexil-1-azacicloheptano, 9-isoamil-1-azacicloheptadecano, 2-metil-1-azacicloheptadec-9-eno, 3-isobutil-1-azaciclododecano, 2-metil-7-t-butil-1-azaciclododecano, 5-nonil-1-azaciclododecano, 8-(4'-metilfenil)5-pentil-azabiciclo[5,4,0]undecano, 1-butil-6-azabiciclo[3,2,1]octano, 8-etil-3-azabiciclo[3,2,1]octano, 1-propil-3-azabiciclo[3,2,2]nonano, 3-(t-butil)-7-azabiciclo[4,3,0]nonano, 1,5,5-trimetil-3-azabiciclo[4,4,0]decano y similares. Por otra parte, se puede usar como compuesto de litio el hidrocarbilo litio anteriormente descrito.
- El procedimiento para producir el polímero basado en dieno conjugado por medio de polimerización aniónica que usa como iniciador de polimerización el compuesto orgánico de metal alcalino o similar no se encuentra particularmente limitado. Por ejemplo, el polímero basado en dieno conjugado se puede producir por medio de polimerización del compuesto de dieno conjugado sólo o como mezcla del compuesto de dieno conjugado y compuesto de vinilo aromático en un disolvente de hidrocarburo inactivo frente a la reacción de polimerización. Como disolvente de hidrocarburo inactivo frente a la reacción de polimerización se mencionan propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, ciclohexano, propeno, 1-buteno, isobuteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, benceno, tolueno, xileno, etilbenceno y similares. Se pueden usar solos o en combinación de dos o más.
- La polimerización aniónica se puede llevar a cabo en presencia de un agente de aleatorización. El agente de aleatorización puede controlar la estructura del compuesto de dieno conjugado y presenta una acción de forma que el contenido de enlace-1,2 en la unidad de butadieno del polímero que usa, por ejemplo, butadieno como monómero se encuentra controlado, y la unidad de butadieno y la unidad de estireno en el copolímero que usa butadieno y estireno como monómero se encuentran aleatorizados, o similar. Como agente de aleatorización se mencionan dimetoxibenceno, tetrahidrofurano, dimetoxietano, dibutil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol,

bistetrahidrofuril propano, trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina, 1,2-dipiperidinoetano, t-amilato de potasio, t-butóxido de potasio, t-amilato de sodio y similares. La cantidad usa de agente de aleatorización se encuentra preferentemente dentro del intervalo de 0,01 a 100 equivalentes molares por cada 1 mol de compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de polimerización.

- 5 La polimerización aniónica se puede llevar a cabo por medio de cualquier polimerización en solución, polimerización en fase de vapor y polimerización en bloque. En la polimerización en solución, la concentración de monómero en la solución está preferentemente dentro del intervalo de 5 a 50 % en masa, más preferentemente de 10 a 30 % en masa. Cuando se usan juntos el compuesto de dieno conjugado y el compuesto de vinilo aromático como monómero, el contenido de compuesto de vinilo aromático en la mezcla de monómero está preferentemente dentro  
10 del intervalo de 3 a 50 % en masa, más preferentemente de 4 a 45 % en masa. De igual modo, el sistema de polimerización no se encuentra particularmente limitado y puede ser un sistema discontinuo o un sistema continuo.

- La temperatura de polimerización en la polimerización aniónica está preferentemente dentro del intervalo de 0 a 150 °C, más preferentemente de 20 a 130 °C. De igual modo, dicha polimerización se puede llevar a cabo bajo presión la presión que se genera, pero preferentemente se lleva a cabo de forma normal a una presión suficiente para  
15 mantener los monómeros usados en fase considerablemente líquida. Cuando se lleva a cabo la reacción de polimerización bajo una presión más elevada que la presión que se genera, de manera preferible se presuriza el sistema de reacción con un gas inerte. Además, los materiales de partida usados en la polimerización tales como monómeros, iniciador de polimerización, disolvente y similares se usan preferentemente después de haber retirado  
20 previamente las sustancias obstructoras de la reacción tales como agua, oxígeno, dióxido de carbono, compuesto protónico y similares.

Por otra parte, cuando se produce el polímero basado en dieno conjugado que tiene un terminal activo por medio de polimerización de coordinación, se usa preferentemente como iniciador de polimerización un compuesto de metal de las tierras raras, más preferentemente una combinación de los siguientes ingredientes (a), (b) y (c).

- 25 El ingrediente (a) usado en la polimerización de coordinación se escoge entre el compuesto de metal de las tierras raras, un compuesto de complejo de compuesto de metal de las tierras raras y una base de Lewis y similar. Como compuesto de metal de las tierras raras se mencionan carboxilato, alcóxido, complejo de  $\beta$ -dicetona, fosfato, fosfito y similares del elemento de las tierras raras. Como base de Lewis se mencionan acetilacetona, tetrahidrofurano, piridina, N-N-dimetilformamida, tiofeno, éter difenílico, trietilamina, compuestos de organofósforo, alcohol monohídrico o dihídrico y similares. Como elemento de las tierras raras del compuesto de metal de las tierras raras  
30 se prefiere lantano, neodimio, praseodimio, samario y gadolinio. Entre ellos, el neodimio es particularmente preferido. También, como ingrediente (a) se menciona concretamente tri-2-etilhexanoato de neodimio y un compuesto de complejo con su acetilacetona, trineodecanoato de neodimio y un compuesto de complejo con su acetilacetona, tri-n-butóxido de neodimio y similares. Se pueden usar estos ingredientes (a) solos o en combinación de dos o más.

- 35 El ingrediente (b) usado en la polimerización de coordinación se escoge entre compuestos de organoaluminio. Como compuesto de organoaluminio se menciona concretamente un trihidrocarbilo aluminio representado por medio de la fórmula:  $R^9_3Al$ , un hidruro de hidrocarbilo aluminio representado por medio de la fórmula:  $R^9_2AlH$  ó  $R^9AlH_2$  (en la que  $R^9$  es de manera independiente un grupo hidrocarburo que tiene un número de carbonos de 1-30), un hidrocarbilo aluminóxano con un grupo de hidrocarburo que tiene un número de carbonos de 1-30 y similares. Como compuesto  
40 de organoaluminio se mencionan concretamente trialkil aluminio, hidruro de dialquil aluminio, dihidruro de alquil aluminio, alquil aluminóxano y similares. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Además, como ingrediente (b) se usa preferentemente una combinación del aluminóxano y otro compuesto de organoaluminio.

- 45 El ingrediente (c) usado en la polimerización por coordinación se escoge entre un compuesto que contiene un halógeno hidrolizable o un compuesto de complejo con su base de Lewis; compuestos de organohalógeno que tienen un haluro de alquilo terciario, haluro de benilo o haluro de alilo; compuestos iónicos formados por un anión no coordinativo y un contra-catión; y similares. Como ingrediente (c) se mencionan concretamente dicloruro de alquilaluminio, cloruro de dialquilaluminio, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, un complejo de cloruro de cinc y una base de Lewis tal como un alcohol o similar, un complejo de cloruro de magnesio y una base de Lewis tal  
50 como un alcohol o similar, cloruro de bencilo, cloruro de t-butilo, bromuro de bencilo, bromuro de t-butilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenil carbonio y similares. Estos ingredientes (c) se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

- El iniciador de polimerización se puede preparar previamente usando los ingredientes descritos anteriormente (a), (b) y (c) y si es necesario el mismo compuesto de dieno conjugado como monómero para la polimerización y/o un  
55 compuesto de dieno sin conjugar. Además, se puede usar colocando una parte o todo el ingrediente (a) o (c) sobre un soporte de sólido inactivo. Se puede ajustar de forma apropiada la cantidad de cada ingrediente usado, pero la cantidad del ingrediente (a) es típicamente de 0,001 a 0,5 mmol por cada 100 g de monómero. De igual forma, la proporción molar del ingrediente (b) / ingrediente (a) es preferentemente de 5 a 1000, y la proporción molar del ingrediente (c) / ingrediente (a) es preferentemente de 0,5 a 10.



- Preferentemente, la temperatura de polimerización de la polimerización por coordinación se encuentra dentro del intervalo de -80 a 150 °C, más preferentemente de -20 a 120 °C. Como disolvente usado en la polimerización por coordinación, se puede usar el disolvente de hidrocarburo inactivo frente a la reacción, como se ha mencionado en la polimerización aniónica. De igual forma, la concentración de monómero en la solución de reacción es la misma que en el caso de la polimerización aniónica. Además, la presión de reacción en la polimerización por coordinación es la misma que en la polimerización aniónica, y los materiales de partida usados en la reacción son también preferentemente los mismos a partir de los cuales se retiran considerablemente las sustancias obstructoras de reacción tales como agua, oxígeno, dióxido de carbono, compuesto protónico y similares.
- 5 Cuando se modifica el terminal activo del polímero basado en dieno conjugado que tiene el terminal activo con un agente de modificación, como agente de modificación se pueden usar compuestos que contienen nitrógeno, compuestos que contienen silicio, compuestos que contienen estaño y similares.
- 10 Como compuesto que contiene nitrógeno que se puede usar como agente de modificación se mencionan bis(dietilamino)benzofenona, dimetilimidazolidinona, N-metilpirrolidona, 4-dimetilaminobenciliden anilina y similares. Usando estos compuestos que contienen nitrógeno como agente de modificación, el grupo funcional que contiene nitrógeno tal como el grupo amino sustituido o no sustituido, grupo amida, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo, grupo isocianato y grupo piridilo y similares se pueden introducir en el polímero basado en dieno conjugado.
- 15 De igual modo, como compuesto que contiene silicio que se puede usar como agente de modificación se prefiere un compuesto de hidrocarbiloxi silano y el compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (III) ó (IV) es más preferido.
- 20 En el grupo funcional de A<sup>1</sup> de la fórmula (III), imina incluye cetimina, aldimina y amidina, y éster de ácido (tio)carboxílico incluye un éster de carboxilato insaturado tal como acrilato, metacrilato o similar. Además, como metal de sal de metal de ácido (tio)carboxílico se puede mencionar un metal alcalino, un metal alcalino térreo, Al, Sn, Zn y similares.
- 25 Como R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se mencionan un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-20, un grupo alqueno que tiene un número de carbonos de 2-18, un grupo arilo que tiene un número de carbonos de 6-18, un grupo aralquilo que tiene un número de carbonos de 7-18 y similares. En este caso, el grupo alquilo y el grupo alqueno puede ser lineal, ramificado o cíclico, e incluye, por ejemplo, grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo octilo, grupo decilo, grupo dodecilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo vinilo, grupo propenilo, grupo alilo, grupo hexenilo, grupo octenilo, grupo ciclopentenilo, grupo ciclohexenilo y similares. De igual modo, el grupo arilo puede tener un sustituyente sobre el anillo aromático tal como un grupo alquilo inferior o similar, e incluye, por ejemplo, un grupo fenilo, grupo toliilo, grupo xililo, grupo naftilo y similar. Además, el grupo aralquilo puede tener un sustituyente sobre el anillo aromático tal como un grupo alquilo inferior o similar, e incluye, por ejemplo, un grupo bencilo, un grupo fenetilo, grupo naftilmetilo y similares.
- 30 Como grupo de hidrocarburo inerte divalente que tiene un número de carbonos de 1-20 en R<sup>5</sup> se prefiere un grupo alqueno que tenga un número de carbonos de 1-20. El grupo alqueno puede ser lineal, ramificado o cíclico, pero la cadena lineal es particularmente preferida. Como grupo alqueno lineal se mencionan el grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo hexametileno, grupo octametileno, grupo decametileno, grupo dodecametileno y similares.
- 35 Además, n es un número entero de 1-3, preferentemente 3. Cuando n es 2 ó 3, cada R<sup>3</sup>O puede ser igual o diferente.
- 40 En el compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (III), como compuesto de hidrocarbiloxisilano que contiene un grupo (tio)epoxi se puede mencionar, por ejemplo, 2-glucidoetil trimetoxisilano, 2-glucidoetiltrióxosilano, (2-glucidoxi)etil dimetoxisilano, 3-glucidoxiopropil trimetoxisilano, 3-glucidoxiopropil trióxosilano, (3-glucidoxiopropil)etil dimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trióxosilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil (metil) dimetoxisilano y los obtenidos por medio de sustitución de los grupos epoxi de estos compuestos por un grupo tioepoxi. Entre ellos, 3-glucidoxiopropil trimetoxisilano y 3-glucidoxiopropil trióxosilano son particularmente preferidos.
- 45 Como compuesto de hidrocarbiloxi silano que contiene un grupo imina se puede mencionar N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(1-metiletiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-etiliden-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(ciclohexiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina así como también compuestos de trimetoxisililo, compuestos de metildietoxisililo, compuestos de etildietoxisililo, compuestos de metildimetoxisililo, compuestos de etildimetoxisililo y similares que corresponden a estos compuestos de trietoxisililo. Entre ellos, N-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina y N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina son particularmente preferidos.
- 50 Como compuesto que contiene un grupo imina(amidina) se mencionan 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, N-(3-isopropoxisililpropil)-4,5-
- 55

dihidroimidazol, N-(3-metildietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol y similares. Entre ellos, se prefiere N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol.

5 Además, otros compuestos de hidrocarbiloxi silano incluyen los siguientes. Es decir, como compuesto que contiene un grupo de éster de carboxilato se mencionan 3-metacrililoiloxipropil trietoxisilano, 3-metacrililoiloxipropil trimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropil metildietoxisilano, 3-metacrililoiloxipropil triisopropoxisilano y similares. Entre ellos, se prefiere 3-metacrililoiloxipropil trimetoxisilano.

Como compuesto que contiene el grupo isocianato se mencionan 3-isocianatopropil trimetoxisilano, 3-isocianatopropil trietoxisilano, 3-isocianatopropil metildietoxisilano, 3-isocianatopropil triisopropoxisilano y similares. Entre ellos, se prefiere 3-isocianatopropil trietoxisilano.

10 Como compuesto que contiene anhídrido carboxílico se mencionan anhídrido 3-trietoxisililpropil succínico, anhídrido 3-trimetoxisililpropil succínico, anhídrido 3-metildietoxisililpropil succínico y similares. Entre ellos, se prefiere anhídrido 3-trietoxisililpropil succínico.

Por otra parte,  $R^6$  y  $R^7$  en la fórmula (IV) son iguales como se menciona para  $R^3$  y  $R^4$  en la fórmula (III), respectivamente.

15 Como compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por medio de la fórmula (IV) se mencionan, por ejemplo, tetrametoxi silano, tetraetoxi silano, tetra-n-propoxi silano, tetraisopropoxi silano, tetra-n-butoxi silano, tetraisobutoxi silano, tetra-sec-butoxi silano, tetra-terc-butoxi silano, metiltrimetoxi silano, metiltrietoxi silano, metiltripropoxi silano, metiltriisopropoxi silano, etiltrimetoxi silano, etiltrietoxi silano, propiltrietoxi silano, butiltrimetoxi silano, feniltrimetoxi silano, feniltrietoxi silano, dimetildimetoxi silano, metilfenildimetoxi silano, viniltrimetoxi silano, viniltrietoxi silano, divinildimetoxi silano, divinildietoxi silano y similares. Entre ellos se prefiere particularmente tetraetoxisilano.

Se pueden usar compuestos de hidrocarbiloxisilano solos o en combinación de dos o más. De igual manera, se puede usar un condensado parcial de compuesto de hidrocarbiloxisilano.

25 Como agente de modificación también se prefiere un agente de acoplamiento representado por medio de la fórmula (V). El polímero basado en dieno conjugado modificado con el agente de acoplamiento de fórmula (V) presenta al menos un enlace de estaño-carbono y un enlace de silicio-carbono. En la fórmula (V),  $R^8$  es de manera independiente un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 3-20, un grupo arilo que tiene un número de carbonos de 6-20 o un grupo aralquilo que tiene un número de carbonos de 7-20. Como  $R^9$  se mencionan concretamente un grupo metilo, grupo etilo, grupo n-butilo, grupo neofilo, grupo ciclohexilo, grupo n-octilo, grupo 2-etilhexilo y similares. De igual forma, Z es estaño o silicio, y X es de manera independiente cloro o bromo. En la fórmula (V), a es un número entero de 0-3, y b es un número entero de 1-4, con la condición de que  $a + b = 4$ . Como agente de acoplamiento de fórmula (V) se prefieren tetracloruro de estaño,  $R^8SnCl_3$ ,  $R^8_2SnCl_2$ ,  $R^8_3SnCl$  y similares, y el tetracloruro de estaño es particularmente preferido.

35 La reacción de modificación con el agente de modificación anterior preferentemente se lleva a cabo por medio de una reacción en solución. En dicha solución se puede incluir el monómero usado en la polimerización. De igual modo, el sistema de reacción de la reacción de modificación no se encuentra particularmente limitado y puede ser un sistema por lotes o un sistema continuo. Además, la temperatura de reacción de la reacción de modificación no se encuentra particularmente limitada con la condición de que la reacción avance, y puede adoptarse a temperatura de reacción en la reacción de polimerización como tal. Preferentemente, la cantidad de agente de modificación usada se encuentra dentro de un intervalo de 0,25 a 3,0 moles, más preferentemente de 0,5 a 1,5 moles por cada 1 mol de iniciador de polimerización usado para producir el polímero basado en dieno conjugado.

45 El polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) es preferible que tenga una punto de punto de transición vítrea ( $T_g$ ) no mayor que  $0^\circ C$  medido por medio de calorimetría de barrido diferencial (DSC). Cuando el punto de transición vítrea del polímero basado en dieno conjugado modificado supera  $0^\circ C$ , a la baja formación de calor y las características a baja temperatura de la composición de caucho tienden a deteriorarse.

La composición de caucho de la invención comprende el polímero basado en dieno conjugado modificado anteriormente mencionado como componente de caucho (A). Además, el contenido del polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) no es menor que 10 % en masa. Cuando el contenido de polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) es menor que 10 % en masa, el efecto de mejora de la dispersibilidad de la carga de refuerzo (B) es pequeño y los efectos de mejora de la operabilidad, baja formación de calor, características de rotura y resistencia al desgaste de la composición de caucho son también pequeños. Además, en la composición de caucho de la invención, como componente de caucho (A) diferente del polímero basado en dieno conjugado modificado se puede usar caucho natural (NR), pero también copolímero de estireno-butadieno no modificado (SBR), caucho de polibutadieno (BR), caucho de poliisopreno (IR), caucho de butilo (IIR), copolímero de etilenpropileno y similares. Entre ellos, se prefieren el caucho natural y el caucho de poliisopreno. Estos componentes de caucho se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

La composición de caucho de acuerdo con la invención comprende no menos que 20 partes en masa de la carga de

refuerzo (B) basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). Como carga de refuerzo (B) se prefiere negro de carbono y sílice. Cuando la cantidad de carga de refuerzo (B) sometida a formación de compuesto es menor que 20 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A), las características de rotura y la resistencia al desgaste de la composición de caucho se deterioran. En la composición de caucho de acuerdo con la invención, la cantidad de negro de carbono sometida a formación de compuestos es preferentemente no menor que 50 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). De igual forma, en la composición de caucho de acuerdo con la invención, preferentemente la cantidad de sílice sometida a formación de compuesto no es menor que 50 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad de negro de carbono o sílice sometida a formación de compuesto no es menor que 50 partes en masa, las características de rotura y la resistencia al desgaste de la composición de caucho puede quedar garantizada de manera suficiente. Como negro de carbono se prefieren negros de carbono de calidad FEF, SRF, HAF, ISAF y SAF, siendo más preferidos negros de carbono de calidad HAF, ISAF y SAF. Por otra parte, como sílice se prefiere sílice precipitada, sílice pirógena y similares, siendo más preferida la sílice precipitada.

La composición de caucho de acuerdo con la invención comprende de 5 a 60 partes en masa, preferentemente de 15 a 60 partes en masa, más preferentemente de 20 a 60 partes en masa del copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado que tiene al menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en masa, un contenido de enlace vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa y un peso molecular medio expresado en peso medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 5.000 a 500.000, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad de copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular sometido a formación de compuesto es menor que 5 partes en masa, la operabilidad de la composición de caucho se ve deteriorada.

Se requiere que el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular tenga un contenido de vinilo aromático de 5 a 80 % en masa. Cuando el contenido de compuesto de vinilo aromático unido es menor que 5 % en masa o supera 80 % en masa, no se puede establecer de manera suficiente y simultánea el hecho de garantizar la operabilidad de la composición de caucho y de rebajar la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) de la composición de caucho.

De igual modo, se requiere que el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular tenga un contenido de enlaces vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa. Cuando el contenido de enlaces de vinilo en la parte del compuesto de dieno conjugado es menor que 10 % en masa o supera 80 % en masa, no se puede establecer de manera suficiente y simultánea el hecho de garantizar la operabilidad de la composición de caucho y de rebajar la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) de la composición de caucho.

Además, el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular presenta un peso molecular medio expresado en peso medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 5.000 a 200.000, preferentemente de 20.000 a 200.000, más preferentemente de 50.000 a 200.000. Cuando el peso molecular medio expresado en peso es menor que 5.000, la pérdida de tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) de la composición de caucho tiende a aumentar, mientras que cuando supera 200.000, la operabilidad de la composición de caucho se deteriora. Además, el peso molecular medio expresado en peso del copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular antes de la introducción del grupo funcional es preferentemente de 5.000 a 200.000, más preferentemente de 20.000 a 200.000, incluso más preferentemente de 50.000 a 150.000, medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno. En este caso, es fácil rebajar la tangente de pérdida ( $\tan \delta$ ) y garantizar la operabilidad haciendo que el peso molecular medio expresado en peso después de la introducción del grupo funcional se encuentre dentro del intervalo de 5.000 a 200.000.

El copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular presenta al menos un grupo funcional. Como grupo funcional se prefiere un grupo funcional que presenta afinidad por la carga de refuerzo (B), siendo más preferidos un grupo funcional que contiene nitrógeno, un grupo funcional que contiene silano y un grupo funcional que contiene estaño. Cuando el grupo funcional del copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado presenta afinidad por la carga de refuerzo (B), se mejoran la dispersibilidad de la carga de refuerzo (B) en la composición de caucho y la operabilidad, características de rotura, resistencia al desgaste y baja formación de calor de la composición de caucho.

El copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado se puede obtener por medio de (1) un procedimiento en el que el compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado como monómero se copolimerizan con un iniciador de polimerización para producir un copolímero de compuesto de vinilo aromático – compuesto de dieno conjugado que tiene un terminal activo y posteriormente el terminal activo se modifica con varios agentes de modificación, o (2) un procedimiento en el que el compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado como comonómero se copolimerizan con un iniciador de polimerización que tiene un grupo funcional. Como compuesto de vinilo aromático se mencionan estireno, p-metilestireno, m-metilestireno, p-terc-butil-estireno, oc-metilestireno, clorometil-estireno, vinil tolueno y similares. Entre ellos, se prefiere estireno. Por otra parte, como compuesto de dieno conjugado se mencionan 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-

dimetilbutadieno y similares. Entre ellos, se prefiere 1,3-butadieno.

Como iniciador de polimerización usado en la síntesis del copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado se prefiere un compuesto orgánico de metal alcalino, y más preferentemente un compuesto de litio. El compuesto de litio incluye un hidrocarbilo litio, un compuesto de amida de litio y similar, que se mencionan como iniciador de polimerización usado en la producción del polímero basado en dieno conjugado. Cuando se usa el hidrocarbilo litio descrito anteriormente como iniciador de polimerización, se obtiene un polímero que tiene un grupo hidrocarbilo en el terminal de comienzo de la polimerización y un sitio activo de polimerización en el otro terminal. De igual forma, cuando se usa el compuesto de amida de litio descrito anteriormente como iniciador de polimerización, se obtiene un polímero que tiene un grupo funcional que contiene nitrógeno en el terminal de comienzo de la polimerización y un sitio activo de polimerización en el otro terminal, que presenta al menos un grupo funcional sin ser modificado con el agente de modificación. Además, se puede obtener el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado introducido con al menos un grupo funcional que contiene nitrógeno que se escoge entre el grupo que consiste en grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I) y grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II) usando, por ejemplo, el compuesto de amida de litio representado por la fórmula: Li-AM [en la que AM es el grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I) o el grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II)] como compuesto de amida de litio.

El copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado se puede producir de la misma forma que la producción comentada anteriormente para el polímero basado en dieno conjugado modificado por medio de polimerización aniónica ajustando de manera apropiada las cantidades o similares del monómero y del iniciador de polimerización usados. Además, preferentemente el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado se produce por medio de polimerización en solución. Además, debido a que el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado presenta un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5-80 % en masa, el contenido de compuesto de vinilo aromático en la cantidad total de compuesto de dieno conjugado y compuesto de vinilo aromático de la solución de polimerización está preferentemente dentro del intervalo de 5-80 % en masa.

Cuando se modifica el terminal activo del copolímero de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado que tiene el terminal activo con el agente de modificación, como agente de modificación se prefiere usar compuestos que contienen nitrógeno, compuestos que contienen silicio, compuestos que contienen estaño y similares. Preferentemente, como agente de modificación se usan agentes de modificación que se pueden usar en la producción del polímero basado en dieno conjugado modificado mencionado anteriormente, en particular compuestos que contienen nitrógeno tales como bis(dietilamino)benzofenona, dimetilimidazolidinona, N-metilpirrolidona, 4-dimetilaminobencilideno anilina y similares, compuestos de hidrocarbilo silano representados por medio de la fórmula (III) o (IV) y agentes de acoplamiento representados por medio de la fórmula (V). Cuando se usa el compuesto que contiene nitrógeno como agente de modificación, se puede introducir un grupo funcional que contiene nitrógeno tal como grupos amino sustituidos o no sustituidos, grupo amida, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo, grupo isocianato, grupo piridilo y similares en el copolímero de compuesto de vinilo aromático – compuesto de dieno conjugado. Cuando se usa el compuesto de hidrocarbilo silano representado por medio de la fórmula (III) o (IV) como agente de modificación, se puede introducir un grupo funcional que contiene un silicio en el copolímero de compuesto de vinilo aromático – compuesto de dieno conjugado. Cuando se usa el agente de acoplamiento representado por medio de la fórmula (V) como agente de modificación, el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado obtenido por medio de la modificación con el agente de acoplamiento presenta al menos un enlace de estaño-carbono y un enlace de silicio-carbono. La modificación con estos agentes de modificación se puede llevar a cabo de la misma forma que la producción del polímero basado en dieno conjugado anteriormente mencionado.

En la invención, la solución de reacción que contiene el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado se puede secar para separar el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado y posteriormente someter a formación de compuestos el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado en el componente de caucho (A), o se puede mezclar la solución de reacción que contiene el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado con un cemento de caucho del componente de caucho (A) en estado de solución y posteriormente se puede secar para obtener la mezcla del componente de caucho (A) y el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado.

En el interior de la composición de caucho de la invención, se puede someter a formación de compuesto de manera apropiada aditivos que normalmente se usan en la industria del caucho tal como un anti-oxidante, un agente de acoplamiento de silano, un acelerador de vulcanizado, un activador del acelerador, un agente de vulcanizado y similares dentro del alcance de no perjudicar el objeto de la invención, además del componente de caucho (A) anterior, la carga de refuerzo (B) tal como negro de carbono, sílice y similar y el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular. Como estos aditivos se pueden usar preferentemente los que se encuentran disponibles comercialmente. La composición de caucho se puede producir sometiendo a formación de compuestos el componente de caucho (A) que contiene el polímero basado en dieno conjugado modificado con la carga de refuerzo (B) y el copolímero (C) de compuesto de vinilo

aromático modificado – compuesto de dieno conjugado de bajo peso molecular, y, si fuese necesario, los aditivos escogidos de forma apropiada y moliendo, calentando y sometiendo a extrusión y similar.

5 El neumático de acuerdo con la invención se caracteriza por usar la composición de caucho anterior, en la que preferentemente la composición de caucho se usa en el neumático. El neumático de acuerdo con la invención no se encuentra particularmente limitado con la condición de que se use la composición de caucho anteriormente mencionada en cualquier miembro de caucho del neumático, y se puede producir por medio de un procedimiento usual. Además, se puede usar un gas introducido en el interior del neumático, normalmente aire o aire que presenta una presión parcial de oxígeno regulada pero también gases inertes tales como nitrógeno, argón, helio y similares.

10 Los siguientes ejemplos proporcionan una ilustración de la invención y no se pretende que sean limitaciones de la misma.

### Ejemplos

(Procedimiento de producción del polímero A)

15 Se añaden a un recipiente de vidrio presurizado de 800 ml seco y purgado, 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 10 g de estireno y 0,2 mmol de ditetrahidrofuril propano, y posteriormente se añaden 0,4 mmol de n-butil litio(n-BuLi) y posteriormente se lleva a cabo la polimerización a 50 °C durante 1,5 horas. La conversión es de aproximadamente 100 %. Posteriormente, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5 % en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y a continuación se seca de acuerdo con el modo normal de obtención del polímero A.

(Procedimiento de producción del polímero B)

20 Se obtiene un polímero B del mismo modo que el polímero A exceptuando que se usa como iniciador de polimerización 0,48 mmol de hexametilén imida de litio preparada in situ [HMI-Li; una proporción de molar de hexametilén imina (HMI) / litio (Li) = 0,9] en términos de equivalente de litio.

(Procedimientos de producción de los polímeros C y E-I)

25 Se añaden a un recipiente de vidrio presurizado de 800 ml seco y purgado, 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 10 g de estireno y 0,24 mmol de ditetrahidrofuril propano, y posteriormente se añaden 0,48 mmol de n-butil litio (n-BuLi) y posteriormente se lleva a cabo la reacción de polimerización a 50 °C durante 1,5 horas. La conversión es de aproximadamente 100 %. A continuación, se añade inmediatamente el agente de modificación que se muestra en la Tabla 1 en la cantidad que se muestra en la Tabla 1 al sistema de polimerización y posteriormente se lleva a cabo la reacción de modificación a 50 °C durante 30 minutos. A continuación, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5 % en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y posteriormente se seca de forma normal para obtener el polímero C o E-I.

(Procedimiento de producción del polímero D)

35 Se obtiene un polímero D de la misma forma que el polímero C exceptuando que se usa como iniciador de polimerización 0,48 mmol de hexametilén imida de litio preparada in situ [HMI-Li; una proporción de molar de hexametilén imina (HMI) / litio (Li) = 0,9] en términos de equivalente de litio.

<Procedimiento de producción de SRB A' líquido>

40 Se añaden a un recipiente de vidrio presurizado de 800 ml seco y purgado, 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 13 g de estireno y 0,90 mmol de ditetrahidrofuril propano, y posteriormente se añaden 0,90 mmol de n-butil litio (n-BuLi) y posteriormente se lleva a cabo la reacción de polimerización a 50 °C durante 2 horas. La conversión es de aproximadamente 100 %. A continuación, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5 % en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y posteriormente se seca de forma normal para obtener un líquido SBRA'.

<Procedimiento de producción de SBR B' líquido>

45 Se obtiene un líquido SBR B' de la misma forma que el líquido SBR A' exceptuando que se usa como iniciador de polimerización 0,90 mmol de hexametilén imida de litio preparada in situ [HMI-Li; una proporción de molar de hexametilén imina (HMI) / litio (Li) = 0,9] en términos de equivalente de litio.

<Procedimientos de producción de SBRs C' y E'-I' líquidos>

50 Se añaden a un recipiente de vidrio presurizado de 800 ml seco y purgado, 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 13 g de estireno y 0,90 mmol de ditetrahidrofuril propano, y posteriormente se añaden 0,90 mmol de n-butil litio (n-BuLi) y posteriormente se lleva a cabo la reacción de polimerización a 50 °C durante 2 horas. La conversión es de aproximadamente 100 %. A continuación, se añade inmediatamente el agente de modificación que

se muestra en la Tabla 1 en la cantidad que se muestra en la Tabla 2 al sistema de polimerización y posteriormente se lleva a cabo la reacción de modificación a 50 °C durante 30 minutos. A continuación, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5 % en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y posteriormente se seca de forma normal para obtener un líquido SBR C' o E'-I'.

5

<Procedimiento de producción de SBR D' líquido>

Se obtiene un líquido SBR D' de la misma forma que el líquido SBR C' exceptuando que se usa como iniciador de polimerización 0,90 mmol de hexametilén imida de litio preparada in situ [HMI-Li; una proporción de molar de hexametilén imina (HMI) / litio (Li) = 0,9] en términos de equivalente de litio.

10 Se miden el peso molecular medio expresado en número (Mn), el peso molecular medio expresado en peso (Mw), la microestructura, el contenido de estireno unido y el punto de transición vítrea de los polímeros A-I producidos como se ha descrito anteriormente y el peso molecular medio expresado en peso (Mw), la microestructura y el contenido de estireno unido de los líquidos SBRs A'-I' producidos como se ha mencionado anteriormente, de acuerdo con los siguientes procedimientos. La Tabla 1 muestra los resultados de los polímeros A-I y la Tabla 2 muestra los resultados de los líquidos SBRs A'-I'.

15

(1) Peso molecular medio expresado en número (Mn) y peso molecular medio expresado en peso (Mw)

Se miden el peso molecular medio expresado en número (Mn) y el peso molecular medio expresado en peso (Mw) de cada polímero y el peso molecular medio expresado en peso (Mw) de cada líquido SBR convertido en poliestireno, por medio de cromatografía de permeabilidad de gel [GPC: HLC-8020 fabricado por TOSOH, columna: GMH-XL (dos columnas en serie) fabricada por TOSOH, detector: refractómetro diferencial (RI)] como estándar de poliestireno monodisperso. La Tabla 1 muestra el peso molecular medio expresado en número antes de la reacción de modificación y el peso molecular medio expresado en peso después de la reacción de modificación de cada polímero y la Tabla 2 muestra el peso molecular medio expresado en peso tras la reacción de modificación de cada líquido de SBR.

20

25 (2) Microestructura y contenido de estireno unido

Se determina la microestructura del polímero por medio de un procedimiento de infrarrojos (procedimiento Morello) y se determina el contenido de estireno unido a partir de la proporción integral del espectro de RMN-<sup>1</sup>H.

(3) Punto de transición vítrea

30 Se mide el punto de transición vítrea de cada polímero enfriando cada polímero hasta -100 oC y posteriormente calentando a una velocidad de aumento de temperatura de 10 oC/min con un instrumento de tipo 7 de calorímetro de barrido diferencial (DSC) fabricado por PerkinElmer, Inc.

Tabla 1

	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	Polímero G	Polímero H	Polímero I
Iniciador de polimerización	n-BuLi	HMI-Li	n-BuLi	HMI-Li	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi
	0,4	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48	0,48
Agente de modificación	Ninguno	Ninguno	TTC*1	TTC*1	DEAB*2	DMI*3	NMP*4	DTESPA*5	TESI*6
	-	-	0,12	0,12	0,43	0,43	0,43	0,43	0,43
Contenido de estireno unido (% en masa)	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Contenido de enlace de vinilo (%)	58	58	58	58	58	58	58	58	58
Peso molecular medio expresado en número (Mn)	287.000	230.000	218.000	221.000	213.000	210.000	215.000	210.000	212.000
Peso molecular medio expresado en peso (Mw)	291.000	238.000	775.000	662.000	223.000	219.000	224.000	320.000	398.000
Punto de transición vítrea (°C)	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38	-38

Tabla 2

	Líquido SBR A'	Líquido SBR B'	Líquido* SBR C'	Líquido SBR D'	Líquido SBR E'	Líquido SBR F'	Líquido SBR G'	Líquido SBR H'	Líquido* SBR I'
Iniciador de polimerización	Tipo	HMI-Li	n-BuLi	HMI-Li	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi
	Cantidad usada (mmol)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Agente de modificación	Tipo	Ninguno	TTC*1	TTC*1	DEAB*2	DMI*3	NMP*4	DTESPA*5	TESI*6
	Cantidad usada (mmol)	-	0,225	0,225	0,81	0,81	0,81	0,81	0,81
Contenido de estireno unido (% en masa)	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Contenido de enlace de vinilo (%)	65	65	65	65	65	65	65	65	65
Peso molecular medio expresado en peso (Mw)	80.000	80.000	250.000	260.000	80.000	80.000	80.000	20.000	220.000
* No de acuerdo con la invención									



- \*1 Tetracloruro de estaño
- \*2 N,N'-dietilamino benzofenona
- \*3 Dimetilimidazolidinona
- \*4 N-metilpirrolidona
- \*5 N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina
- \*6 N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol

5  
10 A continuación, se prepara la composición de caucho que tiene la receta de composición que se muestra en la Tabla 3, usando los polímeros A-I y el líquido SBRs A'-I' o aceite aromático, y se vulcaniza a 160 °C durante 15 minutos para obtener un caucho vulcanizado, y se miden la resistencia al desgaste y la tangente de pérdida (tan δ) del caucho vulcanizado de este modo de acuerdo con los siguientes procedimientos. Las Tablas 4-7 muestran los resultados.

(4) Resistencia al desgaste

15 Se evalúa la resistencia al desgaste midiendo la cantidad de desgaste a una proporción de deslizamiento de 60 % y a temperatura ambiente por medio de un dispositivo de ensayo de abrasión de Lambourn, que se muestra por medio de un índice de resistencia al desgaste sobre la base de que la resistencia al desgaste de la composición de caucho que usa el polímero sin modificar A y el aceite aromático es 100. Cuanto mayor sea el valor, mejor es la resistencia al desgaste.

(5) Tangente de pérdida (tan δ)

20 Se mide la tan δ a una temperatura de 50 °C, una frecuencia de 15 Hz y una deformación de 5 % usando un dispositivo de medición de la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y representado por medio de un índice sobre la base de la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho que usa el polímero A y el aceite aromático es de 100. Cuanto menor sea el índice, más excelente resulta la baja formación de calor.

Tabla 3

	(partes en masa)	
	Formulación A	Formulación B
Caucho natural	20	20
SBR* 7	80	80
Negro de carbono * 8	70	-
Sílice * 9	-	70
Aceite aromático o líquido SBR* 10	30	30
Ácido esteárico	2	2
Antioxidante 6C * 11	1	1
Agente de acoplamiento de silano * 12	-	7
Blanco de cinc	2,5	2,5
Acelerador de vulcanizado DM* 13	0,5	1
Acelerador de vulcanizado DG * 14	0,3	1
Acelerador de vulcanizado NS* 15	0,5	1
Azufre	1,5	1,5

- 25 \*7 Polímeros A-I producidos como se ha descrito anteriormente. El tipo de polímero usado se muestra en las Tablas 4-7.
- \*8 ISAF, área superficial específica de absorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>SA) = 111 m<sup>2</sup>/g
- \*9 Nipsil AQ (nombre comercial) fabricado por Nippon Silica Industrial Co., Ltd.
- 30 \*10 Aceite aromático o del tipo de líquido SBRs A'-I' usado como se muestra en las Tablas 4-7.
- \*11 N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina
- \*12 Si 69 (nombre comercial) fabricado por Degussa Corporation, tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo)
- \*13 Disulfuro de mercaptobenzotiacilo
- \*14 Difetil guanidina
- \*15 N-t-butil-2-benzotiazolil sulfenamida

Tabla 4

Resistencia al desgaste de cada composición de caucho producida de acuerdo con la formulación A (índice)										
	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	Polímero G	Polímero H	Polímero I	
Aceite aromático	100	102	103	107	106	106	101	101	100	
Líquido SBR A'	111	129	131	144	123	133	127	120	120	
Líquido SBR B'	120	147	149	162	141	151	144	138	138	
Líquido SBR C**	121	149	151	164	143	153	147	140	140	
Líquido SBR D**	128	162	164	178	156	167	160	153	153	
Líquido SBR E'	117	141	143	157	135	146	139	132	132	
Líquido SBR F'	122	151	153	167	145	156	149	142	142	
Líquido SBR G'	119	144	147	160	138	149	142	136	136	
Líquido SBR H'	116	138	140	153	132	142	136	129	129	
Líquido SBR I*	119	144	147	160	138	149	142	136	136	
* No de acuerdo con la invención										

Tabla 5

Tangente de pérdida (tan $\delta$ ) de cada composición de caucho producida de acuerdo con la formulación A [índice]										
	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	Polímero G	Polímero H	Polímero I	
Aceite aromático	100	98	99	95	96	96	98	96	96	96
Líquido SBR A'	91	84	83	77	86	82	85	87	86	86
Líquido SBR B'	87	76	75	70	79	75	77	80	80	80
Líquido SBR C**	87	75	75	69	78	74	76	79	79	79
Líquido SBR D**	84	70	69	64	72	68	71	74	74	74
Líquido SBR E'	88	79	78	72	81	77	80	82	82	82
Líquido SBR F'	86	75	74	68	77	73	75	78	78	78
Líquido SBR G'	88	77	76	71	80	75	78	81	81	81
Líquido SBR H'	89	80	79	74	82	78	81	84	84	84
Líquido SBR I*	88	77	76	71	80	75	78	81	81	81

\* No de acuerdo con la invención

Tabla 6

Resistencia al desgaste de cada composición de caucho producida de acuerdo con la formulación B (índice)										
	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	Polímero G	Polímero H	Polímero I	
Aceite aromático	100	101	102	102	106	107	106	111	112	
Líquido SBR A'	111	124	116	127	120	129	127	144	149	
Líquido SBR B'	118	138	129	140	133	142	140	158	162	
Líquido SBR C**	113	129	120	131	124	133	131	149	153	
Líquido SBR D**	119	140	131	142	136	144	142	160	164	
Líquido SBR E'	116	133	124	136	129	138	136	153	158	
Líquido SBR F'	120	142	133	144	138	147	144	162	167	
Líquido SBR G'	119	140	131	142	136	144	142	160	164	
Líquido SBR H'	128	158	149	160	153	162	160	178	182	
Líquido SBR I*	130	162	153	164	158	167	164	182	187	

\* No de acuerdo con la invención

Tabla 7

Tangente de pérdida (tan $\delta$ ) de cada composición de caucho producida de acuerdo con la formulación B [índice]										
	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	Polímero G	Polímero H	Polímero I	
Aceite aromático	100	97	100	97	96	95	97	89	89	89
Líquido SBR A'	95	90	93	89	91	88	89	81	79	79
Líquido SBR B'	92	84	88	83	86	82	83	75	73	73
Líquido SBR C**	94	88	91	87	90	86	87	79	77	77
Líquido SBR D**	92	83	87	82	85	81	82	74	72	72
Líquido SBR E'	93	86	90	85	88	84	85	77	75	75
Líquido SBR F'	91	82	86	81	84	80	81	73	71	71
Líquido SBR G'	92	83	87	82	85	81	82	74	72	72
Líquido SBR H'	88	75	79	74	77	73	74	67	65	65
Líquido SBR I*	87	73	77	72	75	71	72	65	63	63

\* No de acuerdo con la invención

5 Como se muestra en las Tablas 4-7, las composiciones de caucho que usan los polímeros B-I (polímero basado en dieno conjugado modificado) como componente de caucho (A) y el líquido SBRs B' y E' - G' (copolímero (C) aromático modificado de bajo peso molecular) en lugar del aceite aromático presenta mejor formación de calor baja y resistencia al desgaste en comparación con las composiciones de caucho que usan los polímeros B-I como componente de caucho (A) y el aceite aromático.

10 Por otra parte, las composiciones de caucho que usan el líquido SBR A' (copolímero (C) aromático no modificado de bajo peso molecular) en lugar del aceite aromático presentan mejor formación de calor baja y resistencia al desgaste en comparación con la composición de caucho que usa el aceite aromático, pero presentan mejora grado de mejora en base a las composiciones de caucho que usan el líquido SBRs B' y E' - G'.

## REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho que comprende:
- 5 un componente de caucho (A);  
una carga de refuerzo (B); y  
un copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado que tiene al  
menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en masa, un  
contenido de enlace de vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa y un peso  
molecular medio expresado en peso medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido  
10 en poliestireno de 5.000 a 200.000,  
en la que el componente de caucho (A) contiene no menos que 10 % en masa de un polímero basado en  
diene conjugado modificado que tiene al menos un grupo funcional y un peso molecular medio expresado en  
peso medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 219.000 a  
775.000,  
15 una cantidad de carga de refuerzo (B) sometida a formación de compuesto no menor que 20 partes en masa,  
basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A), y  
una cantidad de copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno  
conjugado de 5 a 60 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).
2. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto de vinilo aromático del  
copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado es estireno.
- 20 3. La composición de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto de dieno conjugado del copolímero  
(C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado es butadieno.
4. La composición de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el copolímero (C) de  
compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado es un caucho de copolímero de  
estireno-butadieno polimerizado en solución.
- 25 5. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el copolímero (C)  
de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado presenta un peso molecular medio  
expresado en peso medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de  
20.000 a 200.000.
- 30 6. La composición de caucho de acuerdo con una la reivindicación 5, en la que el copolímero (C) de compuesto de  
vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado presenta un peso molecular medio expresado en peso  
medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 50.000 a 200.000.
7. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que el peso molecular  
medio expresado en peso del copolímero de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno  
conjugado antes de la introducción del grupo funcional es de 5.000 a 200.000 medido por medio de cromatografía de  
35 permeabilidad de gel y convertido en poliestireno.
8. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 7, en la que el peso molecular medio expresado en  
peso del copolímero de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado antes de la  
introducción del grupo funcional es de 20.000 a 200.000 medido por medio de cromatografía de permeabilidad de  
gel y convertido en poliestireno.
- 40 9. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 8, en la que el peso molecular medio expresado en  
peso del copolímero de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado antes de la  
introducción del grupo funcional es de 50.000 a 150.000 medido por medio de cromatografía de permeabilidad de  
gel y convertido en poliestireno.
- 45 10. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que el copolímero  
(C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado presenta un peso molecular  
medio expresado en peso menor que el polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho  
(A).
11. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que el grupo  
funcional del copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado  
50 presenta afinidad por la carga de refuerzo.
12. La composición de caucho acuerdo con la reivindicación 11, en la que el grupo funcional del copolímero (C) de  
compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado es un grupo funcional que contiene  
nitrógeno.
13. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el grupo funcional que contiene

nitrógeno es un grupo amino sustituido o no sustituido, un grupo amida, un grupo imino, un grupo imidazol, un grupo nitrilo, un grupo isocianato o un grupo piridilo.

- 5 14. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 12, en la que el grupo funcional que contiene nitrógeno se escoge entre el grupo que consiste en grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I) siguiente:

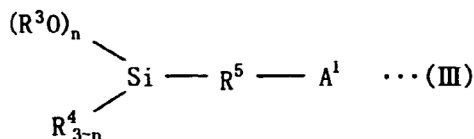


(en la que R<sup>1</sup> es de manera independiente un grupo alquilo que presenta un número de carbonos de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo) y un grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II) siguiente:

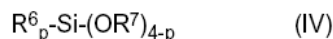


- 10 (en la que R<sup>2</sup> es un grupo alquileo que tiene de 3-16 grupos metileno, un grupo alquileo sustituido, un grupo oxialquileo o un grupo N-alquilamino-alquileo).

- 15 15. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado se obtiene haciendo reaccionar un terminal activo de un copolímero de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado que tiene un terminal activo con al menos uno escogido entre el grupo que consiste en compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (III) siguiente:



- 20 (en la que A<sup>1</sup> es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional que se escoge entre (tio)epoxi, (tio)isocianato, (tio)cetona, (tio)aldehído, imina, amida, triéster de ácido isocianúrico, hidrocarbiloéster de ácido (tio)carboxílico, una sal de metal de ácido (tio)carboxílico, anhídrido carboxílico, un haluro de ácido carboxílico y un dihidrocarbiloéster de ácido carbónico; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbonos de 1-20 o un grupo de hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; R<sup>5</sup> es un enlace sencillo o un grupo de hidrocarburo inactivo divalente que tiene un número de carbonos de 1-20; n es un número entero de 1-3; cuando existen OR<sup>3</sup>s plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluye un protón activo ni una sal de onio en la molécula), y un compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (IV) siguiente:



- 30 (en la que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbonos de 1-20 o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; p es un número entero de 0-2; cuando existen OR<sup>7</sup>s plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluye un protón activo ni una sal de onio en la molécula).

- 35 16. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado presenta al menos un enlace estaño-carbono o un enlace silicio-carbono procedente de un agente de acoplamiento representado por medio de la fórmula (V) siguiente:



(en la que R<sup>8</sup> se escoge de manera independiente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 3-20, un grupo arilo que



tiene un número de carbonos de 6-20 y un grupo aralquilo que tiene un número de carbonos de 7-20; Z es estaño o silicio; X es de manera independiente cloro o bromo; y a es 0-3 y b es 1-4 con la condición de que  $a + b = 4$ ).

5 17. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-16, en la que la cantidad de copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático modificado – compuesto de dieno conjugado sometido a formación de compuesto no es menor que 20 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

18. La composición de caucho de la reivindicación 1, en la que la carga de refuerzo (B) es negro de carbono y/o sílice.

10 19. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 18, en la que la cantidad de negro de carbono sometida a formación de compuesto no es menor que 50 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

20. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 18, en la que la cantidad de sílice sometida a formación de compuesto no es menor que 50 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

15 21. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-20, en la que el polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) es un copolímero de 1,3-butadieno y un compuesto de vinilo aromático o un homopolímero de 1,3-butadieno.

22. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 21, en la que el compuesto de vinilo aromático es estireno.

20 23. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) presenta un punto de transición vítrea (Tg) no mayor que 0 °C.

24. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) está formado por medio de polimerización que usa un compuesto orgánico de metal alcalino o un compuesto de metal de las tierras raras.

25 25. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 24, en la que el compuesto orgánico de metal alcalino es alquil litio.

26. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el grupo funcional del polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) presenta afinidad por la carga de refuerzo (B).

27. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 26, en la que el grupo funcional del polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) es un grupo funcional que contiene nitrógeno.

30 28. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 27, en la que el grupo funcional que contiene nitrógeno es un grupo amino sustituido o no sustituido, grupo amida, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo, grupo isocianato o grupo piridilo.

35 29. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 27, en la que el grupo funcional que contiene nitrógeno se escoge entre el grupo que consiste en un grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I):

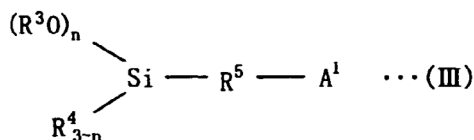


(en la que  $\text{R}^1$  es de manera independiente un grupo alquilo que presenta un número de carbonos de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo) y un grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II) siguiente:

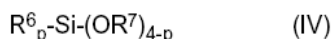


40 (en la que  $\text{R}^2$  es un grupo alquileno que tiene de 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo N-alquilamino-alquileno).

30. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) se obtiene haciendo reaccionar un terminal activo de un polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene un terminal activo con al menos uno escogido entre el grupo que consiste en compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (III) siguiente:



5  
 (en la que A<sup>1</sup> es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional que se escoge entre (tio)epoxi, (tio)isocianato, (tio)cetona, (tio)aldehído, imina, amida, triéster de ácido isocianúrico, hidrocarbiloéster de ácido (tio)carboxílico, una sal de metal de ácido (tio)carboxílico, anhídrido carboxílico, un haluro de ácido carboxílico y un dihidrocarbiloéster de ácido carbónico; R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbonos de 1-20 o un grupo de hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; R<sup>5</sup> es un enlace sencillo o un grupo de hidrocarburo inactivo divalente que tiene un número de carbonos de 1-20; n es un número entero de 1-3; cuando existen OR<sup>3</sup>s plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluye un protón activo ni una sal de onio en la molécula), y un compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (IV) siguiente:



15  
 (en la que R<sup>6</sup> y R<sup>7</sup> son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbonos de 1-20 o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; p es un número entero de 0-2; cuando existen OR<sup>7</sup>s plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluye un protón activo ni una sal de onio en la molécula).

20 31. La composición de caucho de la reivindicación 1, en la que el polímero basado en dieno conjugado modificado del componente de caucho (A) presenta al menos un enlace estaño-carbono o un enlace silicio-carbono procedente de un agente de acoplamiento representado por medio de la fórmula (V) siguiente:



25  
 (en la que R<sup>8</sup> se escoge de manera independiente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 3-20, un grupo arilo que tiene un número de carbonos de 6-20 y un grupo aralquilo que tiene un número de carbonos de 7-20; Z es estaño o silicio; X es de manera independiente cloro o bromo; y a es 0-3 y b es 1-4 con la condición de que a + b = 4).

32. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente de caucho (A) contiene caucho natural y/o caucho de poliisopreno.

30 33. Un neumático que usa la composición de caucho que se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1-32.