

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 272**

51 Int. Cl.:
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
B60C 11/14 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07806693 .3**
96 Fecha de presentación: **04.09.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2060604**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **20.05.2009**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE CAUCHO Y NEUMÁTICO QUE USA LA MISMA.**

30 Prioridad:
04.09.2006 JP 2006239361
04.09.2006 JP 2006238804
04.09.2006 JP 2006238809
04.09.2006 JP 2006239653
04.09.2007 JP 2007229304

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
12.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
12.03.2012

73 Titular/es:
BRIDGESTONE CORPORATION
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP

72 Inventor/es:
OHTA, Fuminori;
MASAKI, Koji y
KIDONO, Keisuke

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

ES 2 376 272 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 que usa 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 de caucho altamente equilibrada, con una baja resistencia a rodadura y una flexibilidad a baja temperatura.

Técnica anterior

10 Recientemente, un bajo consumo de combustible y una seguridad del automóvil se están demandando en gran medida en relación con un control de efluentes de dióxido de carbono, a nivel mundial, asociado con un interés creciente por los problemas medioambientales. Para tratar dicha demanda, se requiere reducir una resistencia a rodadura y mejorar los rendimientos de agarre, tal como rendimiento en húmedo, rendimiento en seco y similares para los rendimientos del neumático. Como un medio para reducir la resistencia a rodadura del neumático, es eficaz usar una composición de caucho que tenga una menor tangente de pérdida ($\tan \delta$) y una baja acumulación de calor como una composición de caucho aplicada a una porción de banda de rodadura del neumático o un caucho de copolímero de estireno-butadieno que tiene un bajo contenido de estireno y un bajo contenido de vinilo, que tiene una excelente flexibilidad a una baja temperatura, puesto que tiene una baja temperatura de transición vítrea (T_g) en comparación con otros cauchos sintéticos.

15 Sin embargo, cuando el caucho de butadieno o el caucho de copolímero de estireno-butadieno que tiene el bajo contenido de estireno y el bajo contenido de vinilo se usa en la banda de rodadura, puesto que la tangente de pérdida ($\tan \delta$) de dicha composición de caucho es baja, hay un problema de que apenas se obtienen rendimientos de agarre suficientes.

20 Como un medio para obtener la composición de caucho que tiene una baja acumulación de calor, se considera la disminución en la cantidad de una carga, tal como negro de humo, sílice o similares, el uso de negro de humo que tiene una gran tamaño de partícula y similares. En cualquier caso, sin embargo, no puede evitarse el deterioro de la propiedad de refuerzo, la resistencia a desgaste y el rendimiento de agarre sobre una superficie de carretera húmeda de la composición de caucho. Como otro medio para obtener la composición caucho que tiene una baja acumulación de calor, se han desarrollado muchas técnicas para mejorar la dispersabilidad de la carga en la composición de caucho. Entre ellos es más eficaz un procedimiento en el que un sitio activo para la polimerización de un polímero basado en dieno conjugado obtenido por polimerización aniónica con un alquillitio está modificado por un grupo funcional interactivo con una carga (por ejemplo, véanse los documentos JP-B-H05-87530, JP-A-H06-49279 y JP-A-S62-207342). Sin embargo, cuando el polímero basado en dieno conjugado modificado se usa como componente de caucho, si una gran cantidad de un agente de reblandecimiento, particularmente un aceite aromático, está combinado, el efecto de mejorar la dispersabilidad de la carga no se desarrolla suficientemente, y hay un problema de que la capacidad de trabajado, baja acumulación de calor, características de fractura y resistencia a desgaste de la composición de caucho no pueden mejorarse suficientemente. Hay también una técnica conocida para proporcionar una excelente flexibilidad a una baja temperatura mientras se mantiene una capacidad de procesamiento, aunque el efecto no es suficiente y, al mismo tiempo, la resistencia a rodadura no puede mejorarse (véase, por ejemplo el documento JP-A-H10-53671).

25 Por otro lado, como la composición de caucho aplicada a la porción de banda de rodadura del neumático es preferentemente una composición de caucho que tiene un alto módulo elástico de almacenamiento (G') para asegurar el rendimiento de agarre, de manera que se demanda desarrollar una composición de caucho que tenga una menor tangente de pérdida ($\tan \delta$) y un alto módulo elástico de almacenamiento (G'). En relación con esto, como un medio para mejorar el módulo elástico de almacenamiento (G') de la composición de caucho se conoce un procedimiento en el que una cantidad de negro de humo combinado en la composición de caucho se aumenta. Sin embargo, cuando la cantidad de negro de humo combinado en la composición de caucho se aumenta, el módulo elástico de almacenamiento (G') de la composición de caucho puede mejorarse, pero la tangente de pérdida ($\tan \delta$) de la composición de caucho aumenta simultáneamente, deteriorándose la baja acumulación de calor de la composición de caucho y, adicionalmente, la viscosidad Mooney de la composición de caucho se eleva, provocando un problema de deterioro de la capacidad de procesamiento. Aunque hay un procedimiento de adición de un agente de reblandecimiento para mejorar la capacidad de procesamiento, la resistencia a desgaste y resistencia a rodadura se deterioran, como se ha mencionado anteriormente. Por lo tanto, cada vez se demanda más desarrollar una composición de caucho que equilibre los rendimientos en conflicto anteriores.

30 Particular y generalmente, se requiere una composición de caucho aplicada a una porción de banda de rodadura de un neumático sin clavos para asegurar la flexibilidad a una baja temperatura (la expresión "baja temperatura" usada en el presente documento significa una temperatura durante la conducción sobre hielo y nieve de aproximadamente -20 a 0 °C), de manera que es a menudo uno de los ajustes de módulo elástico a una baja temperatura a un bajo nivel, usando un polímero que tiene una baja temperatura de transición vítrea, tal como caucho de butadieno (BR), caucho natural (NR) o similares. Sin embargo, la composición de caucho combinada con el polímero que tiene la

baja temperatura de transición vítrea, tal como caucho de butadieno (BR), caucho natural (NR) o similares, tiene una baja δ , como se ha mencionado anteriormente, de manera que es difícil conferir rendimientos de agarre suficientes al neumático. En general, hay una tendencia de que cuando el módulo elástico a una baja temperatura se disminuye, un módulo elástico a una alta temperatura (la expresión "alta temperatura" usada en el presente documento es una temperatura que afecta a la manipulación durante la conducción normal) también disminuye, de manera que hay un problema de que no pueden mantenerse rendimientos de agarre suficientes en una región de alta temperatura en los neumáticos sin clavos convencionales. Además, no se obtiene un coeficiente de fricción suficiente sobre una superficie de carretera húmeda durante la conducción normal y, por lo tanto, es difícil mejorar los rendimientos de agarre sobre la superficie de carretera húmeda (rendimiento en húmedo) durante la conducción normal en el neumático sin clavos que usa la composición de caucho anterior.

Por otro lado, se han desarrollado previamente diversas técnicas para mejorar una fuerza de fricción del propio cacho de banda de rodadura. Como dicha técnica, por ejemplo, se conoce un procedimiento en el que una composición de caucho formado combinando un agente de espumación en un componente de caucho se usa como caucho de banda de rodadura y, después, se generan burbujas en una matriz compuesta por el componente de caucho por espumación de una manera adecuada. Por ejemplo, el documento JP-A-H09-194640 desvela un procedimiento para combinar un agente de espumación y un polímero líquido, que tiene un peso molecular promedio en peso de varias decenas de miles, en un componente de caucho, como una técnica para mejorar un rendimiento en húmedo y un rendimiento de agarre sobre hielo y nieve (rendimiento sobre hielo). Sin embargo, la superficie del caucho de banda de rodadura obtenido por este procedimiento está cubierta con un gran número de poros, de manera que el efecto de deshidratación y el efecto de borde sobre la superficie de una carretera con hielo y nieve pueden desarrollarse para aumentar la fuerza de fricción, mientras que hay un problema de que una resistencia a fractura del neumático se deteriora debido a que la superficie está cubierta con un gran número de poros.

Adicionalmente, las composiciones de caucho para neumático se describen en los documentos JP2005 126604 y JP10-053671.

Divulgación de la invención

Los inventores han realizado exámenes y han descubierto que el rendimiento en húmedo del neumático mejora cuando se usa el polímero líquido descrito en el documento JPA-A-H09-194640, pero la flexibilidad a esa baja temperatura se deteriora cuando se usa un polímero líquido que tiene una temperatura de transición vítrea relativamente alta, de manera que la temperatura de transición vítrea del polímero líquido usado está limitada a ser relativamente baja. Por lo tanto, hay aún lugar para mejorar el rendimiento sobre hielo del neumático incluso aunque se aplique la técnica desvelada en el documento JP-A-H09-194640.

Por lo tanto, un objeto de la invención es resolver los problemas mencionados anteriormente de las técnicas convencionales y proporcionar una composición de caucho que equilibre en gran medida una flexibilidad a una baja temperatura y una baja resistencia a rodadura. También, otro objetivo de la invención es proporcionar una composición de caucho capaz de conferir un excelente rendimiento sobre hielo y rendimiento en húmedo a un neumático, usando en éste al menos una región de contacto con el suelo de una porción de banda de rodadura del neumático. Adicionalmente, otro objeto de la invención es proporcionar una composición de caucho capaz de conferir una resistencia a fractura mientras retiene un módulo elástico de almacenamiento (G') a una alta temperatura pero mejorando también un rendimiento de agarre sobre hielo y nieve (rendimiento sobre hielo) del neumático, usando al menos una región de contacto con el suelo de una porción de banda de rodadura del neumático. Además, otro objeto de la invención es proporcionar un neumático usando dicha composición de caucho.

Los inventores han realizado diversos estudios para conseguir los objetos anteriores y han descubierto que la flexibilidad a una baja temperatura y la baja resistencia a rodadura de la composición de caucho pueden equilibrarse en gran medida usando un polímero basado en dieno conjugado de bajo peso molecular, que tenga al menos un grupo funcional y un peso molecular promedio en peso de un intervalo específico como una parte de un agente de reblandecimiento, y combinándolo en un componente de caucho de alto peso molecular que tenga un peso molecular promedio en peso especificado y, como resultado, se ha conseguido la invención.

También, los inventores han realizado estudios adicionales y han descubierto que cuando un polímero basado en dieno conjugado de bajo peso molecular, que tiene al menos un grupo funcional y un peso molecular promedio en peso específico, se combina en un componente de caucho especificado y se incluyen burbujas expansibles en una matriz de caucho, un módulo elástico de almacenamiento (G') a una baja temperatura de la composición de caucho resultante puede reducirse en gran medida sin reducir mucho un módulo elástico de almacenamiento (G') a una alta temperatura, con lo que el rendimiento sobre hielo puede potenciarse y, adicionalmente, puede mantenerse un rendimiento en húmedo, puesto que la δ a la baja temperatura no se ve muy afectada y, como resultado, se ha conseguido la invención. Adicionalmente, los inventores han descubierto que cuando el peso molecular promedio en peso del polímero basado en dieno conjugado de bajo peso molecular se selecciona y limita a un intervalo especificado, (1) el rendimiento sobre hielo del neumático puede mejorarse en gran medida, o (2) la resistencia a fractura de la composición de caucho resultante se aumenta y el módulo elástico de almacenamiento (G') a la alta temperatura se mejora, pero el módulo elástico de almacenamiento (G') a esa baja temperatura también puede

reducirse.

Es decir, la composición de caucho de acuerdo con la invención se forma mezclando un polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, que tiene al menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático de menos del 5% en masa, y un peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel y convertido en poliestireno, de no menos de 2.000 pero menor de 150.000, y una carga (C) en un componente de caucho (A) de alto peso molecular, que tiene un peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 150.000. Esto se denominará a continuación también "la primera composición de caucho".

5 En una segunda composición de caucho preferida, de acuerdo con la invención, el componente de caucho (A) de alto peso molecular está compuesto por al menos un caucho natural y cauchos sintéticos basados en dieno, que tienen un peso molecular promedio en peso medido de terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 150.000, y las burbujas están contenidas en una matriz de caucho de una composición de caucho.

15 En una tercera composición de caucho preferida de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en la segunda composición de caucho tiene un peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de 2.000 a 50.000. Además, en una cuarta composición de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en la segunda composición de caucho tiene un peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel y convertido en poliestireno de 50.000 a 150.000.

20 Además, la expresión "según se mide sin terminación por modificación" significa que un polímero se obtiene por inactivación de un extremo activo con un terminador, tal como un alcohol o similar, sin realizar una reacción de modificación por adición de un agente de modificación, o una reacción de acoplamiento de formas de alto peso molecular que genera un salto de peso molecular, y similares, después de completarse la reacción de polimerización y después la medición se realiza sobre el polímero. Esto es cierto cuando un grupo funcional que contiene nitrógeno o similares se incluye en un iniciador.

25 En una realización preferible de la tercera composición de caucho de acuerdo con la invención, una capacidad de extracción, según se extrae con cloroformo durante 48 horas después de la vulcanización, no es menor del 60% en masa, basado en la masa del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular.

30 En una realización preferible de la cuarta composición de caucho de acuerdo con la invención, una capacidad de extracción, según se extrae con cloroformo durante 48 horas después de la vulcanización, no es mayor del 60% en masa, basado en la masa del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular.

35 Una cualquiera de la primera a la cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención es preferible que contenga de 1 a 60 partes en masa del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

En una realización preferible de una cualquiera de la primera a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular tiene un contenido de enlace de vinilo en una porción del compuesto de vinilo conjugado del 5 al 80% en masa.

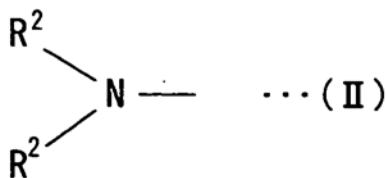
40 En otra realización preferible de una cualquiera de la primera a la cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es un homopolímero de butadieno o un copolímero de estireno-butadieno.

45 En la otra realización preferible de una cualquier de la primera a la cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, el grupo funcional del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene silicio y un grupo funcional que contiene nitrógeno. En este momento, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es preferible que sea uno formado modificando un sitio activo por polimerización con un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene silicio o un compuesto que contiene nitrógeno. También, el compuesto que contiene estaño o el compuesto que contiene silicio es más preferible que sea un terminador de modificación representado por la siguiente fórmula (I):

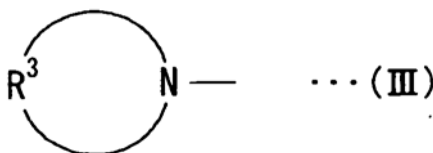


55 [en la que R¹ se selecciona, independientemente, entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbono de 1 a 20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbono de 3 a 20, un grupo arilo que tiene un número de carbono de 6 a 20 y un grupo aralquilo que tiene un número de carbono de 7 a 20; Z es estaño o silicio; X es independientemente cloro o bromo; a es 0-3 y b es 1-4, con la condición de que a + b = 4].

En una cualquiera de la primera a la cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, cuando el grupo funcional del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene silicio y un grupo funcional que contiene nitrógeno, el grupo funcional que contiene nitrógeno es preferible que se seleccione entre el grupo que consiste en un grupo amino sustituido representado por la siguiente fórmula (II):



[en la que R^2 es, independientemente, un grupo alquilo que tiene un número de carbono de 1 a 12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo] y un grupo amino cíclico representado por la siguiente fórmula (III):



[en la que R^3 es un grupo alquileo que tiene 3-16 grupos metileno, un grupo alquileo sustituido, un grupo oxialquileo o un grupo *N*-alquilamino-alquileo]. También, el grupo funcional que contiene silicio es preferible que sea un grupo funcional derivado de un hidrocarbiloxi silano.

En la primera composición de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es preferible que tenga un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 20.000 pero menor de 150.000, más preferentemente de 50.000 a 120.000.

En la tercera composición de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es preferible que tenga un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de 2.000 a 30.000.

En la cuarta composición de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es preferible que tenga un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de 50.000 a 120.000.

En otra realización preferible de una cualquiera de la primera a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, la carga (C) está contenida adicionalmente en una cantidad de 20 a 100 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). En este momento, una cualquiera de la primera a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención es preferible que contenga de 30 a 90 partes en masa de la carga (C), basado en 100 partes en masa de la composición de caucho (A). También, la carga (C) es preferible que sea negro de humo y/o sílice.

En la otra realización preferible de una cualquiera de la primera a la cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, la sílice está contenida en una cantidad de no menos de 10 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

En otra realización preferible de la primera composición de caucho de acuerdo con la invención, el componente de caucho (A) comprende al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un copolímero (D) de compuesto de vinilo aromático-compuesto de vinilo conjugado, un polímero (E) de compuesto de dieno conjugado y un caucho natural. En este momento, un copolímero de estireno-butadieno es preferible como el copolímero (D) de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado y un homopolímero de butadieno es preferible como el polímero (E) de compuesto de dieno conjugado. También, el copolímero (D) de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado y el polímero (E) de compuesto de dieno conjugado es preferible que tengan al menos un grupo funcional. Adicionalmente, el grupo funcional en el copolímero (D) de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado y el polímero (E) de compuesto de dieno conjugado es más preferible que sea al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene silicio y un grupo funcional que contiene nitrógeno.

En otra realización preferible de una cualquiera de la primera a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, una cantidad total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular y un agente de reblandecimiento (F) es de 5 a 80 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

En este momento, la cantidad total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular y el agente de reblandecimiento (F) combinados es preferible que sea de 5 a 60 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). También, una proporción del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, en total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular y el agente de reblandecimiento (F) es preferible que no sea menor del 20% en masa.

En una cualquiera de la segunda o cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, una proporción de burbujas en la composición de caucho es preferible que sea del 5 al 35%.

En otra realización preferible de una cualquiera de la segunda a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, un agente de espumación (G) está contenido adicionalmente en el componente de caucho (A). En este momento, una cualquiera de la segunda a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención es preferible que esté formada combinando de 1 a 20 partes en masa del agente de espumación (G), basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A), y después vulcanización y espumación. También, el agente de espumación (G) es preferible que sea al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en azodicarbonamida, dinitrosopentametilentetramina, azobisisobutironitrilo, toluenosulfonil hidrazida y un derivado de toluenosulfonil hidrazida.

La composición de caucho de acuerdo con la invención es preferible que sea una composición de caucho para un neumático.

El primer neumático de acuerdo con la invención está caracterizado por usar la composición de caucho mencionada anteriormente para el neumático en un miembro de neumático. Como el miembro de neumático se menciona, preferentemente, una porción de banda de rodadura, una porción de flanco, una porción de carga de talón, una porción engomada de la capa principal y una porción de caucho de refuerzo para un neumático auto-portante.

El segundo neumático de acuerdo con la invención está caracterizado por usar la composición de caucho mencionada anteriormente para el neumático en al menos una región de contacto con el suelo de una porción de banda de rodadura. En este momento, el segundo neumático es preferible que sea un neumático sin clavos, más preferentemente un neumático sin clavos para un coche de pasajeros.

De acuerdo con la invención, puede proporcionarse una composición de caucho que equilibre en gran medida una flexibilidad a una baja temperatura y una baja resistencia a rodadura, combinando un polímero basado en dieno conjugado de bajo peso molecular, que tiene al menos un grupo funcional y un peso molecular promedio en peso especificado, y un contenido de compuesto de vinilo aromático en un componente de caucho de alto peso molecular, que tiene un peso molecular promedio en peso especificado.

También, puede proporcionarse una composición de caucho formada combinando un polímero basado en dieno conjugado bajo peso molecular, que tiene al menos un grupo funcional y un peso molecular promedio en peso especificado, y un contenido de compuesto de vinilo aromático, en un componente de caucho que tiene un peso molecular promedio en peso especificado y que contiene burbujas en una matriz de caucho, y que es capaz de mejorar un rendimiento de agarre sobre hielo y nieve (rendimiento sobre hielo), sin afectar a un rendimiento de agarre sobre una superficie de carretera húmeda (rendimiento de húmedo) durante la conducción normal. Adicionalmente, puede proporcionarse (1) una composición de caucho capaz de conferir un rendimiento sobre hielo excelente y rendimiento en húmedo a un neumático o (2) una composición de caucho capaz de conferir una resistencia a fractura mientras que mantiene un módulo elástico de almacenamiento (G') a una alta temperatura, pero que también mejora un rendimiento de agarre sobre hielo y nieve (rendimiento sobre hielo) de un neumático limitando el peso molecular promedio en peso del polímero basado en dieno conjugado de bajo peso molecular a un intervalo especificado adicionalmente.

Además, puede proporcionarse un neumático que usa la composición de caucho anterior.

Mejor modo para realizar la invención

La invención se describirá a continuación en detalle. La primera composición de caucho de acuerdo con la invención está caracterizada por mezclar un polímero basado en dieno conjugado (B) bajo de bajo peso molecular, que tiene al menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático menor del 5% en masa y un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel y convertido en poliestireno de no menos de 2.000 y menor de 150.000 y una carga (C) en un componente caucho (A) de alto peso molecular, que tiene un peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 150.000.

La segunda composición de caucho de acuerdo con la invención es una composición de caucho formada mezclando un polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular que tiene al menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático de menos del 5% en masa y un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 2.000 y 150.000, y una carga (C) en un componente de caucho (A) compuesto por al menos uno de caucho natural y cauchos sintéticos basados en dieno, que tienen un peso molecular promedio en

peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 150.000, caracterizado porque las burbujas están contenidas en una matriz de caucho de la composición de caucho.

5 La segunda composición de caucho de acuerdo con la invención contiene burbujas en su matriz de caucho, de manera que el rendimiento sobre hielo y el rendimiento en húmedo son altos por el efecto de la deshidratación y el efecto de borde sobre la superficie de la carretera con hielo y nieve. Además, la segunda composición de caucho de acuerdo con la invención incluye el polímero basado en dieno conjugado de bajo peso molecular que tiene un grupo funcional introducido y un peso molecular promedio en peso, de manera que tiene una alta afinidad con una carga, tal como sílice o similares, y la dispersabilidad de la carga se mejora. Para este fin, en la segunda composición de
10 caucho de acuerdo con la invención las propiedades físicas se mejoran, tales como la características de fractura, la disminución de G' y similares.

15 La tercera composición de caucho de acuerdo con la invención es una composición de caucho formada mezclando un polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular que tiene al menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático de menos del 5% en masa y un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de 2.000 a 50.000 y una carga (C) en un componente de caucho (A) compuesto por al menos uno de caucho natural y cauchos sintéticos basados en dieno, que tiene un peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 150.000, caracterizado porque las burbujas están contenidas en una matriz de caucho de la composición
20 de caucho.

25 La tercera composición de caucho de acuerdo con la invención contiene burbujas en su matriz de caucho, de manera que el rendimiento sobre hielo y el rendimiento en húmedo son altos por el efecto de la deshidratación y el efecto de borde sobre la superficie de una carretera con hielo y nieve. Además, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, que tiene al menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático de menos del 5% en masa y un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de 2.000 a 50.000, se aplica a la tercera composición de caucho de acuerdo con la invención, con lo que la dispersabilidad de la carga se mejora, mejorando las características de fractura y, adicionalmente, el rendimiento de agarre sobre hielo y nieve (rendimiento sobre hielo) puede mejorarse en gran medida, puesto que el módulo elástico de almacenamiento (G') a
30 -20 °C se disminuye. Además, puede confirmarse a partir de los resultados de medición de la dispersión de temperatura de un módulo elástico de almacenamiento (G'), que el efecto de reducir el módulo elástico de almacenamiento (G') en una región de baja temperatura, que afecta al rendimiento en húmedo o el rendimiento sobre hielo, se hace notable en comparación con una región de temperatura de aproximadamente 50 °C, ejercida sobre la manipulación durante la conducción normal, excepto para la conducción sobre hielo y nieve. También, la composición de caucho formada mezclando el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en un componente de caucho especificado (A), tiene un alto rendimiento en húmedo, debido al efecto inherente al polímero líquido. Por lo tanto, usando la composición de caucho de acuerdo con la invención en al menos una región de contacto con el suelo de una porción de banda de rodadura de un neumático, puede mejorarse en gran medida tanto el rendimiento sobre hielo como el rendimiento en húmedo.

40 La cuarta composición de caucho de acuerdo con la invención es una composición de caucho formada mezclando un polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, que tiene al menos un grupo funcional, un contenido de compuesto de vinilo aromático de menos del 5% en masa y un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 50.000 pero menor de 150.000, y una carga (C) en un componente de caucho (A), compuesto por al menos uno de caucho natural y cauchos sintéticos basados en dieno, que tienen un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por una modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 150.000, caracterizado porque las burbujas están contenidas en una matriz de caucho de la composición de caucho.

50 La cuarta composición de caucho de acuerdo con la invención contiene burbujas en su matriz de caucho, de manera que el rendimiento sobre hielo y el rendimiento en húmedo son altos debido al efecto de deshidratación y el efecto de borde sobre la superficie de una carretera con hielo y nieve. También, en la cuarta composición de caucho de acuerdo con la invención se usa el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular que tiene un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 50.000 pero menor de 150.000, en lugar de un agente de
55 reblandecimiento, tal como un aceite aromático o similar, de manera que el módulo elástico de almacenamiento (G') a una alta temperatura y una resistencia de fractura puede mejorarse porque el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular tiene un cierto peso molecular diferente de el del agente de reblandecimiento común. Por otro lado, puesto que el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular tiene dobles enlaces carbono-carbono en su molécula, tiene una alta afinidad con una carga, tal como negro de humo o similares, y la dispersabilidad de la carga se mejora. Para este fin, la cuarta composición de caucho de acuerdo con la invención puede suprimir la elevación de módulo elástico de almacenamiento (G') a una baja temperatura, para mantener en gran medida el rendimiento sobre hielo. Además, puesto que la composición de caucho tiene una baja tan δ a una

alta temperatura, cuando la composición de caucho se usa en al menos una reacción de contacto con el suelo de una porción de banda de rodadura de neumático, el neumático tiene una baja resistencia a rodadura y un excelente consumo de combustible.

5 El componente de caucho (A) usado en la primera a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención es un componente de caucho de alto peso molecular, que se requiere que tenga un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 150.000, preferentemente de 200.000 a 2.000.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del componente de caucho (A) está dentro del intervalo anterior, si está combinado con el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, la disminución de la viscosidad Mooney y el deterioro de las características de fractura y resistencia a desgaste puede suprimirse para obtener la capacidad de procesamiento excelente. También, el componente de caucho (A), es preferible que comprenda al menos uno
10 seleccionado entre el grupo que consiste en un copolímero (D) de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado, un polímero (E) de compuesto de dieno conjugado y caucho natural.

15 El componente de caucho (A) usado en la primera composición de caucho de acuerdo con la invención no está particularmente limitado, y puede seleccionarse entre el grupo de los componentes de caucho de alto peso molecular, incluyendo caucho natural, y un copolímero (D) de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado y un polímero (E) de compuesto de dieno conjugado, que son cauchos sintéticos basados en dieno. Como el componente de caucho (A) puede usarse cualquiera de los cauchos modificados y no modificados. El caucho natural y caucho de isopreno (IR) no están particularmente limitados, y pueden usarse todos los cauchos naturales disponibles en el mercado y cauchos de isopreno. También, el copolímero (D) de compuesto vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado es particularmente preferible que sea un copolímero de estireno-butadieno. En este momento, como el compuesto de dieno conjugado se mencionan, por ejemplo, 1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, isopreno y 1,3-hexadieno. Entre ellos, el 1,3-butadieno es particularmente preferible. Por otro lado, como el compuesto de vinilo aromático usado en la copolimerización con el compuesto de dieno conjugado se mencionan, por ejemplo, estireno, α -metilestireno, 1-vinilnaftaleno, 3-viniltolueno, etilvinilbenceno, divinilbenceno, 4-ciclohexilestireno y 2,2,6-tolilestireno. Entre ellos, el estireno es preferible. El polímero (E) de compuesto de dieno conjugado incluye un homopolímero del compuesto de dieno conjugado, un copolímero de los compuestos de dieno conjugados y similares, y es preferible que sea polibutadieno como un homopolímero del compuesto de dieno conjugado. El caucho natural, el componente (D) y el componente (E) pueden usarse en solitario o en una
20 combinación de dos o más.
25
30

En la primera composición de caucho de acuerdo con la invención, el polímero basado en dieno conjugado utilizable en el componente de caucho (A) (incluyendo el copolímero (D) de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado y el polímero (E) de compuesto de dieno conjugado) pueden producirse por diversos procedimientos, tales como polimerización en emulsión, polimerización en solución y similares. Como un sistema de polimerización puede usarse cualquiera de un sistema de polimerización discontinuo y un sistema de polimerización continuo. Un procedimiento de producción preferible incluye lo siguiente. Es decir, se obtiene polimerizando un monómero o monómeros, incluyendo un compuesto de dieno conjugado, en un disolvente inerte, preferentemente un disolvente de hidrocarburo, en presencia de un iniciador, tal como metal orgánico o similar, preferentemente un compuesto de organolitio o un compuesto de amida de litio. El disolvente de hidrocarburo no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, *n*-pentano, *n*-hexano, *n*-heptano, ciclohexano, benceno y tolueno. Entre ellos, ciclohexano y *n*-hexano son preferibles. Estos disolventes de hidrocarburo pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más. El compuesto de organolitio usado como el iniciador es preferible que sea un compuesto de hidrocarburo de litio o un compuesto de amida de litio que tiene al menos un átomo de litio unido y un número de carbono de 2 a 20. Por ejemplo, como el compuesto de hidrocarburo de litio se menciona *n*-butillitio, *sec*-butillitio, etil litio, *n*-propil litio, *terc*-octil litio, fenil litio y similares, y el *N*-butillitio es preferible. Estos iniciadores de compuesto de organolitio pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.
35
40
45

Adicionalmente, el polímero basado en dieno conjugado como los componentes (D) y (E) usados en la primera composición de caucho de acuerdo con la invención, es preferible que tenga al menos un grupo funcional, es más preferible un polímero modificado que tenga un grupo funcional que contiene estaño o un grupo funcional que contiene silicio en su molécula o extremo, o un polímero modificado que tenga un grupo funcional que contiene nitrógeno. Es preferible que estos polímeros modificados supriman la disminución del módulo elástico debido al aumento de temperatura, pero también pueden suprimir la acumulación de calor en una composición de caucho combinada con negro de humo en caso de introducir un átomo de estaño o un átomo de nitrógeno, o en una composición de caucho combinada con una carga inorgánica de refuerzo, tal como sílice o similares en el caso de introducir un átomo de silicio. Además, en el componente (D) o (E), el contenido del polímero que tiene al menos un grupo funcional de un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene nitrógeno y un grupo funcional que contiene silicio en su molécula o extremo es preferentemente no menor del 50% en masa, más preferentemente no menor del 80% en masa.
50
55

También, es particularmente preferible que los componentes (D) y (E) tengan una estructura ramificada. La estructura ramificada puede introducirse usando un iniciador que tenga una funcionalidad de no menos de tres, un agente de modificación que tenga una funcionalidad de no menos de tres, un monómero que tenga un grupo activo de polimerización de no menos de dos. Es preferible usar el agente modificado que tenga una funcionalidad de no
60

menos de tres. El polímero modificado anteriormente se produce mediante un procedimiento bien conocido. Típicamente, se obtiene iniciando la polimerización con un iniciador de organolitio, y añadiendo después diversos agentes de modificación en una solución de polímero que tiene un extremo activo de litio (véanse los documentos JP-B-H06-89183, JP-A-H11-29659 y similares). Es preferible cargar el agente de modificación después de completarse la polimerización. Un agente de acoplamiento es un haluro, tal como haluro de estaño, haluro de silicio o similares. Un halógeno en el agente de acoplamiento generalmente es flúor, cloro, bromo o yodo. Entre ellos, se prefiere cloro. También, el átomo de estaño o silicio del Grupo VIa es preferible, y el estaño es particularmente preferible. Por ejemplo, un átomo de estaño puede introducirse con un compuesto de estaño, tal como tetracloruro de estaño, tributilestaño, dicloruro de dioctilestaño, dicloruro de dibutilestaño o cloruro de trifenilestaño.

El átomo de nitrógeno puede introducirse con un compuesto de isocianato, tal como diisocianato de 2,4-tolileno, diisocianato de difenilmetano, MDI (incluyendo uno disponible en el mercado conocido habitualmente como MDI bruto, que es una mezcla de análogos que tienen diferente número de núcleo) o similares; un compuesto de tioisocianato; un compuesto de aminobenzofenona, tal como 4,4'-bis(dietilamino)-benzofenona, 4-(dimetilamino)benzofenona o similares; un derivado de urea, tal como 1,3-dimetil-2-imidazolidinona, 1,3-dietil-2-imidazolidinona, 1,3-dimetil-3,4,5,6-tetrahidropirimidina o similares; u otro compuesto que contiene nitrógeno, por ejemplo, un compuesto de cetimina o aldimina que tiene un enlace C=N-C, tal como 4-dimetilaminobencilidenanilina o similares, un compuesto de amida cíclica, tal como *N*-metilpirrolidona. También, puede introducirse mediante una reacción con un compuesto de vinilo polimerizable o un compuesto de dieno conjugado que tiene un grupo que contiene nitrógeno, tal como 2-vinilpiridina, 4-(*N,N*-dimetilamino)metilestireno o similares. Adicionalmente, cuando un compuesto de amida de litio se usa como iniciador de polimerización, puede obtenerse un copolímero que tiene un grupo funcional que contiene nitrógeno en un extremo de inicio de polimerización y un sitio activo para polimerización en el otro extremo, de manera que el componente de caucho (A) que tiene un grupo funcional puede producirse haciendo reaccionar el copolímero con un terminador de modificación sin modificación. Como el compuesto de amida de litio se mencionan hexametilenimida de litio, pirrolidida de litio, piperidida litio, heptametilenimida de litio, dodecametilenimida de litio, dimetilamida de litio, dietilamida de litio, dipropilamida de litio, dibutilamida de litio, dihexilamida de litio, diheptilamida de litio, dioctilamida de litio, di-2-etilhexilamida de litio, didecilamida 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 fenetil amida de litio, *N*-litio morfolina, *N*-metil homopiperazina, *N*-etil homopiperazina y *N*-butil homopiperazina. Entre ellas, los compuestos de amida de litio cíclica, tales como hexametilenimida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametilenimida de litio, dodecametilenimida de litio y similares son preferibles, y la hexametilenimida de litio y pirrolidida de litio son particularmente preferibles. En una realización preferible, el compuesto de amida de litio se ha producido previamente en presencia de un componente solubilizado (SOL) como se desvela en una patente (indicado como patente SOL) o en ausencia del componente solubilizado, como se desvela en una patente (indicado como patente que limita una estructura de amina sin SOL), y puede usarse entonces como un iniciador de polimerización. Además, el compuesto de amida de litio puede producirse en un sistema de polimerización (*in situ*) sin un ajuste preliminar para usar como un iniciador de polimerización, como se ha desvelado en una patente (indicado como patente InSitu).

El átomo de silicio puede introducirse en cualquiera de los procedimientos bien conocidos en los que puede introducirse el grupo alcoxililo o grupo silanol, pero es preferible un procedimiento en el que cuando un compuesto de hidrocarbiloxi silano especificado (que contiene un grupo alcoxililo C1-C20 y/o grupo alloxililo, y posiblemente un grupo hidrocarbiloxi C1-C20 adicionalmente unido a un grupo funcional, tal como un grupo epoxi, grupo amino, grupo cetimina, grupo amida, grupo éster de ácido carboxílico, grupo éster de ácido carbónico, grupo isocianato, grupo tioisocianato, grupo nitrilo o similares en la misma molécula) se usa como un terminador de modificación y se hace reaccionar con un extremo activo a la polimerización. El compuesto de hidrocarbiloxi silano incluye un compuesto formado condensando parcialmente los grupos hidrocarbiloxi. El compuesto de hidrocarbiloxi silano incluye en concreto, por ejemplo, un compuesto formado por enlace de dos a cuatro grupos hidrocarbiloxi C1-C20 a un átomo de silicio, tal como tetraetoxisilano, metiltrifloxosilano o similares, como un ejemplo que no contiene otro grupo funcional excepto el grupo hidrocarburo. Como un compuesto de alcoxilano que contiene un grupo epoxi se mencionan, en concreto, 2-glicidoxietil trimetoxisilano, 2-glicidoxietil trietoxisilano, (2-glicidoxietil) metil dimetoxisilano, (2-glicidoxietil)metil dietoxisilano, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil trietoxisilano, (3-glicidoxipropil)metil dimetoxisilano, (2-glicidoxipropil)metil dietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil (metil) dietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil (metil) dimetoxisilano y similares.

Como un compuesto de alcoxilano que contiene un grupo amino se mencionan un compuesto de hidrocarbiloxi silano que contiene un grupo amino disustituido, tal como 3-(*N,N*-dimetilamino)propil (trietoxi) silano, 3-(*N,N*-dimetilamino)propil (trimetoxi) silano, 3-(*N,N*-dietilamino)propil (trietoxi) silano, 3-(*N,N*-dietilamino)propil (trimetoxi) silano, 2-(*N,N*-dimetilamino)etil (trietoxi) silano, 2-(*N,N*-dimetilamino)etil (trimetoxi)silano, 3-(*N,N*-dimetilamino)propil (dietoxi)metilsilano, 3-(*N,N*-dibutilamino)propil (trietoxi) silano o similares; y un compuesto de hidrocarbiloxisilano que contiene un grupo amino cíclico, tal como 3-(1-hexametilenoimino)propil (trietoxi) silano, 3-(1-hexametilenoimino)propil (trimetoxi) silano, 3-(1-hexametilenoimino)propil (dietoxi) metilsilano, (1-hexametilenoimino)metil (trimetoxi) silano, (1-hexametilenoimino)metil (trietoxi) silano, 2-(1-hexametilenoimino)etil (trietoxi) silano, 2-(1-hexametilenoimino)etil (trimetoxi)silano, 3-(1-pirrolidinil)propil (trietoxi) silano, 3-(1-pirrolidinil)propil (trimetoxi) silano, 3-(1-heptametilenimino)propil (trietoxi) silano, 3-(1-dodecametilenoimino)propil (trietoxi) silano, 3-(1-

hexametilenoimino)propil (dietoxi) metilsilano, 3-(1-hexametilenoimino)propil (dietoxi) etilsilano, 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 1-[3-((dietoxi)metilsilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol o 3-[10-(trietoxisilil)decil]-4-oxazolina.

5 Como un alcoxisilano que contiene un grupo imino se mencionan *N*-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, *N*-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trimetoxisilil)-1-propanamina, *N*-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(dietoxi(metil)silil)-1-propanamina, *N*-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(dimetoxi(metil)silil)-1-propanamina, *N*-(1-metil-etiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, *N*-etiliden-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, *N*-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, *N*-(4-*N,N*-dimetilaminobenciliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, *N*-(ciclohexiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina.

10 Por ejemplo, como se ha desvelado anteriormente, el polímero modificado puede obtenerse por polimerización con un iniciador de amida de litio obtenido a partir de un compuesto de amina secundaria acíclica, tal como dietilamina o similares, o un compuesto de amina secundaria cíclica, tal como hexametenimina o similares, y un compuesto de organolitio, o añadiendo adicionalmente el agente de modificación en una solución de un polímero que tenga un extremo activo de litio obtenido por polimerización. También es preferible que el polímero modificado que tiene el grupo funcional introducido en su cadena molecular pueda suprimir la disminución del módulo elástico debido al aumento de temperatura, pero también mejorar el estado de dispersión de la carga en la composición de caucho combinada con el negro de humo u una carga inorgánica de refuerzo, tal como sílice, para mejorar eficazmente la baja acumulación de calor. Particularmente, los que tienen la estructura ramificada obtenida usando un agente de modificación multifuncional son preferibles. Adicionalmente, el polímero modificado, en el que un átomo de estaño o un grupo organofuncional, tal como un grupo epoxi, grupo amino, grupo cetimina, grupo amida, grupo isocianato, grupo tioisocianato, grupo nitrilo o similares se introduce con el grupo alcoxisililo se aplica eficazmente, particularmente cuando el negro de humo se usa junto con la carga inorgánica, tal como sílice o similar como la carga de refuerzo.

25 El componente de caucho (A) usado en la segunda a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención comprende al menos uno de caucho natural (NR) y cauchos sintéticos basados en dieno. Como el componente de caucho (A) puede usarse cualquiera de cauchos modificados o no modificados. El caucho basado en dieno sintético es preferible que se sintetice por polimerización en emulsión o polimerización en solución. Como el caucho basado en dieno sintético se mencionan, en concreto, caucho de poliisopreno (IR), caucho de copolímero estireno-butadieno (SBR), caucho de polibutadieno (BR), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de cloropreno (CR), caucho de isobutileno isopreno (IIR), caucho de butilo halogenado y caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR). El caucho natural, caucho de poliisopreno, caucho de copolímero de estireno-butadieno, caucho de polibutadieno y caucho de isobutileno isopreno son preferibles como el componente de caucho (A). Estos componentes de caucho (A) pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

35 La composición de caucho de acuerdo con la invención es preferible que comprenda de 1 a 60 partes en masa, más preferentemente de 3 a 50 partes en masa del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular combinada es menor de 1 parte en masa, el rendimiento sobre hielo y el rendimiento en húmedo del neumático puede que no se mejore suficientemente, mientras que cuando supera las 60 partes en masa, las características de fractura y resistencia a desgaste del caucho vulcanizado se deterioran. En la primera composición de caucho de acuerdo con la invención, el rendimiento en húmedo se mantiene sin afectar a la capacidad de procesamiento, y la baja resistencia a rodadura y rendimiento en seco pueden mejorarse reemplazando una parte de un agente de reblandecimiento con el polímero basado en dieno conjugado de bajo peso molecular, y limitando la cantidad de polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular combinado al intervalo anterior.

45 El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en la primera composición de caucho de acuerdo con la invención se requiere que tenga un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel (GPC), y convertido en poliestireno, de no menos de 2.000 pero menor de 150.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular está dentro del intervalo anterior, puede obtenerse una composición de caucho que mantiene el rendimiento de agarre en húmedo, sin afectar a la capacidad de procesamiento, equilibrando en gran medida el módulo elástico de almacenamiento a esa alta temperatura y la baja resistencia a rodadura. Además, desde un punto de vista de mejorar el rendimiento de agarre sobre un amplio intervalo de temperatura, desde una baja temperatura hasta una alta temperatura, además de los diversos rendimientos, es preferible que esté dentro de un intervalo de no menos de 20.000 pero menor de 150.000, más preferentemente dentro de un intervalo de 50.000 a 120.000, aún preferentemente dentro de un intervalo de 50.000 a 100.000.

55 Puesto que el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en la primera composición de caucho de acuerdo con la invención tiene al menos un grupo funcional y un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel (GPC), y convertido en poliestireno, de no menos de 2.000 pero menor de 150.000, la baja resistencia a rodadura, resistencia a desgaste y rendimientos de agarre se mejoran conjuntamente. En particular, cuando el peso molecular promedio en peso del componente (B) está dentro de un intervalo de 2.000 a 50.000, preferentemente dentro de un intervalo de 2.000 a 30.000, la flexibilidad a esa baja temperatura y el rendimiento en húmedo pueden mantenerse en gran medida. También,

cuando el peso molecular promedio en peso del componente (B) está dentro de un intervalo de no menos de 50.000, pero menor de 150.000, preferentemente dentro de un intervalo de 50.000 a 120.000, el módulo elástico de almacenamiento a la alta temperatura y la baja resistencia de rodadura se mejoran particularmente. Por lo tanto, en el caso de enfatizar cualquier rendimiento entre rendimiento en húmedo, rendimiento en seco y rendimiento intermedio del mismo como el rendimiento del neumático, el intervalo del peso molecular promedio en peso del componente (B) puede seleccionarse dependiendo del rendimiento enfatizado.

El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en la primera composición de caucho de acuerdo con la invención se requiere que tenga un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel (GPC), y convertido en poliestireno, de no menos de 2.000 pero menor de 150.000. Cuando el peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel (GPC), y convertido en poliestireno, está dentro de un intervalo de 2.000 a 50.000, preferentemente de 2.000 a 30.000, la flexibilidad a la baja temperatura y el rendimiento en húmedo puede mantenerse en gran medida, mientras que el peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación y convertido en poliestireno del componente (B) está dentro de un intervalo de no menos de 50.000 pero menor de 150.000, preferentemente de 50.000 a 120.000, el módulo elástico de almacenamiento a la alta temperatura y baja resistencia de rodadura se mejoran particularmente. Por lo tanto, en el caso de enfatizar cualquier rendimiento entre rendimiento en húmedo, rendimiento en seco y rendimiento intermedio del mismo como el rendimiento del neumático, el intervalo del peso molecular promedio en peso del componente (B) puede seleccionarse dependiendo del rendimiento enfatizado.

El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en la tercera composición de caucho de acuerdo con la invención se requiere que tenga un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel (GPC), y convertirlo en poliestireno, de 2.000 a 50.000, preferentemente de 2.000 a 30.000, más preferentemente de 2.000 a 20.000. Cuando la composición de caucho combinada con el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, que tiene el intervalo especificado de peso molecular promedio en peso, convertido en poliestireno, se usa en al menos una región de contacto con el suelo de una porción de banda de rodadura de un neumático, el rendimiento en húmedo puede mejorarse. Cuando el peso molecular promedio en peso se mide sin terminación por modificación, y convertido en poliestireno, del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es menor de 2.000, la resistencia a fractura se deteriora, mientras que cuando supera los 50.000, la capacidad de procesamiento de la composición de caucho se deteriora. Adicionalmente, cuando el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es un polímero modificado con el agente de modificación, el peso molecular promedio en peso después de la modificación como se mide por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, es preferible que sea de aproximadamente 2.000 a 300.000.

El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en la cuarta composición de caucho de acuerdo con la invención se requiere que tenga un peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel (GPC), y convertido en poliestireno, de no menos de 50.000 pero menor de 150.000, preferentemente de 50.000 a 120.000. Cuando la composición de caucho combinado con el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, que tiene en el intervalo especificado de peso molecular promedio en peso, convertido en poliestireno, se usa en al menos una región de contacto con el suelo de una porción de banda de rodadura de un neumático, el módulo elástico de almacenamiento (G') a la alta temperatura y resistencia a fractura pueden mejorarse. Cuando el peso molecular promedio en peso, convertido en poliestireno, es menor de 50.000, el módulo elástico de almacenamiento (G') de la composición de caucho a la alta temperatura disminuye, pero también la $\tan \delta$ tiende a subir, mientras que cuando no es menor de 150.000 la capacidad de trabajado de la composición de caucho se deteriora.

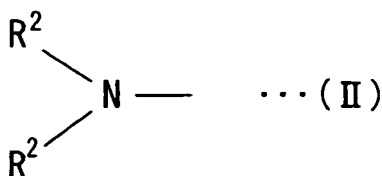
El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en la composición de caucho de acuerdo con la invención tiene al menos un grupo funcional en su molécula. En este momento, el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es preferible que tenga un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene silicio, un grupo funcional que contiene nitrógeno, o similares, introducidos por modificación con un agente de modificación, tal como un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene silicio, un compuesto que contiene nitrógeno, o similares. Como el grupo funcional introducido en el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es preferible un grupo funcional que tenga una afinidad por una carga, tal como negro de humo, sílice o similares. El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular tiene una mayor afinidad por la carga debido a la presencia de dicho grupo funcional, en comparación con el caso que no tiene el grupo funcional. De esta manera, la dispersabilidad de la carga puede mejorarse, mejorando en gran medida el rendimiento sobre hielo, pero también la $\tan \delta$ a la alta temperatura puede reducirse, suprimiendo la acumulación de calor de la propia composición de caucho. Además, el módulo elástico de almacenamiento (G') a -20°C puede reducirse combinando el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, que tiene al menos un grupo funcional en su molécula, en la composición de caucho.

El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular no está particularmente limitado y se produce, por ejemplo, por copolimerización de un compuesto de vinilo aromático y un compuesto de dieno conjugado, como un monómero, o mediante la homopolimerización de un compuesto de dieno conjugado, como un monómero. En particular, el polímero (B) puede producirse (1) por un procedimiento en el que el monómero o monómeros están

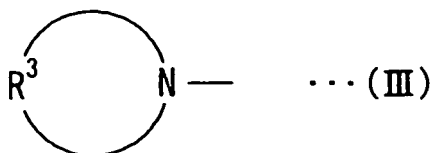
- (co)polimerizados con un iniciador de polimerización, para producir un (co)polímero que tenga un sitio reactivo para la polimerización y, después, el sitio activo para la polimerización se modifica con diversos agentes de modificación, o (2) un procedimiento para (co)polimerizar el monómero o monómeros con un iniciador de polimerización que tenga un grupo funcional. Opcionalmente, estos procedimientos pueden usarse en combinación. El (co)polímero que tiene el sitio activo para polimerización puede producirse mediante una polimerización aniónica o una polimerización de coordinación. Como el compuesto de vinilo aromático se mencionan estireno, p-metilestireno, m-metilestireno, p-terc-butil estireno, α -metilestireno, clorometil estireno, y vinil tolueno. Entre ellos, es preferible el estireno. Por otro lado, como un compuesto de dieno conjugado se mencionan 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno y similares. Entre ellos, es preferible el 1,3-butadieno.
- El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es preferible que sea un homopolímero de butadieno como el homopolímero del compuesto de dieno conjugado, o un (co)polímero de estireno-butadieno como el (co)polímero de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado. Cuando el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es el homopolímero de butadieno, puesto que la temperatura de transición vítrea (T_g) es baja, la flexibilidad a una baja temperatura es excelente, y el rendimiento sobre hielo es alto.
- Cuando el polímero de bajo peso molecular basado en butadieno se usa como una parte del agente de reblandecimiento, tal como un aceite aromático o similares, y se combina en la composición de acuerdo con la invención, es posible reducir el módulo elástico de almacenamiento (G') en la región de baja temperatura y aumentar el módulo elástico de almacenamiento (G') en la región de alta temperatura, y reducir la $\tan \delta$ en la región de alta temperatura en conexión con la baja resistencia a rodadura, sin elevar la viscosidad Mooney y, adicionalmente, las características de fractura se mejoran para mejorar la resistencia a desgaste.
- El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular se requiere que tenga un contenido de compuesto de vinilo aromático de menos del 5% en masa. Cuando el contenido del compuesto de vinilo aromático es menor del 5% en masa, el módulo elástico de almacenamiento (G') a una baja temperatura puede retenerse a un bajo nivel. Adicionalmente, un polímero que tiene una baja temperatura de transición vítrea (T_g) puede mejorar la resistencia a desgaste.
- El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es preferible que tenga un contenido de enlace de vinilo en una porción de compuesto de dieno conjugado del 0 al 80% en masa, más preferentemente del 5 al 80% en masa. Cuando el contenido de enlace de vinilo en la porción de compuesto de dieno conjugado supera el 80% en masa, el módulo elástico de bajo peso molecular se requiere que tenga un contenido de compuesto de vinilo aromático de menos del 5% en masa. Cuando el contenido del compuesto de vinilo aromático es menor del 5% en masa, el módulo elástico (particularmente el módulo elástico de almacenamiento (G')) a la baja temperatura se aumenta en gran medida, deteriorando el rendimiento en húmedo.
- En el caso de producir un (co)polímero que tenga el sitio de polimerización activo por de polimerización aniónica, como el iniciador de polimerización se usa preferentemente un compuesto de metal alcalino o un compuesto de amida de metal alcalino y, más preferentemente, un compuesto de litio. Como el compuesto de litio se menciona un hidrocarbilo de litio, un compuesto de amida de litio y similares. Cuando el hidrocarbilo de litio se usa como el iniciador de polimerización, se obtiene un (co)polímero que tiene un grupo hidrocarbilo en un extremo de inicio de polimerización y un sitio activo para polimerización en el otro extremo. Por otro lado, cuando el compuesto de amida de litio se usa como el iniciador de polimerización, se obtiene un (co)polímero que tiene un grupo funcional que contiene nitrógeno en un extremo de inicio de polimerización y un sitio activo para polimerización en el otro extremo, que puede usarse como el polímero (B) en la invención, incluso sin modificarlo con el agente de modificación. Además, la cantidad de compuesto de metal alcalino o de compuesto de amida de metal alcalino usado como el iniciador de polimerización está preferentemente dentro de un intervalo de 0,2 a 100 mmol por 100 g del monómero.
- Como el hidrocarbilo de litio se mencionan etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butillitio, *sec*-butillitio, *terc*-octil litio, *n*-decil litio, fenil litio, 2-naftil litio, 2-butil-fenil litio, 4-fenil-butillitio, ciclohexil litio, ciclopentil litio, un producto de reacción de diisopropenilbenceno y butillitio y similares. Entre ellos, alquilo litios tales como etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butillitio, *sec*-butillitio, *terc*-octil litio, *n*-decil litio y similares son preferibles y n-butillitio es particularmente preferible.
- Por otro lado, como el compuesto de amida de litio se mencionan hexametenimida de litio, pirrolida de litio, piperidina de litio, heptametenimida de litio, dodecametenimida 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 piperacida de litio, etil propil amida de litio, etil butil amida de litio, metil butil amida de litio, etil bencil amida de litio, metil fenetil amida de litio, *N*-litio morfolina, *N*-metil homopiperacina, *N*-etil homopiperacina, *N*-butil homopiperacina y similares. Entre ellos, los compuestos de amida de litio cíclica, tales como hexametenimida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametenimida de litio, dodecametenimida de litio y similares son preferibles, y hexametenimida de litio y pirrolidida de litio son particularmente preferibles. En una realización preferible, el compuesto de amida de litio se ha producido previamente en presencia de un componente solubilizado (SOL) como se desvela en una patente (indicado como patente SOL) o en ausencia del componente solubilizado, como se desvela en una patente (indicado como patente que limita una estructura de amina sin SOL) y, después, puede usarse como el iniciador de polimerización. Además, el compuesto de amida de litio puede producirse en un sistema de polimerización (in situ) sin ajuste preliminar, para

su uso como el iniciador de polimerización, como se desvela en una patente (indicado como patente in situ).

El polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular con al menos un grupo funcional que contiene nitrógeno, seleccionado entre el grupo que consiste en el grupo amino sustituido, representado por la fórmula (II), y el grupo amino cíclico representado por la fórmula (III) introducido, puede obtenerse usando un compuesto de amida de litio representado por el grupo amino sustituido representado por la siguiente fórmula (II):



[en la que R^2 es, independientemente, un grupo alquilo que tiene un número de carbono de 1 a 12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo] o el grupo aminocíclico representado por la siguiente fórmula (III):



10 [en la que R^3 es un grupo alquileno que tiene 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido (en el que el sustituyente es un grupo hidrocarburo C1-C16), un grupo oxialquileno o un grupo *N*-alquilamino-alquileno] y puede haber o no una reticulación entre los átomos de carbono en los grupos alquileno] como el compuesto de amida de litio. En otro ejemplo, el grupo funcional que contiene nitrógeno puede introducirse usando un compuesto de urea, tal como DMI, NMP o similares; un compuesto de cetona sustituido con un grupo de dialquilamino, tal como DEAB, un compuesto de aldehído sustituido con un grupo dialquilamino, tal como dietilaminobenzaldehído; un compuesto que tiene un doble enlace C=N, tal como un compuesto de base de Schiff o similares; un compuesto que contiene un grupo isocianato, un compuesto que contiene un grupo tioisocianato o similares. Es más preferible que sea un grupo funcional obtenido haciendo reaccionar un terminador de modificación seleccionado entre un compuesto de hidrocarbiloxi silano, que tiene un sustituyente que contiene nitrógeno, con un polímero que tiene un extremo activo para polimerización (polímero vivo). Además, puede introducirse haciéndolo reaccionar con un compuesto de vinilo polimerizable o un compuesto de dieno conjugado que tiene un grupo funcional que contiene nitrógeno, tal como 2-vinilpiridina, o 4-(*N,N*-dimetilamino)metilestireno.

En la fórmula (II), R^2 es un grupo alquilo que tiene un número de carbono de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo y, en concreto, y preferentemente incluye un grupo metilo, grupo etilo, grupo butilo, grupo octilo, grupo ciclohexilo, grupo 3-fenil-1-propilo, grupo isobutilo y similares. Además, los R^2 pueden ser iguales o diferentes.

En la fórmula (III), R^3 es un grupo alquileno que tiene 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo *N*-alquilamino-alquileno. Puede haber o no una reticulación entre los átomos de carbono. En este momento, el grupo alquileno sustituido incluye grupos alquileno monosustituidos a octasustituidos y, como un sustituyente, se menciona un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene un número de carbono de 1-12, un grupo cicloalquilo, un grupo bicicloalquilo, un grupo arilo y un grupo aralquilo. Como R^3 son preferibles, concretamente, grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo hexametileno, grupo oxidietileno, grupo *N*-alquilazadietileno, tal como un grupo *N*-metilazadietileno o un grupo *N*-butilazadietileno, grupo dodecametileno y grupo hexadecametileno.

El compuesto de amida de litio puede prepararse previamente a partir de una amina secundaria y el compuesto de litio y aplicarse a la reacción de polimerización o puede producirse en el sistema de polimerización. Como la amina secundaria se mencionan dimetil amina, dietil amina, dibutil amina, dioctil amina, diciclohexil amina, diisobutil amina y similares, así como aminas cíclicas tales como pirrolidina, piperidina, azacicloheptano (es decir, hexametilen imina), *N*-metil homopiperacina, *N*-butil homopiperacina, morfolina, dodecametilen 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-3-azabicyclo[5.4.0]undecano, 1-butil-6-azabicyclo[3.2.1]octano, 8-etil-3-azabicyclo[3.2.1]octano, 1-propil-3-azabicyclo[3.2.2]nonano, 3-(*t*-butil)-7-azabicyclo[4.3.0]nonano, y 1,5,5-trimetil-3-azabicyclo[4.4.0]decano. Por otro lado, el compuesto de litio puede usarse el hidrocarbilo de litio mencionado anteriormente.

El procedimiento para producir el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular con el iniciador de polimerización anterior no está particularmente limitado. Por ejemplo, el polímero (B) puede producirse polimerizando el monómero o monómeros en un disolvente de hidrocarburo inactivo a la reacción de polimerización.

Como el disolvente de hidrocarburo inactivo 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 y etilbenceno. Pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

5 La polimerización aniónica puede realizarse en presencia de un elemento de distribución aleatoria. El elemento de distribución aleatoria puede controlar la microestructura de la porción de compuesto de dieno conjugado en el copolímero, más concretamente tiene una acción de controlar el contenido de enlace de vinilo de la porción de compuesto de dieno conjugado en el copolímero, distribuyendo aleatoriamente la unidad de compuesto de dieno conjugado y la unidad de compuesto de vinilo aromático en el copolímero. Como el elemento de distribución
10 aleatoria se mencionan dimetoxi-benceno, 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 potásico, t-butóxido potásico y t-amilato sódico.

15 La cantidad de elemento de distribución aleatoria usada está preferentemente entre un intervalo de 0,01 a 100 equivalentes molares por 1 mol del iniciador de polimerización.

La polimerización aniónica se realiza, preferentemente, mediante una polimerización en solución. La concentración del monómero en la solución de reacción de polimerización está preferentemente dentro de un intervalo del 5 al 50% en masa, más preferentemente del 10 al 30% en masa. Adicionalmente, cuando el compuesto de dieno conjugado y el compuesto de vinilo aromático se usan juntos, el contenido del compuesto de vinilo aromático en la mezcla de los
20 monómeros no es preferentemente mayor del 80% en masa, más preferentemente no mayor del 5% en masa, y puede seleccionarse apropiadamente dependiendo del contenido del compuesto de vinilo aromático del copolímero diana. También, el sistema de polimerización no está particularmente limitado, y puede ser un sistema discontinuo o un sistema continuo.

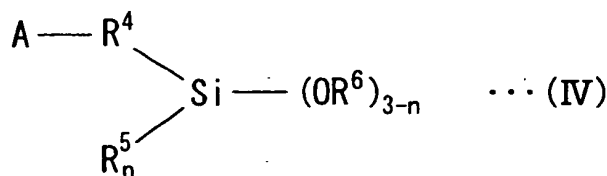
25 La temperatura de polimerización en la polimerización aniónica está preferentemente dentro de un intervalo de 0 a 150 °C, más preferentemente de 20 a 130 °C. También, la polimerización puede realizarse a una presión de generación, aunque es preferible que normalmente se realice a una presión suficiente para mantener los monómeros usados sustancialmente en una fase líquida. Cuando la reacción de polimerización se realiza a una presión mayor que la presión de generación, el sistema de reacción es preferible que se presurice con un gas inerte. Además, los materiales de partida usados en la polimerización, tales como los monómeros, iniciador de
30 polimerización, disolvente y similares, se usan preferentemente después de que las sustancias de obstrucción de la reacción, tales como agua, oxígeno, dióxido de carbono, compuesto protónico y similares, se hayan retirado previamente.

Cuando el sitio activo para polimerización del (co)polímero que tiene el sitio activo para polimerización se ha modificado con el agente de modificación, un compuesto que contiene nitrógeno, un compuesto que contiene silicio,
35 y un compuesto que contiene estaño se usan preferentemente como el agente de modificación. En este caso, un grupo funcional que contiene nitrógeno, un grupo funcional que contiene silicio o un grupo funcional que contiene estaño pueden introducirse mediante la reacción de modificación.

40 El compuesto que contiene nitrógeno utilizable como el agente de modificación es básicamente el mismo que los descritos en el terminador de modificación, utilizable en el componente de caucho (A) y, concretamente, es preferible que tengan un grupo amino sustituido o no sustituido, grupo amida, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo o grupo piridilo.

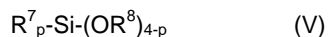
45 El compuesto que contiene nitrógeno adecuado como el agente de modificación incluye compuestos de isocianato, tales como diisocianato de difenil-metano, MDI bruto, diisocianato de trimetilhexametileno, diisocianato tolieno y similares, 4-(dimetilamino)benzofenona, 4-(dietilamino)benzofenona, 4-dimetilaminobenciliden anilina, 4-dimetilaminobenciliden butilamina, dimetilimidazolidinona y *N*-metilpirrolidona.

También, el compuesto que contiene silicio utilizable como el agente de modificación es esencialmente el mismo que los descritos en el terminador de modificación, utilizable en el componente de caucho (A). Además, un compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por la siguiente fórmula (IV):



50 [en la que A es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional seleccionado entre (tio)epoxi, (tio)isocianato, (tio)cetona, (tio)aldehído, imina, amida, triéster de ácido isocianúrico, hidrocarbiloéster de ácido (tio)carboxílico, una sal metálica de ácido (tio)carboxílico, anhídrido carboxílico, un haluro de ácido carboxílico, dihidrocarbiloéster de ácido carbónico, amina terciaria cíclica, amina terciaria acíclica, nitrilo, piridina, sulfuro y multisulfuro; R⁴ es un enlace sencillo o un grupo hidrocarburo inactivo bivalente; R⁵ y R⁶ son, independientemente,

un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbono de 1-20 o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbono de 6-18; n es un número entero de 0-2; cuando existen varios OR⁶, pueden ser iguales o diferentes; y un protón activo y sal onio no se incluyen en la molécula] y un condensado parcial del mismo, así como un compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por la siguiente fórmula (V):



[en la que R⁷ y R⁸ son, independientemente, un grupo hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbono de 1-20 o un grupo hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbono de 6-18; p es un número entero de 0-2; cuando existen varios OR⁸, pueden ser iguales o diferentes; y un protón activo y sal onio no se incluyen en la molécula] y un condensado parcial del mismo son preferibles concretamente.

Entre los grupos funcionales en A de fórmula (IV), imina incluye cetimina, aldimina y amidina, y éster del ácido (tio) carboxílico incluye un éster de un ácido carboxílico insaturado tal como acrilato, metacrilato o similares, y amina terciaria acíclica incluye amina aromática *N,N*-disustituida, tal como anilina *N,N*-disustituida y amina terciaria cíclica puede incluir (tio)éter como parte de un anillo. Como un metal en una sal metálica de ácido (tio)carboxílico puede mencionarse un metal alcalino, un metal alcalinotérreo, Al, Sn, y Zn.

Como el grupo hidrocarburo inerte y bivalente en R⁴ es preferible un grupo alquileo que tiene un número de carbono de 1-20. El grupo alquileo puede ser lineal, ramificado o cíclico, aunque la cadena lineal es particularmente preferible. Como el grupo alquileo lineal se mencionan grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo hexametileno, grupo octametileno, grupo decametileno, y grupo dodecametileno.

Como R⁵ y R⁶ se mencionan un grupo alquilo que tiene un número de carbono de 1-20, un grupo alqueno que tiene un número de carbono de 2-18, un grupo arilo que tiene un número de carbono de 6-18, un grupo aralquilo que tiene un número de carbono de 7-18. En este caso, el grupo alquilo y el grupo alqueno pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, e incluyen, 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, y grupo ciclohexenilo.

También, el grupo arilo puede tener un sustituyente en el anillo aromático tal como un grupo alquilo inferior, e incluye, por ejemplo, grupo fenilo, grupo toliolo, grupo xililo, y grupo naftilo. Adicionalmente, el grupo aralquilo puede tener un sustituyente en el anillo aromático tal como grupo alquilo inferior o similares, e incluye, por ejemplo, grupo bencilo, grupo fenetilo, y grupo naftilmetilo.

En la fórmula (IV), n es un número entero de 0-2 y, preferentemente, 0. Además, se requiere que un protón activo y una sal onio no se incluyan en la molécula.

En el compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por la fórmula (IV), como el compuesto de hidrocarbiloxi silano que contiene un grupo (tio)epoxi puede mencionarse, por ejemplo, 2-glicidoxietil trimetoxisilano, 2-glicidoxietil trietoxisilano, (2-glicidoxietil) metil dimetoxisilano, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil tri-etoxisilano, (3-glicidoxipropil) metil dimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil (metil) dimetoxisilano y los obtenidos reemplazando el grupo epoxi en estos compuestos con un grupo tioepoxi. Entre ellos, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano y 3-glicidoxipropil trietoxisilano son particularmente preferibles.

Como el compuesto de hidrocarbiloxi silano que contiene un grupo imina puede mencionarse *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 compuestos de trimetoxisililo, compuestos de metildietoxisililo, compuestos de etildietoxisililo, compuestos de metildimetoxisililo, y compuestos de etildimetoxisililo correspondientes 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 preferibles.

Como un 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-dihidroimidazol, y *N*-(3-metildietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol. Entre ellos, el *N*-(3-tri-etoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol es preferible.

Como un compuesto que contiene el grupo éster del ácido carboxílico se mencionan 3-metacrililoiloxipropil trietoxisilano, 3-metacrililoiloxipropil trimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropil metildietoxisilano, y 3-metacrililoiloxi-propil triisopropoxisilano. Entre ellos, el 3-metacrililoiloxipropil trimetoxisilano es preferible.

Como el compuesto que contiene el grupo isocianato se mencionan 3-isocianatopropil trimetoxisilano, 3-

isocianatopropil trietoxisilano, 3-isocianatopropil metildietoxisilano, y 3-isocianatopropil triisopropoxisilano. Entre ellos, el 3-isocianatopropil trietoxisilano es preferible.

5 Como el compuesto que contiene anhídrido carboxílico se mencionan anhídrido 3-trietoxisililpropil succínico, anhídrido 3-trimetoxisililpropil succínico, y anhídrido 3-metildietoxisililpropil succínico. Entre ellos, el anhídrido 3-trietoxisililpropil succínico es preferible.

10 Como el compuesto de amina terciaria cíclica que contiene el grupo de hidrocarbiloxi silano se mencionan 3-(1-hexametilenimino)propil(trietoxi) silano, 3-(1-hexametilenimino)propil(trimetoxi) silano, (1-hexametilenimino)metil(trimetoxi) silano, (1-hexametilenimino)metil(trietoxi) silano, 2-(1-hexametilenimino)etil(trimetoxi) silano, 2-(1-hexametilenimino)etil(trietoxi) silano, 3-(1-pirrolidinil)propil(trimetoxi) silano, 3-(1-pirrolidinil)propil(trietoxi) silano, 3-(1-heptametenimino)propil(trimetoxi) silano, 3-(1-dodecametenimino)propil(trimetoxi) silano, 3-(1-hexametilenimino)propil(dietoxi) metilsilano, 3-(1-hexametilenimino)propil(dietoxi) etilsilano, y 3-[10-(trietoxisilil)decil]-4-oxazolina. Entre ellos, 3-(1-hexametilenimino)propil(trimetoxi) silano y (1-hexametilenimino)metil(trimetoxi) silano son preferibles.

15 Como el compuesto de hidrocarbiloxi silano que contiene el grupo amina terciaria acíclica se mencionan 3-dimetilaminopropil(trimetoxi) silano, 3-dimetilaminopropil(trimetoxi) silano, 3-dietilaminopropil(trimetoxi) silano, 3-dietilaminopropil(trimetoxi) silano, 2-dimetilaminoetil(trimetoxi) silano, 2-dimetilaminoetil(trimetoxi) silano, 3-dimetilaminopropil(dietoxi) metilsilano, y 3-dibutilaminopropil(trimetoxi) silano. Entre ellos, 3-dietilamino-propil(trimetoxi) silano y 3-dimetilaminopropil(trimetoxi) silano son preferibles.

20 Como el otro compuesto de hidrocarbiloxi silano se mencionan 2-(trimetoxisililetil) piridina, 2-(trietoxisililetil) piridina, y 2-cianoetiltrimetoxi silano.

Los compuestos de hidrocarbiloxi silano de fórmula (IV) pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más. También, puede usarse un condensado parcial del compuesto de hidrocarbiloxi silano.

En la fórmula (V), R^7 y R^8 son iguales a lo mencionado en R^5 y R^6 de fórmula (IV), respectivamente.

25 Como el compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por la fórmula (V) 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, metiltrisopropoxi 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, el tetraetoxi silano es particularmente preferible.

30 Los compuestos de hidrocarbiloxi silano de fórmula (V) pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más. También, puede usarse un condensado parcial del compuesto de hidrocarbiloxi silano.

El compuesto que contiene estaño o el compuesto que contiene silicio utilizable como el agente de modificación es preferible que sea un agente de acoplamiento representado por la siguiente fórmula (I):



35 [en la que R^1 se selecciona, independientemente, entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbono de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbono de 3-20, un grupo arilo que tiene un número de carbono de 6-20 y un grupo aralquilo que tiene un número de carbono de 7-20; Z es estaño o silicio; X es independientemente cloro o bromo; y a es 0-3 y b es 1-4, con la condición de que $a + b = 4$]. La resistencia al flujo frío del polímero (B) puede mejorarse modificando con el agente de acoplamiento de fórmula (I). Además, el polímero (B) obtenido modificando con el agente de acoplamiento de fórmula (I) tiene al menos uno de un enlace estaño-carbono y un enlace silicio-carbono.

40 Como R^1 en la fórmula (I) se mencionan concretamente grupo metilo, grupo etilo, grupo *n*-butilo, grupo neofilo, grupo ciclohexilo, grupo *n*-octilo, grupo 2-etilhexilo y similares. También, como el agente de acoplamiento de fórmula (I) son concretamente preferibles $SnCl_4$, R^1SnCl_3 , $R^1_2SnCl_2$, R^1_3SnCl , $SiCl_4$, R^1SiCl_3 , $R^1_2SiCl_2$, R^1_3SiCl y similares, y $SnCl_4$ y $SiCl_4$ son particularmente preferibles.

50 La reacción de modificación del sitio activo para la polimerización con el agente de modificación anterior es preferible que se realice como una reacción en solución. En dicha solución puede incluirse el monómero o monómeros usados en la polimerización. También, el sistema de reacción de la reacción de modificación no está limitado particularmente y puede ser un sistema discontinuo o un sistema continuo. Adicionalmente, la temperatura de reacción de la reacción de modificación no está limitada particularmente siempre y cuando la reacción transcurra, y la temperatura de reacción en la reacción de polimerización pueda adoptarse tal cual. La cantidad del agente de modificación usado está preferentemente dentro de un intervalo de 0,25 a 3,0 mol, más preferentemente de 0,5 a 1,5 mol por 1 mol del iniciador de polimerización usado para la producción del (co)polímero.

En la invención, la solución de reacción que contiene el polímero (B) puede secarse para separar el polímero (B) y

después, el polímero (B) resultante puede combinarse en el componente de caucho (A), o la solución de reacción que contiene el (B) puede mezclarse con un cemento de caucho del componente de caucho (A), en un estado de solución, y después secarse para obtener la mezcla del componente de caucho (A) y el polímero (B).

5 Se requiere que la composición de caucho de acuerdo con la invención contenga una carga (C). En la primera a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, también es preferible que la carga (C) esté incluida en una cantidad de 20 a 100 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). En la primera a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención, cuando la cantidad de la carga (C) combinada es menor de 20 partes en masa, las características de fractura y resistencia al desgaste del caucho vulcanizado son insuficientes, mientras que cuando supera las 100 partes en masa, la capacidad de trabajado tiende a deteriorarse. También, en la composición de caucho de acuerdo con la invención, es más preferible que contenga de 30 a 90 partes en masa de la carga (C), basado en 100 partes en masa de la composición de caucho (A). Como la carga (C) son preferibles negro de humo y sílice. Además, como el negro de humo son preferibles negros de humo de las calidades FEF, SRF, HAF, ISAF y SAF, y los negros de humo de las calidades HAF, ISAF y SAF son los más preferibles. Por otro lado, como la sílice son preferibles sílice precipitada, sílice pirógena y similares, y la sílice precipitada es más preferible. Estas cargas de refuerzo pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más. Cuando la composición de caucho de acuerdo con la invención contiene sílice como la carga (C), la cantidad de sílice combinada es preferentemente no menor de 10 partes en masa, más preferentemente de 10 a 80 partes en masa basado en 100 partes en masa de la composición de caucho (A).

20 La composición de caucho de acuerdo con la invención puede contener, adicionalmente, un agente de reblandecimiento (F). Como el agente de reblandecimiento (F) se mencionan aceites de procedimiento tales como un aceite parafínico, un aceite nafténico, un aceite aromático y similares. El aceite aromático es preferible en vista de las características de fractura y resistencia al desgaste, y el aceite nafténico y el aceite parafínico son preferibles en vista de la baja acumulación de calor y características a baja temperatura. La cantidad del agente de reblandecimiento combinado no está limitada particularmente, pero una cantidad total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular y el agente de reblandecimiento (F) combinado es preferible que sea de 5 a 80 partes en masa, más preferentemente de 5 a 60 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad total del polímero (B) y el agente de reblandecimiento (F) combinados está dentro del intervalo anterior, el deterioro de las características de fractura del caucho vulcanizado puede suprimirse. Cuando la composición de caucho de acuerdo con la invención contiene el agente de reblandecimiento (F), una proporción del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular y el agente de reblandecimiento (F) es preferible que no sea menor del 20% en masa.

35 En la tercera composición de caucho de acuerdo con la invención, una capacidad de extracción de cloroformo según se extrae con cloroformo durante 48 horas después de la vulcanización es preferible que no sea menor del 60% en masa, basado en una masa total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular combinado. Por otro lado, en la cuarta composición de caucho de acuerdo con la invención, la capacidad de extracción de cloroformo según se extrae con cloroformo durante 48 horas después de la vulcanización es preferible que no sea mayor del 60% en masa, más preferentemente no mayor del 40% en masa basado en una masa total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular combinado. En este momento, la capacidad de extracción de cloroformo (% en masa) es una proporción del polímero (B) extraído a la masa total del polímero (B) combinado como se mide después de que el caucho vulcanizado obtenido vulcanizando la composición de caucho se extraiga con cloroformo durante 48 horas.

45 La segunda a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención contienen burbujas en una matriz de caucho de las mismas. En la invención, la composición de caucho que contiene burbujas en su matriz de caucho está formada, por ejemplo, añadiendo y moliendo un compuesto de caucho normal con un agente de espumación (G) y vulcanizando la composición de caucho resultante en condiciones normales para expandir el agente de espumación (G) para, de esta manera, generar gas. Una fracción de burbujas (Vs) en la composición de caucho es preferible que esté dentro de un intervalo del 5 al 35%. Cuando la fracción de burbujas es menor del 5%, el rendimiento sobre hielo se deteriora, mientras que cuando supera el 35%, las características de fractura y resistencia al desgaste tienen a deteriorarse. Es preferible que las burbujas contenidas en la segunda a cuarta composiciones de caucho de acuerdo con la invención sean burbujas expansibles, aunque pueden ser las formadas por la destrucción de partículas huecas, las formadas por la elución de partículas hidrófilas o las formadas por el goteo de materias extrañas esporádicas.

La fracción de burbujas (Vs) (%) puede calcularse mediante la siguiente ecuación (VI):

55
$$Vs = \{(p_0 - p_g) / (p_1 - p_g) - 1\} \times 100 \dots (VI)$$

[en la que p_1 es una densidad de la composición de caucho (g/cm^3), p_0 es una densidad de una porción de fase sólida en la composición de caucho (g/cm^3) y p_g es una densidad de una porción de burbuja en la composición de caucho (g/cm^3)]. Puesto que la p_g de la porción de burbuja es muy pequeña, la fracción de burbujas (Vs) (%) puede calcularse mediante la siguiente ecuación (VII):

$$V_s = (\rho_0 / \rho_1 - 1) \times 100 \dots \text{(VII)}.$$

Como el agente de espumación (G) utilizable en la composición de caucho de acuerdo con la invención se mencionan azodicarbonamida (ADCA), dinitrosopentametilentetramina (DPT), dinitrosopentaestirenotetramina, derivado de bencenosulfonil hidrazida, p,p'-oxibisbencenosulfonil hidrazida (OBSH), bicarbonato de amonio que produce dióxido de carbono, bicarbonato sódico, carbonato de amonio, compuesto nitrososulfonil azo que produce nitrógeno, N,N'-dimetil-N,N'-dinitrosoftalamida, toluenosulfonil hidrazida o un derivado de la misma, p-toluenosulfonil semicarbazida, p,p'-oxibisbencenosulfonil semicarbazida y similares. Entre estos agentes de espumación (G), azodicarbonamida (ADCA), dinitrosopentametilentetramina (DPT) y similares son preferibles en vista de la capacidad de procesamiento de fabricación. Estos agentes de espumación (G) pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más.

La forma del agente de espumación (G) no está limitada particularmente, y puede seleccionarse apropiadamente entre una forma de partículas, una forma líquida y similares para cualquier fin. La forma del agente de espumación (G) puede observarse usando, por ejemplo, un microscopio. Un tamaño de partícula medio del agente de espumación (G) en forma de partículas puede medirse usando, por ejemplo, un contador Coulter.

En la composición de caucho de acuerdo con la invención, el agente de espumación (G) está combinado preferentemente en una cantidad de 1 a 20 partes en masa, más preferentemente de 2 a 10 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).

También, el agente de espumación (G) se usa preferentemente junto con urea, estearato de cinc, bencenosulfonato de cinc, blanco de cinc o similares como un adyuvante de espumación. Estos adyuvantes de espumación pueden usarse en solitario o en una combinación de dos o más. La reacción de espumación se promueve mediante la co-utilización del adyuvante de espumación para aumentar el grado de conclusión de la reacción, con lo que el deterioro temporalmente innecesario puede suprimirse.

La composición de caucho de acuerdo con la invención puede combinarse apropiadamente con aditivos usados normalmente en la industria del caucho, tales como un antioxidante, un agente de acoplamiento de silano, un acelerador de la vulcanización, un adyuvante de la aceleración de la vulcanización, un agente de vulcanización y similares, dentro de un alcance que no dañe el objeto de la invención, además del componente de caucho (A), el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, la carga (C), el agente de reblandecimiento (F), el agente de espumación (G) y el adyuvante de espumación anteriores. Como estos aditivos pueden usarse preferentemente los que están disponibles en el mercado. La composición de caucho puede producirse combinando el componente de caucho (A) con el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, y, si fuera necesario, los diversos aditivos apropiadamente seleccionados y molienda, calentamiento y extrusión.

La composición de caucho de acuerdo con la invención es preferible como una composición de caucho para un neumático.

El neumático de acuerdo con la invención está caracterizado por usar la composición de caucho en un miembro de neumático. Como el miembro de neumático se mencionan una porción de banda de rodadura, una porción de flanco, una porción de carga de talón, una porción engomada de la capa principal, una porción de caucho de refuerzo para un neumático auto-portante, y similares. Particularmente, en el neumático de acuerdo con la invención, la composición de caucho anterior se usa preferentemente en al menos una región de contacto con el suelo de la porción de banda de rodadura. El neumático que usa la composición de caucho en al menos una región de contacto con el suelo de la porción de banda de rodadura es excelente en el bajo consumo de combustible, módulo elástico de almacenamiento (G') a una alta temperatura, resistencia a fractura, rendimiento en húmedo y rendimiento sobre hielo. El neumático de acuerdo con la invención no está limitado particularmente, siempre y cuando se use la composición de caucho anterior, y puede producirse por el procedimiento habitual. Además, como un gas con el que se llena el neumático puede usarse aire normal o aire que tiene una presión parcial de oxígeno regulada, pero también gases inertes, tales como nitrógeno, argón, y helio.

Ejemplos

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

<Ejemplo de Producción 1 del Polímero (A)>

En un recipiente de vidrio a presión de 800 ml secado y purgado con nitrógeno se carga una solución de butadieno en ciclohexano (16%) y una solución de estireno en ciclohexano (21%) para conseguir un contenido de monómero de butadieno de 40 g y un contenido de monómero de estireno de 10 g, y después se cargan 0,12 mmol de 2,2-ditetrahidrofurilpropano y se añaden 0,4 mmol adicionales de n-butil litio (*n*-BuLi), y posteriormente la reacción de polimerización se realiza en un baño de agua caliente de 50 °C durante 1,5 horas. En este caso, la conversión de polimerización es de aproximadamente el 100%. Después, 0,5 ml de una solución de 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5% en masa) se añade al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y posteriormente se seca de acuerdo con una manera habitual para obtener un polímero (A-1). El copolímero de estireno-butadieno de alto peso molecular resultante (polímero (A-1)) tiene un contenido de estireno

unido del 20% en masa, un contenido de enlace de vinilo del 58% y un peso molecular promedio en peso (Pm) sin terminación por modificación de 290.000. Estos procedimientos de medición se describen posteriormente.

<Ejemplo de Producción 2 del Polímero (A)>

5 En un recipiente de vidrio a presión de 800 ml secado y purgado con nitrógeno se carga una solución de butadieno en ciclohexano (16%) y una solución de estireno en ciclohexano (21 %) para conseguir un contenido de monómero de butadieno de 40 g y un contenido de monómero de estireno de 10 g, y posteriormente se cargan 0,12 mmol de 2,2-ditetrahidrofurilpropano y se añaden 0,4 mmol adicionales de *n*-butil litio (*n*-BuLi), y después la reacción de polimerización se realiza en un baño de agua caliente de 50 °C durante 1,5 horas. En este caso, la conversión de polimerización es aproximadamente del 100%. Después, 0,1 mmol de tetracloruro de estaño como un agente de modificación se añaden al sistema de polimerización para realizar adicionalmente la reacción de modificación a 50 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5% en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y después se seca de acuerdo con una manera habitual para obtener un polímero (A-2). El copolímero de estireno-butadieno de alto peso molecular resultante (polímero (A-2)) tiene un contenido de estireno unido del 20% en masa, un contenido de enlace de vinilo del 58% y un peso molecular promedio en peso (Pm) sin terminación por modificación de 290.000. Estos procedimientos de medición se describen posteriormente.

<Ejemplo de Producción 3 del Polímero (A)>

20 Se obtiene un polímero (A-3) de una manera similar a la del Ejemplo de Producción 2 excepto que el *n*-butil litio se cambia por hexametenimida de litio. El copolímero de estireno-butadieno de alto peso molecular resultante (polímero (A-3)) tiene un contenido de estireno unido del 20% en masa, un contenido de enlace de vinilo del 58% y un peso molecular promedio en peso (Pm) sin terminación por modificación de 290.000.

<Ejemplo de Producción 4 del Polímero (A)>

25 Se obtiene un polímero (A-4) de una manera similar a la del Ejemplo de Producción 2 excepto que se cambian los 0,1 mmol de tetracloruro de estaño por 0,4 mmol de dimetilimidazolidinona. El copolímero de estireno-butadieno de alto peso molecular resultante (polímero (A-4)) tiene un contenido de estireno unido del 20% en masa, un contenido de enlace de vinilo del 58% y un peso molecular promedio en peso (Pm) sin terminación por modificación de 290.000.

<Ejemplo de Producción 1 del Polímero (B)>

30 La producción de polibutadienos de bajo peso molecular (polímeros (B)), que tienen características físicas como las mostradas en las Tablas 2-4, se realiza de la siguiente manera (excepto porque se obtiene usando hexametenimida de litio (HMI-Li) como iniciador de la polimerización).

35 En un recipiente de vidrio a presión de 800 ml secado y purgado con nitrógeno se cargan 300 g de ciclohexano y 50 g de 1,3-butadieno y después se carga ditetrahidrofurilpropano para crear una proporción de ditetrahidrofurilpropano/*n*-butil litio de 0,03. Después se añaden adicionalmente 3,6 mmol de *n*-butil litio (*n*-BuLi), la reacción de polimerización se realiza a 50 °C durante 5 horas. En este caso, la conversión de polimerización es aproximadamente del 100%. Después, diversos agentes de modificación se añaden inmediatamente al sistema de polimerización para realizar adicionalmente la reacción de modificación a 50 °C durante 30 minutos. En este caso, un agente de modificación/*n*-BuLi (proporción molar) es tetracloruro de estaño/*n*-BuLi = 0,22 (proporción molar) en el caso de usar tetracloruro de estaño, tetraetoxi silano/*n*-BuLi = 0,9 (proporción molar) en el caso de usar tetraetoxi silano, MDI bruto/*n*-BuLi = 0,9 (proporción molar) en el caso de usar MDI bruto, y S340/*n*-BuLi = 0,9 (proporción molar). Posteriormente, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5% en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y después se seca de acuerdo con una manera habitual para obtener cada polibutadieno de bajo peso molecular modificado. Además, cuando la reacción de modificación no se realiza, se obtiene un polibutadieno de bajo peso molecular análogamente, excepto por la reacción respectiva.

<Ejemplo de Producción 2 del Polímero (B)>

50 La reacción de polimerización se realiza de una manera similar a la del Ejemplo de Producción 1 del Polímero (B) excepto que un catalizador de polimerización del Ejemplo de Producción 1 del Polímero (B) se cambia de *n*-butil litio (*n*-BuLi) a 3,6 mmol de hexametenimida de litio (HMI-Li). Una vez completada la reacción de polimerización, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5% en masa) al sistema de polimerización sin realizar la reacción de modificación para detener la reacción de polimerización y se seca adicionalmente de acuerdo con una manera habitual para obtener un polibutadieno de bajo peso molecular.

55 El peso molecular promedio en peso (Pm) y la microestructura de los polibutadienos de bajo peso molecular obtenidos mediante los Ejemplos de Producción 1-2 del Polímero (B) se miden de acuerdo con los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en las Tablas 2-4.

(1) Peso molecular promedio en peso (Pm)

El peso molecular promedio en peso (Pm) de cada polímero sin terminación por modificación según se convierte en poliestireno se mide por cromatografía de permeación en gel [GPC: HLC-8020 fabricado por TOSOH, columna: GMH-XL (dos columnas en serie) fabricado por TOSOH, detector: refractómetro diferencial (RI)] como un patrón de poliestireno monodisperso.

(2) Microestructura y contenido de estireno unido

La microestructura del polímero se determina mediante un procedimiento de infrarrojos (procedimiento de Morello) y el contenido de estireno unido del polímero se determina a partir de una proporción integral del espectro de RMN de ¹H.

Después, una composición de caucho que tiene una receta de combinación como la mostrada en la Tabla 1 se prepara usando los polímeros (A-1)-(A-4) y los polímeros (B) obtenidos mediante los Ejemplos de Producción 1-2, y se vulcaniza adicionalmente a 160 °C durante 15 minutos para obtener un caucho vulcanizado, y el módulo elástico de almacenamiento (G'), tangente de pérdida (tan δ) y capacidad de extracción de cloroformo de este caucho vulcanizado se miden de acuerdo con los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en las Tablas 2-4.

(3) Módulo elástico de almacenamiento (G')

El módulo elástico de almacenamiento (G') se mide a temperaturas de -20 °C y 50 °C, una frecuencia de 15 Hz y una deformación del 1% usando un dispositivo para medir la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y representado por un índice en base a que el módulo elástico de almacenamiento (G') de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 1 es 100. Respecto al módulo elástico de almacenamiento (G') a 50 °C, cuanto mayor sea el valor del índice, mayor será el módulo elástico de almacenamiento. Por otro lado, respecto al módulo elástico de almacenamiento (G') a -20 °C, cuanto menor sea el valor del índice, más excelente será la flexibilidad a baja temperatura.

(4) Tangente de pérdida (tan δ)

La tangente de pérdida (tan δ) se mide a temperaturas de 0 °C y 50 °C, una frecuencia de 15 Hz y una deformación del 1% usando un dispositivo para medir la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y representado por un índice en base a que la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 1 es 100. Respecto a la tangente de pérdida (tan δ) a 50 °C, cuanto menor sea el valor del índice, más excelente será la acumulación de calor. Por otro lado, respecto a la tangente de pérdida (tan δ) a 0 °C, cuanto mayor sea el valor del índice, más excelente será el rendimiento en húmedo.

(5) Capacidad de extracción con cloroformo

Una muestra del caucho vulcanizado se extrae con cloroformo como disolvente a través de un extractor Soxhlet durante 48 horas, y una proporción del polímero (B) extraído basado en una masa total del polímero (B) mezclado (% en masa) se calcula mediante el residuo de la muestra del caucho vulcanizado.

Tabla 1

		Cantidad combinada (partes en masa)
Componente de caucho (A)	BR *1	50
	SBR *2	50
Polímero (B) *3		15
Negro de humo *4		27
Sílice *5		27
Agente de acoplamiento de silano *6		2,5
Aceite aromático		5
Ácido esteárico		2
Antioxidante 6C *7		1
Blanco de cinc		3

ES 2 376 272 T3

(continuación)

	Cantidad combinada (partes en masa)
Acelerador de vulcanización DPG *8	0,8
Acelerador de vulcanización DM *9	1
Acelerador de vulcanización NS *10	1
Azúfre	1,5

* 1 "BR01" fabricado por JSR Corporation, alto contenido de cis 1,4-polibutadieno, peso molecular promedio en peso = 600.000

*2 La clase de polímeros (A-1)-(A-4) se muestra en las Tablas 2-3.

5 *3 Polímero (B) obtenido mediante el Ejemplo de Producción 1 o 2

*4 Seast KH (marca comercial, N339) fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.

*5 Nipsil AQ (marca comercial) fabricado por TOSOH Sílice Co., Ltd.

*6 Si 69 (marca comercial) fabricado por Degussa Corporation, bis(3-trietoxisililpropil) tetrasulfuro.

*7 *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamina

10 *8 Difenil guanidina

*9 Dibenzotiazil disulfuro

*10 *N*-*t*-butil-2-benzotiazil sulfenamida

Tabla 2

	Ej. Comp. 1	Ej. Comp. 2	Ej. Comp. 3	Ej. Comp. 4	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplos	Ejemplo 6	Ejemplo 7
Clase de polímero (A)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)	A-I (No modif.)
Condición de Modificación del Polímero (B)	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi
	-	-	TTC-II	TTC-II	TTC-II	TTC-II	TTC-II	TTC-II	TTC-II	TTC-II	TTC-II
Polímero (B)	25	80	1	220	3	15	25	40	80	120	180
Peso molecular promedio en peso (Pm) ($\times 10^3$)											
Microestructura del Polímero (B)	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0
Contenido de estireno unido (% en masa)											
Contenido de enlace de vinilo (%)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
Módulo elástico de almacenam. a -20 °C (índice)	100	143	76	115	77	79	80	89	98	105	109
Tangente de pérdida a 50 °C (índice)	100	85	102	72	99	96	94	91	80	77	75
Tangente de pérdida a 0 °C (índice)	100	95	109	89	107	105	102	100	98	95	93
Módulo elástico de almacenam. a 50 °C (índice)	100	120	86	131	92	96	98	105	119	125	130
Capacidad extracción con cloroformo (% en masa)	67	32	85	9	80	71	64	45	30	17	12

Tabla 3

		Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13
Clase de polímero(A)	Matriz	A-1 (No modif.)	A-1 (No modif.)	A-1 (No modif.)	A-1 (No modif.)	A-1 (No modif.)	A-1 (No modif.)
Condición de Modificación del Polímero (B)	Iniciador	HMI-LI* 12	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi*	HMI-LI*12	n-BuLi
	Agente modificador	-	MDI*13	TEOS*14	S340*15	MDI*13	TEOS*14
Polímero (B) Peso molecular promedio en peso (Pm) (x10 ³)		27	25	25	25	84	80
Microestructura del Polímero (B)	Contenido de estireno unido (% en masa)	0	0	0	0	0	0
	Contenido de enlace de vinilo (%)	20	20	20	20	20	20
Módulo elástico de almacenamiento a -20 °C (índice)	Buena a un valor menor	82	81	79	73	98	99
Tangente de pérdida a 50 °C (índice)	Buena a un valor menor	95	94	94	92	80	81
Tangente de pérdida a 0 °C (índice)	Buena a un valor menor	103	101	103	101	100	99
Módulo elástico de almacenamiento a 50 °C (índice)	Buena a un valor menor	99	99	98	96	121	119
Capacidad de extracción con cloroformo (% en masa)		63	63	62	61	29	27

Tabla 4

		Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Clase de polímero (A)	Matriz	A-2 (TTC *11)	A-2 (TTC*11)	A-1 (No modif.)	A-2 (TTC*11)	A-3 (HM1-Li*12)	A-4 (DMI*16)
Condición de Modificación del Polímero (B)	Iniciador	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi
	Agente modificador	TTC*11	TTC*11	S340*15	TTC*11	TTC*11	TTC*11
Polímero (B) Peso molecular promedio en peso (Pm) (X 10 ³)		80	25	80	80	80	80
	Contenido de estireno unido(% en masa)	0	0	0	0	0	0
Microestructura del Polímero (B)	Contenido de enlace de vinilo (%)	20	20	20	20	20	20
	Módulo elástico de almacenamiento a -20 °C (índice)	87	87	96	87	82	78
Tangente de pérdida 50 °C (índice)	Buena a un valor menor	74	74	78	74	71	69
Tangente de pérdida 0 °C (índice)	Buena a un valor mayor	96	96	98	96	94	93
Módulo elástico de almacenamiento a 50 °C (índice)	Buena a un valor mayor	115	115	118	115	114	112
Capacidad de extracción con cloroformo (% en masa)		28	65	26	30	31	30

- *11 Tetracloruro de estaño.
- *12 Hexametenimida de litio.
- *13 MDI bruto, "MR400" fabricado por Nippon Uretane Corporation.
- *14 Tetraetoxi silano.
- *15 *N*-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanodiamina.
- *16 Dimetilimidazolidinona.

Como se aprecia en la Tabla 2, cuando el peso molecular promedio en peso sin terminación por modificación no es menor de 2.000 sino menor de 150.000 (Ejemplos 1-15), el módulo elástico de almacenamiento a -20 °C puede reducirse sin reducir la tangente de pérdida a 0 °C, y adicionalmente la tangente de pérdida a 50 °C también puede reducirse.

Como se aprecia en las Tablas 3 y 4, incluso si la clase de agente de modificación se cambia por un compuesto que contiene nitrógeno o un compuesto que contiene silicio, se obtiene el efecto de la invención. Cuando el componente de caucho (A) se modifica, el módulo elástico de almacenamiento a -20 °C puede reducirse adicionalmente y también la tangente de pérdida a 50 °C puede reducirse.

15 <Ejemplo de Producción del Polímero (B-1)>

En un recipiente de vidrio a presión de 800 ml secado y purgado con nitrógeno se cargan 300 g de ciclohexano y 50 g de 1,3-butadieno, y se añaden 5,28 mmol adicionales de *n*-butil litio (*n*-BuLi), y después la reacción de polimerización se realiza a 50 °C durante 2 horas. En este caso, la conversión de polimerización es aproximadamente del 100%. Posteriormente, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5% en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y después se seca de acuerdo con una manera habitual para obtener un polímero (B-1).

20 <Ejemplo de Producción de Polímeros (B-2)-(B-4)>

En un recipiente de vidrio a presión de 800 ml secado y purgado con nitrógeno se cargan 300 g de ciclohexano y 50 g de 1,3-butadieno, y se añade 5,28 mmol adicionales de *n*-butil litio (*n*-BuLi), y después la reacción de polimerización se realiza a 50 °C durante 2 horas. En este caso, la conversión de polimerización es aproximadamente del 100%. Después, un agente de modificación mostrado en la Tabla 4 como un agente de modificación se añade inmediatamente en una cantidad mostrada en Tabla 4 al sistema de polimerización para realizar adicionalmente la reacción de modificación a 50 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5% en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y después se seca de acuerdo con una manera habitual para obtener los polímeros (B-2)-(B-4).

25 <Ejemplo de Producción del Polímero (B-5)>

Se obtiene un polímero (B-5) de la misma manera que en el polímero (B-1) excepto que se usan 5,28 mmol de hexametenimida de litio preparada *in situ* [HMI-Li; una proporción molar de hexametenimina (HMI) / litio (Li) = 0,9] en términos de un equivalente de litio como el iniciador de polimerización, en lugar de *n*-butil litio (*n*-BuLi).

30 <Ejemplo de Producción del Polímero (B-6)>

Se obtiene un polímero (B-4) de la misma manera que en el polímero (B-2) excepto que se usan 5,28 mmol de hexametenimida de litio preparada *in situ* [HMI-Li; una proporción molar de hexametenimina (HMI) / litio (Li) = 0,9] en términos de un equivalente de litio como el iniciador de polimerización, en lugar de *n*-butil litio (*n*-BuLi).

40 El peso molecular promedio en peso (Pm), microestructura y contenido de estireno unido de los polímeros (B-1)-(B-6) producidos como se ha descrito anteriormente se miden de acuerdo con los procedimientos mencionados anteriormente. Los resultados se muestran en Tabla 5.

Tabla 5

		Polímero (B-1)	Polímero (B-2)	Polímero (B-3)	Polímero (B-4)	Polímero (B-5)	Polímero (B-6)
Iniciador de polimerización	Clase	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -BuLi	HMI-Li * 12	HMI-Li * 12
	Clase	-	MDI *13	TTC *11	S340 *15	-	TTC *11
Agente de modificación	Cantidad de uso (mmol)		0,22	0,9	0,9		0,22
	Contenido de estireno unido (% en masa)		0	0	0	0	0

(continuación)

	Polímero (B-1)	Polímero (B-2)	Polímero (B-3)	Polímero (B-4)	Polímero (B-5)	Polímero (B-6)
Contenido de enlace de vinilo (%)	20	20	20	20	20	20
Peso molecular promedio en peso (Pm)	20X10 ³	20X 10 ³	20X 10 ³	20X 10 ³	20X 10 ³	20X 10 ³

*11 Tetracloruro de estaño.

*12 Hexametenimida de litio.

*13 MDI bruto, MR400 fabricado por Nippon Uretane Corporation.

5 *15 *N*-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanodiamina.

<Ejemplo de Producción del Polímero (B-7)>

10 En un recipiente de vidrio a presión de 800 ml secado y purgado con nitrógeno se cargan 300 g de ciclohexano y 50 g de 1,3-butadieno, y se añaden 1,06 mmol adicionales de *n*-butil litio (*n*-BuLi), y después la reacción de polimerización se realiza a 50 °C durante 2 horas. En este caso, la conversión de polimerización es aproximadamente del 100%. Posteriormente, se añaden 0,5 ml de una solución de 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5% en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y después se seca de acuerdo con una manera habitual para obtener un polímero (B-7).

<Ejemplo de Producción del Polímero (B-8)>

15 En un recipiente de vidrio a presión de 800 ml secado y purgado con nitrógeno se cargan 300 g de ciclohexano y 50 g de 1,3-butadieno, y se añaden 1,06 mmol adicionales de *n*-butil litio (*n*-BuLi), y después la reacción de polimerización se realiza a 50 °C durante 2 horas. En este caso, la conversión de polimerización es aproximadamente del 100%. Después, se añaden inmediatamente 0,22 mmol de tetracloruro de estaño (SnCl₄) como un agente de modificación al sistema de polimerización para realizar adicionalmente la reacción de modificación a 50 °C durante 30 minutos. En este caso, la conversión de polimerización es aproximadamente del 100%. Posteriormente, 0,5 ml de una solución de 2,6-di-*t*-butil-*p*-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5% en masa) se añade al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y después se seca de acuerdo con una manera habitual para obtener un polímero (B-8).

<Ejemplo de Producción del Polímero (B-9)>

25 Se obtiene un polímero (B-9) de la misma manera que en el polímero (B-8) excepto que se usan 1,06 mmol de hexametenimida de litio preparada *in situ* [HMI-Li; una proporción molar de hexametenimina (HMI) / litio (Li) = 0,9] en términos de un equivalente de litio como el iniciador de polimerización, en lugar de *n*-butil litio (*n*-BuLi).

<Ejemplo de Producción del Polímero (B-10)>

30 Se obtiene un polímero (B-10) de la misma manera que en el polímero (B-8) excepto que se usan 45 g de 1,3-butadieno y 5 g de estireno en lugar de 50 g de 1,3-butadieno y se añaden 0,53 mmol adicionales de ditetrahidrofurilpropano.

<Ejemplo de Producción de Polímeros (B-11)-(B-12)>

Los polímeros (B-11)-(B-12) se obtienen de la misma manera que en los polímeros (B-8)-(B-9) excepto que se usan 0,9 mmol de tetraetoxi silano en lugar de tetracloruro de estaño.

< Ejemplo de Producción del Polímero (B-13)>

35 Se obtiene un polímero (B-13) de una manera similar a la del polímero (B-8) excepto que se usan 0,9 mmol de *N*-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanodiamina (S340) en lugar de tetracloruro de estaño.

El peso molecular promedio en peso (Pm), la microestructura y el contenido de estireno unido de los polímeros (B-7)-(B-13) producidos como se ha descrito anteriormente se miden de acuerdo con los procedimientos mencionados anteriormente. Los resultados se muestran en la Tabla 6.

Tabla 6

	Polímero (B-7)	Polímero (B-8)	Polímero (B-9)	Polímero (B-10)	Polímero (B-11)	Polímero (B-12)	Polímero (B-13)
Iniciador de polimerización	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -BuLi	HMI-Li	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -BuLi	<i>n</i> -BuLi
Agente de modificación	-	SnCl ₄	SnCl ₄	-	Tetraetoxi silano	Tetraetoxi silano	S340
Contenido de estireno unido (% en masa)	0	0	0	10	0	10	0
Contenido de enlace de vinilo (%)	20	20	20	60	20	60	20
Peso molecular promedio en peso (Pm)	10 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴	10 x 10 ⁴

Después, una composición de caucho que tiene una receta de combinación como la mostrada en la Tabla 7 se prepara usando los polímeros (B-1)-(B-6), y se vulcaniza adicionalmente en condiciones normales para obtener un caucho vulcanizado. Respecto al caucho vulcanizado resultante, la fracción de burbujas se calcula de acuerdo con la ecuación (VII) mencionada anteriormente, y la capacidad de extracción de cloroformo se mide de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, y el módulo elástico de almacenamiento (G'), $\tan \delta$ y resistencia a tracción se miden de acuerdo con los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en Tabla 8.

(6) Resistencia a tracción

Un ensayo de tracción se realiza a temperatura ambiente de acuerdo con JIS K6301-1995 para medir la resistencia a tracción, que se representa mediante un índice en base a que la resistencia a tracción de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 5 es de 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, mejor será la resistencia a fractura.

(7) Módulo elástico de almacenamiento (G')

El módulo elástico de almacenamiento (G') se mide a una temperatura de -20 °C, una frecuencia de 10 Hz y una deformación del 0,1 % usando a dispositivo para medir la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y representado por un índice en base a que un número inverso del módulo elástico de almacenamiento (G') de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 5 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, menor será el módulo elástico de almacenamiento y más excelente será el rendimiento sobre hielo.

(8) $\tan \delta$

La $\tan \delta$ se mide en una condición en la que una frecuencia es 10 Hz, una deformación es del 0,1% y una temperatura es 0 °C, usando un dispositivo para medir la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y representado por un índice en base a que $\tan \delta$ de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 5 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, más excelente será el rendimiento en húmedo.

Tabla 7

		Cantidad combinada (partes en masa)
Componente de caucho (A)	Caucho natural *17	60
	Caucho de polibutadieno *18	40
Polímero (B) *19		20
DPT / urea *20		5,7
Negro de humo N220		60
Ácido esteárico		1,5

(continuación)

	Cantidad combinada (partes en masa)
Blanco de cinc	1,5
Antioxidante 6C *21	1
Acelerador de vulcanización DM *22	0,2
Acelerador de vulcanización CZ *23	0,5
Azufre	1

*17 Peso molecular de 2.000.000.

*18 "BR01" fabricado por JSR Corporation, alto contenido de cis 1,4-polibutadieno, peso molecular de 600.000.

5 *19 Polímeros (B-1)-(B-6) producidos de acuerdo con los procedimientos mencionados anteriormente. La clase de polímero usada se muestra en la Tabla 8.

*20 Dinitrosopentametilentetramina (DPT) : urea = 1 : 1 (proporción en masa).

*21 *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamina.

*22 Di-2-benzotiazolil disulfuro.

*23 *N*-ciclohexil-2-benzotiazolil sulfenamida.

10

Tabla 8

			Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24
Clase de polímero (B) usado			B-1	B-2	B-3	B-4	B-5	B-6
Fracción de burbujas		%	20	20	20	20	20	20
Resistencia a fractura	Resistencia a tracción	índice	100	103	103	103	102	104
Rendimiento sobre hielo	Modulo elástico de almacenamiento (G') (-20 °C)	índice	100	115	117	118	113	122
Rendimiento en húmedo	Tan δ (0 °C)	índice	100	98	98	97	99	97
Capacidad de extracción con cloroformo		% en masa	81	78	79	78	74	70

15 Como se aprecia en la Tabla 8, las composiciones de caucho de los Ejemplos 20-24 que usan los polímeros (B-2)-(B-6) con al menos un grupo funcional en sus moléculas son excelentes en el rendimiento sobre hielo, en comparación con la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 5 que usa el polímero (B-1), porque el módulo elástico de almacenamiento (G') a -20 °C se reduce en gran medida. También, se entiende en las composiciones de caucho en los Ejemplos que la resistencia a tracción mejora a partir del efecto de mejorar la dispersabilidad de la carga usando los polímeros (B-2)-(B-6).

20 Después, una composición de caucho que tiene una receta de combinación como la mostrada en la Tabla 9 se prepara usando los polímeros (B-7)-(B-10) o aceite aromático, y se vulcaniza adicionalmente a 160 °C durante 15 minutos para obtener un caucho vulcanizado. Respecto al caucho vulcanizado resultante, la fracción de burbujas se calcula de acuerdo con la ecuación mencionada anteriormente (VII), y la capacidad de extracción de cloroformo se mide de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, y la resistencia a tracción, el módulo elástico de almacenamiento (G') y tan δ se miden de acuerdo con los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en Tabla 10.

25 (9) Resistencia a tracción

Un ensayo de tracción se realiza a temperatura ambiente de acuerdo con JIS K6301-1995 para medir una

ES 2 376 272 T3

resistencia a tracción, que está representada por un índice en base a que la resistencia a tracción de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 6 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, mejor será la resistencia a fractura.

(10) Módulo elástico de almacenamiento (G')

- 5 El módulo elástico de almacenamiento (G') a una temperatura de -20 °C o 50 °C se mide en una condición en la que una frecuencia es 15 Hz y una deformación es 1,0% usando un dispositivo para medir la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation. El módulo elástico de almacenamiento (G') a -20 °C está representado por un índice en base a que un número inverso del módulo elástico de almacenamiento (G') de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 6 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, más excelente será el rendimiento sobre hielo. Por otro lado, el módulo elástico de almacenamiento (G') a 50 °C está representado por un índice en base a que el módulo elástico de almacenamiento (G') de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 6 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, más excelente será el módulo elástico de almacenamiento (G') a una alta temperatura.

Tabla 9

		Cantidad combinada (partes en masa)
Componente de caucho (A)	Caucho natural *17	60
	Caucho de polibutadieno *18	40
Aceite aromático o polímero (B) *24		20
DPT / urea *20		5,7
Negro de humo (N220)		60
Ácido esteárico		1,5
Blanco de cinc		1,5
Antioxidante 6C *21		1
Acelerador de vulcanización DM *22		0,2
Acelerador de vulcanización CZ *23		0,5
Azufre		1

- 15 *17 Peso molecular de 2.000.000.
 *18 "BR01" fabricado por JSR Corporation, alto contenido de cis 1,4-polibutadieno, peso molecular de 600.000.
 *20 Dinitrosopentametilenotetramina (DPT) : urea = 1 : 1 (proporción en masa).
 *21 N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina.
 *22 Di-2-benzotiazolil disulfuro.
 20 *23 N-ciclohexil-2-benzotiazolil sulfenamida.
 *24 Aceite aromático o la clase del polímero [polímeros (B-7)-(B-10)] se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10

		Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27	
Aceite aromático o clase de polímero (B)		Aceite aromático	B-7	B-8	B-9	B-10	
Fracción de burbujas	20	20	20	20	20	20	
Resistencia a fractura	100	108	112	111	110	102	104
Rendimiento sobre hielo	100	103	114	119	101	113	122

(continuación)

		Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Módulo elástico de almacenamiento a alta temperatura G' (50 °C)	índice	100	123	120	118	128
Capacidad de extracción con cloroformo	% en masa	85	38	32	30	35

5 Como se aprecia en Tabla 10, las composiciones de caucho de los Ejemplos 25-26 y los Ejemplo Comparativos 7-8 que usan los polímeros (B-7)-(B-10) con el peso molecular promedio en peso especificado tienen una buena resistencia a tracción y módulos elásticos de almacenamiento (G') a -20 °C y 50 °C, en comparación con la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 6 usando el aceite aromático, y confieren una excelente resistencia a fractura y rendimiento sobre hielo a un neumático mientras que mantienen el módulo elástico de almacenamiento (G') a una alta temperatura. También, en las composiciones de caucho de los Ejemplos 25-26, el módulo elástico de almacenamiento (G') a -20 °C se reduce en gran medida usando los polímeros (B-8)-(B-9), que tienen al menos un grupo funcional en sus moléculas, y el rendimiento sobre hielo es excelente en comparación con las composiciones de caucho de los Ejemplos Comparativos 7-8.

10 Después, una composición de caucho que tiene una receta de combinación como la mostrada en la Tabla 11 se prepara usando los polímeros (B-7), (B-11), (B-10) y (B-13), y se vulcaniza adicionalmente a 160 °C durante 15 minutos para obtener un caucho vulcanizado. Respecto al caucho vulcanizado resultante, la fracción de burbujas se calcula de acuerdo con la ecuación (VII) mencionada anteriormente, y la capacidad de extracción de cloroformo se mide de acuerdo con el procedimiento mencionado anteriormente, y la resistencia a tracción, módulo elástico de almacenamiento (G') y tan δ se miden de acuerdo con los siguientes procedimientos. Los resultados se muestran en Tabla 11.

(11) Resistencia a tracción

20 Un ensayo de tracción se realiza a temperatura ambiente de acuerdo con JIS K6301-1995 para medir una resistencia a tracción, que está representada por un índice en base a que la resistencia a tracción de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 9 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, mejor será la resistencia a fractura.

(12) Módulo elástico de almacenamiento (G')

25 El módulo elástico de almacenamiento (G') se mide a una temperatura de -20 °C, una frecuencia de 10 Hz y una deformación del 0,1 % usando un dispositivo para medir la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y representado por un índice en base a que el módulo elástico de almacenamiento (G') de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 9 es 100. Cuanto menor sea el valor del índice, más excelente será el rendimiento sobre hielo.

30 (13) Tan δ

La tan δ se mide en una condición en la que una frecuencia es 10 Hz, una deformación es el 0,1% y una temperatura es 0 °C usando un dispositivo para medir la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y representado por un índice en base a que tan δ de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 9 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, más excelente será el rendimiento en húmedo.

Tabla 11

			Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo Comparativo 10	
Receta de combinación	Componente de caucho (A)	Caucho natural *25	partes en masa	40	40	40	40
		Polibutadieno *26		60	60	60	60
	Negro de humo AF			25	25	25	25
	Sílice *27			40	40	40	40
	Agente de acoplamiento de silano *28			4,0	4,0	4,0	4,0
	Ácido esteárico			2,0	2,0	2,0	2,0
	Polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular	B-7		15	-	-	-
		B-11		-	15	-	-
		B-10		-	-	-	15
		B-13		-	-	15	-
	ZnO			2,0	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante IPPD *29			2,5	2,5	2,5	2,5
	Acelerador de vulcanización MBTS *30			0,6	0,6	0,6	0,6
	Acelerador de vulcanización CBS *31 acelerador CBS			1,5	1,5	1,5	1,5
	Azufre			1,5	1,5	1,5	1,5
DPT / urea *32		5,7	5,7	5,7	5,7		
Fracción de burbujas (%)			20	20	20	20	
Resistencia a fractura, resistencia a tracción (índice)			100	105	104	110	
Rendimiento sobre hielo, G' (-20 °C) (índice)			100	121	119	88	
Rendimiento en húmedo, tan δ (0 °C) (índice)			100	99	98	120	
Capacidad de extracción con cloroformo			69	67	65	67	

*25 RSS #1, peso molecular de 2.000.000.

*26 Cis-1,4-polibutadieno, UBEPOL BR150L (nombre comercial) fabricado por UBE Industries, Ltd., peso molecular de 500.000.

*27 Nipsil AQ (nombre comercial) fabricado por Nippon Silica Industrial Co., Ltd.

5 *28 Si 69 (nombre comercial) fabricado por Degussa Corporation.

*29 N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina.

*30 Dibenzotiazil disulfuro.

*31 N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida.

*32 Dinitrosopentametilentetramina (DPT) : urea = 1 : 1 (proporción en masa).

10 Como se aprecia en Tabla 11, las cubiertas neumáticas que usan las composiciones de caucho de los Ejemplos 27-28 tienen un excelente rendimiento en húmedo y rendimiento sobre hielo, además de durabilidad.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho formada combinando un polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular, que tiene al menos un grupo funcional, y un peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 2.000 aunque menor de 150.000, y una carga (C) en un componente de caucho (A) de alto peso molecular, que tiene un peso molecular promedio en peso según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 150.000, **caracterizado porque** el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular tiene un contenido de compuesto de vinilo aromático menor del 5% en masa.
2. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el componente de caucho (A) de alto peso molecular está compuesto por al menos uno de caucho natural y cauchos sintéticos basados en dieno, y tiene un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 150.000, y en la que hay burbujas contenidas en una matriz de caucho de la composición de caucho.
3. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de 2.000 a 50.000.
4. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 2, en la que el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular tiene un peso molecular promedio en peso, según se mide sin terminación por modificación por cromatografía de permeación en gel, y convertido en poliestireno, de no menos de 50.000 pero menor de 150.000.
5. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 3, en la que una capacidad de extracción de cloroformo, según se extrae con cloroformo durante 48 horas después de la vulcanización, no es menor del 60% en masa, basado en una masa total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular mezclado.
6. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 4, en la que una capacidad de extracción de cloroformo, según se extrae con cloroformo durante 48 horas después de la vulcanización no es mayor del 60% en masa, basado en una masa total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular mezclado.
7. Una composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular mezclado está incluido en una cantidad de 1 a 60 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).
8. Una composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular tiene un contenido de enlace de vinilo en una porción de compuesto de dieno conjugado del 5 al 80% en masa.
9. Una composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es un homopolímero de butadieno o un copolímero de estireno-butadieno.
10. Una composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que el grupo funcional del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene silicio y un grupo funcional que contiene nitrógeno.
11. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular es uno formado modificando un sitio activo para la polimerización del mismo, con un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene silicio o un compuesto que contiene nitrógeno.
12. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el compuesto que contiene estaño o el compuesto que contiene silicio es un terminador de modificación representado por la siguiente fórmula (I):
- $$R^1_a ZX_b \quad (I)$$
- [en la que R¹ se selecciona independientemente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbono de 1 a 20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbono de 3 a 20, un grupo arilo que tiene un número de carbono de 6 a 20 y un grupo aralquilo que tiene un número de carbono de 7 a 20; Z es estaño o silicio; X es, independientemente, cloro o bromo; a es 0-3 y b es 1-4, con la condición de que a + b = 4].
13. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el grupo funcional que contiene nitrógeno se selecciona entre el grupo que consiste en un grupo amino sustituido, representado por la siguiente fórmula (II):

27. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 26, en la que el grupo funcional en el copolímero (D) de compuesto de vinilo aromático-compuesto de dieno conjugado y el polímero (E) de compuesto de dieno conjugado, es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene silicio y un grupo funcional que contiene nitrógeno.
- 5 28. Una composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que una cantidad total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular y un agente de reblandecimiento (F) combinado es de 5 a 80 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).
29. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 28, en la que la cantidad total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular y el agente de reblandecimiento (F) combinado es de 5 a 60 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).
- 10 30. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 28, en la que una proporción del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular en total del polímero basado en dieno conjugado (B) de bajo peso molecular y el agente de reblandecimiento (F) no es menor del 20% en masa.
31. Una composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 2-4, en la que una fracción de burbujas en la composición de caucho es del 5 al 35%.
- 15 32. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 31, que contiene adicionalmente un agente de espumación (G) en el componente de caucho (A).
33. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 32, que está formada por vulcanización y espumación después de combinarla con 1 a 20 partes en masa del agente de espumación (G) basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).
- 20 34. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 32, en la que el agente de espumación (G) es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en azodicarbonamida, dinitrosopentametilentetramina, azobisisobutironitrilo, toluenosulfonil hidrazida y un derivado de toluenosulfonil hidrazida.
35. Una composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1-34, que es una composición de caucho para un neumático.
- 25 36. Un neumático **caracterizado por** usar una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 35 en un miembro de neumático.
37. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 36, en el que el miembro de neumático es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en una porción de banda de rodadura, una porción de flanco, una porción de carga de talón, una porción engomada de la capa principal y una porción de caucho de refuerzo para un neumático auto-portante.
- 30 38. Un neumático **caracterizado por** usar una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 36 en al menos una región de contacto con el suelo de una porción de banda de rodadura.
39. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 38, que es un neumático sin clavos.
- 35 40. Un neumático de acuerdo con la reivindicación 39, que es un neumáticosin clavos para un vehículo de pasajeros.