(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 381 396**

(51) Int. Cl.:
C08L 15/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **06714568 .0**
(96) Fecha de presentación: **24.02.2006**
(97) Número de publicación de la solicitud: **1854838**
(97) Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

(54) Título: **Composición de caucho y neumático que usa la misma**

(30) Prioridad:
04.03.2005 JP 2005060634
05.08.2005 JP 2005228035

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2012

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

(72) Inventor/es:
MORI, Noriko;
SUZUKI, Eiji y
MASAKI, Kouji

(74) Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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).

ES 2 381 396 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho y neumático que usa la misma

Esta invención se refiere a una composición de caucho y a un neumático que usa la composición de caucho en al menos una porción en contacto con el terreno de una porción de la banda de rodadura, y más particularmente a una composición de caucho con un alto módulo de almacenamiento (G') y una baja tangente de pérdida (tan δ).

Últimamente, existe una fuerte demanda para reducir el consumo de combustible de un automóvil en relación con un control en todo el mundo de los efluentes de dióxido de carbono asociados con un creciente interés en los problemas ambientales. Con el fin de hacer frente a tal demanda, se exige reducir la resistencia a la rodadura como característica del neumático. Como un medio para reducir la resistencia a la rodadura del neumático, es eficaz usar una composición de caucho con una menor tangente de pérdida (tan δ) y una baja acumulación de calor como composición de caucho aplicada a una porción de la banda de rodadura del neumático.

Por otro lado, una composición de caucho aplicada a la porción de la banda de rodadura del neumático es preferente una composición de caucho con un alto módulo de almacenamiento (G'), por lo que se requiere una composición de caucho con una baja tangente de pérdida (tan δ) y un alto módulo de almacenamiento (G'). En este contexto, como medio para mejorar el módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho, se conoce un método en el que se incrementa una cantidad de negro de humo mezclada en la composición de caucho, una técnica en la que se mezcla una bismaleimida (BMI, del inglés bismaleimide) con una estructura especificada tal como N,N'-(4,4'-difenilmetano)- bismaleimida o similares tal como se describe en el Documento de Patente de número JP-A-2.002-121.326, y una técnica en la que se mezcla un compuesto con un grupo reactivo para un componente de caucho y un grupo de adsorción para un material de relleno tal como polietilenglicol dimaleato (PEGM, del inglés polyethylene glycol dimaleate) o similar tal como se describe en el Documento de Patente de número JP-A-2003-176378.

También se llama la atención sobre las descripciones de los Documentos de Patentes de números EP-0818478A, EP-0850989A, EP-0794224A, JP-2002-179729A, JP-06-065.418A, JP-58-167633A, EP-1318172A, y EP-0510410A.

Sin embargo, cuando se aumenta la cantidad de negro de humo mezclada en la composición de caucho, se puede mejorar el módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho, pero al mismo tiempo se eleva la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho deteriorándose la baja acumulación de calor de la composición de caucho, y además existe un problema que aumenta una viscosidad Mooney de la composición de caucho deteriorándose la capacidad de procesamiento.

Además, cuando se mezcla en la composición de caucho la bismaleimida (BMI) o el compuesto con el grupo reactivo para el componente de caucho y el grupo de adsorción para el material de relleno, se puede mejorar el módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho, pero la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho es aproximadamente equivalente, y no se puede mejorar lo suficiente la baja acumulación de calor de la composición de caucho.

Es, por lo tanto, un objeto de la invención resolver los problemas anteriormente mencionados de las técnicas convencionales y proporcionar una composición de caucho con un alto módulo de almacenamiento (G') y una baja tangente de pérdida (tan δ). Además, es otro objeto de la invención proporcionar un neumático que usa tal composición de caucho en al menos una parte en contacto con el terreno de una porción de la banda de rodadura.

Los inventores han realizado diversos estudios con el fin de lograr los objetivos anteriores y han descubierto que la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho se puede reducir considerablemente mientras se mejora enormemente el módulo de almacenamiento (G') usando un copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de relativamente bajo peso molecular con un contenido específico de compuesto de vinilo aromático, contenido de enlaces de vinilo y peso molecular ponderado en peso, y al menos un grupo funcional en lugar de un agente emoliente de uso común tal como aceite aromático o similar en la composición de caucho, y como resultado de esos estudios se ha logrado la presente invención.

Es decir, la composición de caucho según la invención comprende 2 a 60 partes en peso de un copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular con un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en peso, con un contenido de enlaces de vinilo en una porción del compuesto de dieno conjugado de 5 a 80 % en peso, un peso molecular ponderado en peso, medido con cromatografía de permeación en gel y convertido a poliestireno de más de 50.000 pero no más de 500.000 y al menos un grupo funcional en base a 100 partes en peso de un componente de caucho (A) compuesto de al menos uno de caucho natural y cauchos sintéticos en base a dienos sin modificar.

En la composición de caucho según la invención, es preferente que el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular se forme a través de una modificación con un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene silicio o un compuesto que contiene nitrógeno.

En la composición de caucho según la invención, el grupo funcional del copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular es un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene silicio o un grupo funcional que contiene nitrógeno.

En otra realización preferente de la composición de caucho según la invención, no menos del 50 % en peso del componente de caucho (A) es caucho de copolímero estireno-butadieno. En este caso, son extraordinarios los efectos de mejorar el módulo de almacenamiento (G') y de reducir la tangente de pérdida (tan δ) al mezclar el copolímero de bajo peso molecular (B).

En otra realización preferente de la composición de caucho según la invención, el compuesto de vinilo aromático en el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular es estireno.

En la composición de caucho según la invención, el compuesto dieno conjugado en el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular es 1,3-butadieno o isopreno.

La composición de caucho según la invención preferentemente además contiene 30 a 90 partes en peso de un material de relleno en base a 100 partes en peso del componente de caucho (A). En este caso, es buena la trabajabilidad de la composición de caucho y son suficientemente altas otras características de fractura y de resistencia al desgaste del caucho vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición de caucho. Por otra parte, es más preferente que el material de relleno sea negro de humo y/o sílice.

En otra realización preferente de la composición de caucho según la invención, una cantidad total del copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular y de un agente emoliente mezclada es 2 a 80 partes en peso en base a 100 partes en peso del componente de caucho (A). En este caso, son suficientemente altas las características de fractura del caucho vulcanizado obtenido al vulcanizar la composición de caucho.

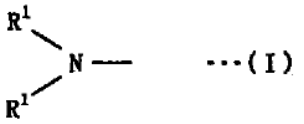
En la composición de caucho según la invención, el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular preferentemente tiene un peso molecular ponderado en peso medido con cromatografía de permeación en gel y convertido a poliestireno de más de 50.000 pero no más de 400.000.

En la composición de caucho según la invención, el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular tiene un peso molecular ponderado en peso medido con cromatografía de permeación en gel antes de la introducción del grupo funcional y convertido a poliestireno de 50.000 a 150.000.

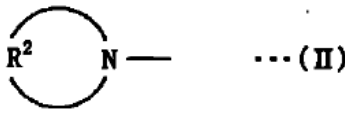
En la composición de caucho según la invención, es preferente que el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular tenga un punto de transición vítrea (Tg) de no mayor de 0 °C.

En otra realización preferente de la composición de caucho según la invención, el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular se forma a través de una polimerización que usa un compuesto orgánico de metal alcalino o un compuesto de metal de tierras raras. Por otra parte, el compuesto orgánico de metal alcalino es preferentemente un alquilo de litio.

En la composición de caucho según la invención, el grupo funcional que contiene nitrógeno del copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular es un grupo amino sustituido o no sustituido, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo y grupo piridilo, y en particular un grupo amino sustituido representado por la siguiente fórmula (I):



[en donde R^1 es independientemente un grupo alquilo con un número de átomos de carbono de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo] o un grupo amino cíclico representado por la siguiente fórmula (II):



[en donde R^2 es un grupo alquileno con 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo N-alquilamino-alquileno]. Estos grupos funcionales que contienen nitrógeno tienen un gran efecto sobre la dispersión del material de relleno en la composición de caucho mezclada con diversos materiales de relleno tales como el negro de humo, sílice, hidróxido de aluminio y así sucesivamente, y pueden reducir considerablemente la

tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho con cualquier formulación, mientras que mejoran enormemente el módulo de almacenamiento (G').

Además, el neumático según la invención se caracteriza porque la composición de caucho anteriormente mencionada se usa en al menos una parte en contacto con el terreno de una porción de la banda de rodadura.

Según la invención, se puede proporcionar una composición de caucho con un alto módulo de almacenamiento (G') y una baja tangente de pérdida (tan δ) y usar un copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular líquido con un contenido específico de compuesto de vinilo aromático, contenido de enlaces de vinilo y peso molecular ponderado en peso y al menos un grupo funcional. Además, se puede proporcionar un neumático que usa tal composición de caucho en al menos una parte en contacto con el terreno de una porción de la banda de rodadura.

La invención se describe en detalle a continuación. La composición de caucho según la invención comprende 2 a 60 partes en peso de un copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular con un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en peso, un contenido de enlaces de vinilo en una porción del compuesto de dieno conjugado de 5 a 80 % en peso, un peso molecular ponderado en peso medido con cromatografía de permeación en gel y convertido a poliestireno de más de 50.000 pero no más de 500.000 y al menos un grupo funcional en base a 100 partes en peso de un componente de caucho (A) compuesto de al menos uno de caucho natural y cauchos sintéticos en base a dienos sin modificar.

Los autores han estudiado y descubierto que la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho se puede reducir al mismo tiempo que se mejora el módulo de almacenamiento (G') y sin deteriorar la trabajabilidad al mezclar en la composición de caucho un copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular con un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en peso, un contenido de enlaces de vinilo en una porción del compuesto de dieno conjugado de 5 a 80 % en peso, y un peso molecular ponderado en peso medido con cromatografía de permeación en gel y convertido a poliestireno de más de 50.000 pero no más de 500.000 en lugar de un agente emoliente tal como aceite aromático o similar, y la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho se puede reducir de forma adicional mientras se mejora aún más el módulo de almacenamiento (G') al usar el copolímero (B) con al menos un grupo funcional obtenido al modificar tal copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular.

El componente de caucho (A) de la composición de caucho según la invención se compone de al menos uno de caucho natural (NR, del inglés natural rubber) y de cauchos sintéticos en base a dienos sin modificar. Como el caucho sintético en base a dienos es preferentemente uno sintetizado a través de polimerización en emulsión o polimerización en disolución. Como el caucho sintético en base a dienos se mencionan caucho de poliisopreno (IR, del inglés polyisoprene rubber), caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR, del inglés styrene-butadiene copolymer rubber), caucho de polibutadieno (BR, del inglés polybutadiene rubber), caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM, del inglés ethylene-propylene-diene), caucho de cloropreno (CR, del inglés chloroprene rubber), caucho de butilo halogenado, caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR, del inglés acrylonitirile-butadiene rubber) y así sucesivamente. El caucho natural, caucho de poliisopreno, caucho de copolímero de estireno-butadieno y caucho polibutadieno son preferentes como el componente de caucho (A) y es más preferente que no menos del 50 % en peso del componente de caucho (A) sea caucho de copolímero de estireno-butadieno. Cuando no menos del 50 % en peso del componente de caucho (A) es caucho de copolímero de estireno-butadieno, son notables los efectos de mejorar el módulo de almacenamiento (G') y de reducir la tangente de pérdida (tan δ) al mezclar el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular. Estos componentes de caucho se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más. Además, desde un punto de vista de la resistencia al desgaste y de la resistencia al calor de la composición de caucho, el componente de caucho (A) es preferentemente uno con un punto de transición vítrea (Tg) de no menos de -60 °C.

La composición de caucho según la invención comprende 2 a 60 partes en peso del copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular con un contenido de compuestos de vinilo aromáticos de 5 a 80 % en peso, un contenido de enlaces de vinilo en una porción del compuesto de dieno conjugado de 5 a 80 % en peso, un peso molecular promedio en peso medido con cromatografía de permeación en gel y convertido a poliestireno de 5.000 a 500.000, y al menos un grupo funcional en base a 100 partes en peso del componente de caucho (A). Cuando la cantidad del copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular mezclado es menos de 2 partes en peso, se deteriora la trabajabilidad de la composición de caucho, mientras que cuando supera 60 partes en peso, tienden a deteriorarse las características de fractura del caucho vulcanizado.

Se requiere que el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular tenga un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en peso. Cuando el contenido de compuesto de vinilo aromático es menos del 5 % en peso o supera el 80 % en peso, caucho no se pueden establecer de manera suficiente y de manera simultánea la mejora del módulo de almacenamiento (G') y la reducción de la tangente de pérdida (tan δ) en la composición de.

Además, se requiere que el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular tenga un contenido de enlaces de vinilo en una porción del compuesto de dieno conjugado de 5 a 80 % en peso. Cuando el contenido de enlaces de vinilo en la porción del compuesto de dieno conjugado es menos del 5 % en peso, o supera el 80 % del peso, no pueden establecer de manera suficiente y de forma simultánea la mejora del módulo de almacenamiento (G') y la reducción de la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho.

Además, el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular tiene un peso molecular ponderado en peso como convertido a poliestireno de más de 50.000 pero no más de 500.000, preferentemente más de 50.000 pero no más de 400.000. Cuando el peso molecular ponderado en peso es menos de 5.000, se deteriora el módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho y tiende a aumentar la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho, mientras que cuando supera 500.000, se deteriora la trabajabilidad de la composición de caucho. Por otra parte, el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular tiene un peso molecular ponderado en peso medido con cromatografía de permeación en gel antes de la introducción del grupo funcional y convertido a poliestireno de 50.000 a 150.000. En este caso, es fácil mejorar el módulo de almacenamiento (G'), reducir la tangente de pérdida (tan δ) y garantizar la trabajabilidad de la composición de caucho haciendo que el peso molecular ponderado en peso después de la introducción del grupo funcional esté dentro de un intervalo de 50.000 a 150.000.

El copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular se puede obtener a través de (1) un método que comprende copolimerizar al compuesto de vinilo aromático y al compuesto de dieno conjugado como el monómero con el iniciador de la polimerización para producir un copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático con un sitio activo de polimerización, y luego modificar el sitio activo de polimerización con diferentes agentes modificadores, ó (2) un método que comprende copolimerizar al compuesto de vinilo aromático y al compuesto de dieno conjugado como el monómero con un iniciador de la polimerización con un grupo funcional. El copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático con el sitio activo de polimerización puede ser uno producido a través de una polimerización aniónica o de una polimerización por coordinación. Como el compuesto de vinilo aromático se mencionan estireno, p-metil estireno, m-metil estireno, p-terc-butil estireno, α-metil estireno, clorometil estireno, vinil tolueno. Entre ellos, es preferente el estireno. Por otro lado, como el compuesto de dieno conjugado se mencionan 1,3-butadieno e isopreno. Entre ellos, es preferente el 1,3-butadieno.

Cuando se produce el copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático con el sitio activo de polimerización a través de la polimerización aniónica, como el iniciador de la polimerización se usa preferentemente un compuesto orgánico de metal alcalino, y más preferentemente un compuesto de litio. Como el compuesto de litio se mencionan un hidrocarbilo de litio, un compuesto de amida de litio amida y así sucesivamente. Cuando se usa el hidrocarbilo de litio como el iniciador de la polimerización, se puede obtener un copolímero con un grupo hidrocarbilo en un extremo de inicio de polimerización y un sitio activo de polimerización en el otro extremo. Por otro lado, cuando se usa el compuesto de amida de litio como el iniciador de la polimerización, se puede obtener un copolímero con un grupo funcional que contiene nitrógeno en un extremo de inicio de polimerización y un sitio activo de polimerización en el otro extremo, que se puede usar como el copolímero de bajo peso molecular (B) en la invención aun cuando no se modifica con el agente modificador. Por otra parte, la cantidad de compuesto orgánico de metal alcalino usado como el iniciador de la polimerización está preferentemente dentro de un intervalo de 0,2 a 20 mmol por cada 100 g del monómero.

Como el hidrocarbilo de litio se mencionan etilo de litio, n-propilo de litio, isopropilo de litio, n-butilo de litio, sec-butilo de litio, terc-octilo de litio, n-decilo de litio, fenilo de litio, 2-naftilo de litio, 2-butil-fenilo de litio, 4-fenil-butilo de litio, ciclohexilo de litio, ciclopentilo de litio, un producto de reacción del diisopropenilbenceno y el butilo de litio, y así sucesivamente. Entre ellos, son preferentes alquilos de litio tales como etilo de litio, n-propilo de litio, isopropilo de litio, n-butilo de litio, sec-butilo de litio, terc-octilo de litio, n-decilo de litio y es particularmente preferente el n-butilo de litio.

Por otro lado, como el compuesto de amida de litio se mencionan hexametilen imida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametilen imida de litio, dodecametllen imida de litio, dimetil amida de litio, dietil amida de litio, dipropil amida de litio, dibutil amida de litio, dihexil amida de litio, diheptil amida de litio, dioctil amida de litio, di-2-etilhexil amida de litio, didecil amida de litio, N-metil piperazida de litio, etil propil amida de litio, etil butil amida de litio, metil butil amida de litio, etil bencil amida de litio, metil fenetil amida de litio. Entre ellos, son preferentes los compuestos de amida cíclica de litio tales como hexametil imida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametilen imida de litio, dodecametilen imida de litio, y así sucesivamente, y son particularmente preferentes la hexametilen imida de litio y la pirrolidida de litio.

El copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular introducido con al menos un grupo funcional que contiene nitrógeno seleccionado del grupo que consiste en el grupo amino sustituido representado por la fórmula (I) y el grupo amino cíclico representado por la fórmula (II) se puede obtener al usar un compuesto de amida de litio representado por la fórmula: Li-AM [en donde AM es el grupo amino

sustituido representado por la fórmula (I) o el grupo amino cíclico representado por la fórmula (II)] como el compuesto de amida de litio.

En la fórmula (I), R^1 es un grupo alquilo con un número de átomos de carbono de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo e incluye grupo metilo, grupo etilo, grupo butilo, grupo de octilo, grupo ciclohexilo, grupo 3-fenil-1-propilo, grupo isobutilo. Por otra parte, R^1 puede ser igual o diferente.

En la fórmula (II), R^2 es un grupo alquileno con 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo N-alquilamino-alquileno. En este momento, el grupo alquileno sustituido incluye grupos alquilenos monosustituidos a octasustituidos y como un sustituyente se mencionan un grupo alquilo lineal o ramificado con un número de átomos de carbono de 1-12, un grupo cicloalquilo, un grupo bicicloalquilo, un grupo arilo y un grupo aralquilo. Como R^2 se mencionan grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo hexametileno, grupo oxidietileno, grupo N-alquilazadietileno, grupo dodecametileno, grupo hexadecametileno.

El compuesto de amida de litio se puede preparar previamente a partir de una amina secundaria y el compuesto de litio y usarse para la reacción de polimerización, o se puede producir en el sistema de polimerización. Como la amina secundaria se mencionan dimetil amina, dietil amina, dibutil amina, dioctil amina, diciclohexil amina, diisobutil amina, así como aminas cíclicas tales como azacicloheptano (es decir, hexametilen 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-azacoclooctano, 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-azabiciclo[5.4.0]undecano, 1-butil-6-azabiciclo[3.2.1]octano, 8-etil-3-azabiciclo[3.2.1]octano, 1-propil-3-azabiciclo[3.2.2]nonano, 3-(t-butil)-7-azabiciclo[4.3.0]nonano, 1,5,5-trimetil-3-azabiciclo[4.4.0]decano. Por otro lado, como el compuesto de litio se puede usar el hidrocarbilo de litio anteriormente descrito

El método para producir el copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático a través de la polimerización aniónica usando como el iniciador de la polimerización el compuesto orgánico de metal alcalino no está particularmente limitado. Por ejemplo, el copolímero se puede producir al polimerizar una mezcla de compuesto de dieno conjugado y compuesto de vinilo aromático 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, etilbenceno. Se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

La polimerización aniónica se puede llevar a cabo en presencia de un agente de aleatoriedad. El agente de aleatoriedad puede controlar la microestructura de la porción del compuesto de dieno conjugado en el copolímero, y tiene una acción de controlar el contenido de enlaces de vinilo de la porción del compuesto de dieno conjugado en el copolímero, y de distribuir al azar la unidad de compuesto de vinilo aromático y la unidad de compuesto de dieno conjugado en el copolímero, o similar. Como el agente de aleatoriedad se mencionan dimetoxibenceno, tetrahidrofurano, dimetoxietano, dietilenglicol dibutil éter, dietilenglicol dimetil éter, bistetrahidrofuril propano, trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametil etilendiamina, 1,2-dipiperidinoetano, t-amilato de potasio, t-butóxido de potasio, t-amilato de sodio. La cantidad de agente de aleatoriedad usada está preferentemente dentro de un intervalo de 0,01 a 100 equivalente molar por 1 mol de iniciador de polimerización.

La polimerización aniónica se lleva a cabo preferentemente a través de la polimerización en disolución. La concentración del monómero en la disolución de la reacción de polimerización está preferentemente dentro de un intervalo de 5 a 50 % en peso, más preferentemente 10 a 30 % en peso. Por otra parte, el contenido de compuesto de vinilo aromático en la mezcla del compuesto de dieno conjugado y de compuesto de vinilo aromático está preferentemente dentro de un intervalo de 5 a 80 % en peso, y se puede seleccionar adecuadamente en función del contenido de compuesto de vinilo aromático del copolímero (B) objetivo. Además, el sistema de polimerización no está particularmente limitado y puede ser un sistema por lotes o un sistema en continuo.

La temperatura de polimerización en la polimerización aniónica está preferentemente dentro de un intervalo de 0 a 150 ºC, más preferentemente 20 a 130 °C. Además, la polimerización se puede llevar a cabo bajo una presión generada, pero es preferente que generalmente se realice bajo una presión suficiente para mantener a los monómeros usados en substancialmente una fase líquida. Cuando la reacción de polimerización se lleva a cabo bajo una presión mayor que la presión generada, el sistema de reacción está preferentemente presurizado con un gas inerte. Por otra parte, las materias primas usadas en la polimerización tales como los monómeros, el iniciador de la polimerización, el disolvente y similares se usan preferentemente después de que se elimine previamente las sustancias que obstruyen la reacción tales como agua, oxígeno, dióxido de carbono, compuesto protónicos y similares.

Por otro lado, cuando el copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático con el sitio activo de polimerización se produce a través de la polimerización por coordinación, como el iniciador de la polimerización se usa preferentemente un compuesto de metal de tierras raras, más preferentemente una combinación de los siguientes ingredientes (a), (b) y (c).

El ingrediente (a) usado en la polimerización por coordinación se selecciona de compuesto de metal de tierras raras, un compuesto complejo del compuesto de metal de tierras raras y una base de Lewis. Como el compuesto de metal de tierras raras se mencionan carboxilato, alcóxido, complejo de β-dicetona, fosfato, fosfito del elemento de tierras raras. Como la base de Lewis se mencionan acetilacetona, tetrahidrofurano, piridina, N,N-dimetilformamida, tiofeno, difenil éter, trietilamina, compuestos organofosforados, alcohol monovalente o divalente. Como el elemento de tierras raras del compuesto de metal de tierras raras son preferentes lantano, neodimio, praseodimio, samario y gadolinio. Entre ellos, es particularmente preferente el neodimio. Además, como el ingrediente (a) se mencionan el tri-2-etilhexanoato de neodimio y un compuesto complejo con acetilacetona del mismo, trineodecanoato de neodimio y un compuesto complejo con acetilacetona del mismo, tri-n-butóxido de neodimio. Estos ingredientes (a) se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

El ingrediente (b) usado en la polimerización por coordinación se selecciona de los compuestos de organoaluminio. Como el compuesto de organoaluminio se mencionan un trihidrocarbilo de aluminio representado por la fórmula: R_3Al, un hidruro de hidrocarbilo de aluminio representado por la fórmula: R_2AlH ó $RAlH_2$ (en donde R es independientemente un grupo hidrocarburo con un número de átomos de carbono de 1-30), un hidrocarbilo de aluminoxano con un grupo hidrocarburo con un número de átomos de carbono de 1-30, y así sucesivamente. Como el compuesto de organoaluminio se mencionan trialquilo de aluminio, hidruro de dialquilo de aluminio, dihidruro de alquilo de aluminio, alquilo de aluminoxano, y así sucesivamente. Estos compuestos se pueden usar solos o en una combinación de dos o más. Por otra parte, como el ingrediente (b) se usa preferentemente una combinación del aluminoxano y otro compuesto de organoaluminio.

El ingrediente (c) usado en la polimerización por coordinación se selecciona de un compuesto que contiene halógeno hidrolizable y de un compuesto complejo con la base de Lewis del mismo; compuestos orgánicos halogenados con un haluro de alquilo terciario, haluro de bencilo o haluro de alilo; compuestos iónicos compuestos de un anión no-coordinante y un contra catión. Como el ingrediente (c) se mencionan dicloruro de alquilaluminio, cloruro de dialquilaluminio, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, un complejo de cloruro de zinc y una base de Lewis tal como alcohol, un complejo de cloruro de magnesio y una base de Lewis tal como alcohol o similar, cloruro de bencilo, cloruro de t-butilo, bromuro de bencilo, bromuro de t-butilo, trifenil carbonio tetrakis(pentafluorofenil)borato. Estos ingredientes (c) se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

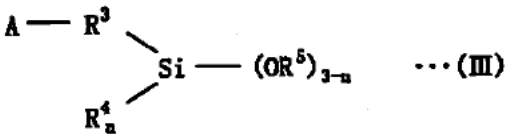
El iniciador de la polimerización se puede preparar previamente usando los ingredientes (a), (b) y (c), anteriormente descritos y si es necesario el mismo compuesto de dieno conjugado y/o el mismo compuesto de vinilo aromático como los monómeros para la polimerización. Por otra parte, se pueden usar soportados en una parte o en su totalidad de los ingredientes (a) ó (c) en un sólido inactivo. La cantidad de cada ingrediente usada se puede establecer correctamente, y la cantidad del ingrediente (a) es típicamente 0,001 a 0,5 mmol por 100 g del monómero. Además, es preferentemente una relación molar de ingrediente (b) / ingrediente (a) 5 a 1.000, y es preferentemente una relación molar de ingrediente (c) / ingrediente (a) 0,5 a 10.

La temperatura de polimerización en la polimerización por coordinación está preferentemente dentro de un intervalo de -80 a 150 °C, más preferentemente -20 a 120 °C. Como el disolvente para la polimerización por coordinación se puede usar un disolvente de hidrocarburo inactivo a la reacción mencionado en la polimerización aniónica, y las concentraciones de los monómeros en la disolución de reacción son las mismas que en el caso de la polimerización aniónica. Por otra parte, la presión de reacción en la polimerización por coordinación es la misma que en el caso de la polimerización aniónica, y las materias de partida usadas en la reacción también son preferentemente aquellas en las que se han eliminado substancialmente las sustancias que obstruyen la reacción tales como agua, oxígeno, dióxido de carbono, compuesto protónico y similares.

Cuando el sitio activo de la polimerización del copolímero con el sitio activo de la polimerización se modifica con el agente modificador, como el agente modificador se usa un compuesto que contiene nitrógeno, un compuesto que contiene silicio y un compuesto que contiene estaño. En este caso, se puede introducir un grupo funcional que contiene nitrógeno, un grupo funcional que contiene silicio o un grupo funcional que contiene estaño a través de una reacción de modificación.

El compuesto que contiene nitrógeno útil como el agente modificador tiene un grupo amino sustituido o no sustituido, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrito o grupo piridilo. El compuesto que contiene nitrógeno adecuado para el agente modificador incluye compuestos de isocianato tales como difenilmetano diisocianato, MDI crudo, trimetilhexametilen diisocianato, tolilen diisocianato, y así sucesivamente, 4-(dimetilamino)benzofenona, 4-(dietilamino)benzofenona, 4-dimetilaminobenciliden anilina, 4-dimetilaminobenciliden butilamina, dimetilimidazolidinona, N-metilpirrolidona.

Además, el compuesto que contiene silicio útil como el agente modificador es preferentemente un compuesto hidrocarbiloxi silano representado por la siguiente fórmula (III):



[en donde A es un grupo monovalente con al menos un grupo funcional seleccionado de (tio)epoxi, (tio)isocianato, (tio)cetona, (tio)aldehído, imina, amida, triéster de ácido isocianúrico, hidrocarbiléster del ácido (tio)carboxílico, una sal de metal del ácido (tio)carboxílico, anhídrido carboxílico, un haluro del ácido carboxílico, dihidrocarbiléster del ácido carbónico, amina terciaria cíclica, amina terciaria acíclica, nitrilo, piridina, sulfuro y multi-sulfuro; R^3 es un enlace sencillo o un grupo hidrocarburo bivalente inactivo; R^4 y R^5 son independientemente un grupo hidrocarburo alifático monovalente con un número de átomos de carbono de 1-20 ó un grupo hidrocarburo aromático monovalente con un número de átomos de carbono de 6–18; n es un número entero de 0-2; cuando existen varios grupos OR^5, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluyen en la molécula protón activo y sal de onio] y un condensado parcial del mismo, así como un compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por la siguiente fórmula (IV):

$$R^6_P\text{-Si-}(OR^7)_{4-p} \qquad \ldots(IV)$$

(en donde R^6 y R^7 son independientemente un grupo hidrocarburo alifático monovalente con un número de átomos de carbono de 1-20 o un grupo hidrocarburo aromático monovalente con un número de átomos de carbono de 6-18; p es un número entero de 0-2; cuando existen varios grupos OR^7, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluyen en la molécula protón activo y sal de onio) y un condensado parcial del mismo.

En el grupo funcional de A de la fórmula (III), la imina incluye cetimina, aldimina y amidina, y el éster del ácido (tio)carboxílico incluye un éster de un ácido carboxílico insaturado tal como acrilato, metacrilato o similar, y la amina terciaria cíclica incluye amina aromática N,N-disustituida tales como anilina N,N-disustituida o similar, y la amina terciaria cíclica puede incluir (tio)éter como una parte de un anillo. Como un metal de una sal de metal del ácido (tio)carboxílico se puede mencionar un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, Al, Sn, Zn.

El grupo hidrocarburo inerte bivalente en R^3 es preferentemente un grupo alquileno con un número de átomos de carbono de 1-20. El grupo alquileno puede ser lineal, ramificado o cíclico, pero es particularmente preferente la cadena lineal. Como el grupo alquileno lineal se mencionan grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo hexametileno, grupo octametileno, grupo decametlleno, grupo dodecametileno.

Como R^4 y R^5 se mencionan un grupo alquilo con un número de átomos de carbono de 1-20, un grupo alquenilo con un número de átomos de carbono de 2-18, un grupo arilo con un número de átomos de carbono de 6-18, un grupo aralquilo con un número de átomos de carbono de 7-18. En este caso, el grupo alquilo y el grupo alquenilo puede ser lineal, ramificado o cíclico, e incluye, por ejemplo, grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo octilo, grupo decilo, grupo dodecilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo vinilo, grupo propenilo, grupo alilo, grupo hexenilo, grupo octenilo, grupo ciclopentenilo, grupo ciclohexenilo. Además, el grupo arilo puede tener un sustituyente en el anillo aromático tal como grupo un alquilo inferior o similar, e incluye, por ejemplo, grupo fenilo, grupo tolilo, grupo xililo, grupo naftilo. Además, el grupo aralquilo puede tener un sustituyente en el anillo aromático tal como un grupo alquilo inferior, e incluye, por ejemplo, grupo bencilo, grupo fenetilo, grupo naftilmetilo.

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

En el compuesto hidrocarbiloxi silano representado por la fórmula (III), como el compuesto hidrocarbiloxi silano que contiene el grupo (tio)epoxi se puede mencionar, por ejemplo, 2-glicidoxietil trimetoxisilano, 2-glicidoxietil trietoxisilano, (2-glicidoxietil)metil dimetoxisilano, 3-glicidoxipropil trimetoxisilano, 3-glicidoxipropil trietoxisilano, (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 sustituyendo el grupo epoxi en estos compuestos con un grupo tioepoxi. Entre ellos, son particularmente preferentes el 3-glicidoxipropil trietoxisilano y el 3-glicidoxipropil trimetoxisilano.

Como el compuesto de hidrocarbiloxi silano que contiene el grupo imina se puede mencionar N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(1-metiletiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-etilideno-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(1-metilpropilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(4-N,N-dimetilaminobencilideno)-3 (trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(ciclohexilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina así como compuestos de trimetoxisililo, compuestos de metildietoxisililo, compuestos de etildietoxisililo, compuestos de metildimetoxisililo, compuestos de etildimetoxisililo y similares correspondientes a estos compuestos de trietoxisililo. Entre ellos son particularmente preferentes el N-(1-metilpropilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina y el N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina.

Como el compuesto que contiene el 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, N-(3-metildietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol y similares. Entre ellos, es preferente el N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol.

Como el compuesto que contiene el grupo éster del ácido carboxílico se mencionan 3-metacriloiloxipropil trietoxisilano, 3-metacriloiloxipropil trimetoxisilano, 3-metacriloiloxipropil metildietoxisilano, 3-metacriloiloxipropil triisopropoxisilano y similares. Entre ellos, es preferente el 3-metacriloiloxipropil trimetoxisilano.

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

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

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

Como el compuesto de hidrocarbiloxisilano que contiene el grupo amina terciaria acíclica se mencionan 3-dimetilaminopropil(trietoxi) silano, 3-dimetilaminopropil(trimetoxi) silano, 3-dietilaminopropil(trietoxi) silano, 3-dietilaminopropil(trimetoxi) silano, 2-dimetilaminoetil(trietoxi) silano, 2-dimetilaminoetil(trimetoxi) silano, 3-dimetilaminopropil(dietoxi) metilsilano, 3-dibutilaminopropil(trietoxi) silano. Entre ellos son preferentes el 3-dietilaminopropil(trietoxi) silano y el 3-dimetilaminopropil(trietoxi) silano.

Como el otro compuesto de hidrocarbiloxisilano se mencionan 2-(trimetoxisililetil) piridina, 2-(trietoxisililetil) piridina, y 2-cianoetiltrietoxi silano.

Los compuestos hidrocarbiloxisilano de la fórmula (III) se pueden usar solos o en una combinación de dos o más. Además, se puede usar un condensado parcial del compuesto de hidrocarbiloxisilano.

En la fórmula (IV), R^6 y R^7 son los mismos que se mencionan para R^4 y R^5 de la fórmula (III), respectivamente.

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

Los compuestos de hidrocarbiloxisilano de la fórmula (IV) se pueden usar solos o en una combinación de dos o más. Además, se puede usar un condensado parcial del compuesto de hidrocarbiloxisilano.

El agente modificador también es preferentemente un agente de acoplamiento representada por la siguiente fórmula (V):

$$\mathbf{R^8_aZX_b} \qquad \ldots(V)$$

[en donde R_8 se selecciona independientemente del grupo que consiste en un grupo alquilo con un número de átomos de carbono de 1-20, un grupo cicloalquilo con un número de átomos de carbono de 3-20, un grupo arilo con un número de átomos de carbono de 6-20 y un grupo aralquilo con un número de átomos de carbono de 7-20; Z es estaño o silicio; X es independientemente cloro o bromo; y a es de 0-3 y b es 1-4 a condición de que a + b = 4]. La resistencia al flujo en frío del copolímero (B) se puede mejorar modificando con el agente de acoplamiento de la fórmula (V). El copolímero (B) obtenido por la modificación con el agente de acoplamiento de la fórmula (V) tiene al menos un enlace estaño-carbono y un enlace silicio-carbono.

Como R^8 en la fórmula (V) se mencionan grupo metilo, grupo etilo, grupo n-butilo, grupo neofilo, grupo ciclohexilo, grupo n-octilo, grupo 2-etilhexilo. Además, el agente de acoplamiento de la fórmula (V) es preferentemente $SnCl_4$, R^8SnCl_3, $R^8{}_2SnCl_2$, $R^8{}_3SnCl$, $SiCl_4$, R^8SiCl_3, $R^8{}_2SiCl_2$, $R^8{}_3SiCl$, y son particularmente preferentes $SnCl_4$, y $SiCl_4$.

La reacción de modificación del sitio activo de polimerización con el agente modificador anteriormente mencionado preferentemente se lleva a cabo mediante una reacción en disolución. En esta disolución se pueden incluir los

monómeros usados en la polimerización. Además, el sistema de reacción de la reacción de modificación no está particularmente limitado y puede ser un sistema por lotes o un sistema en continuo. Además, la temperatura de reacción de la reacción de modificación no está particularmente limitada siempre y cuando proceda la reacción, y se pueda aceptar la temperatura de reacción en la reacción de polimerización como tal. La cantidad de agente modificador usada está preferentemente dentro de un intervalo 0,25 a 3,0 mol, más preferentemente de 0,5 a 1,5 moles por 1 mol del iniciador de polimerización usado para producir el copolímero.

En la invención, la disolución de reacción que contiene el copolímero (B) se puede secar para separar el copolímero (B) y luego mezclar el copolímero resultante (B) en el componente de caucho (A), o la disolución de reacción que contiene el copolímero (B) se puede mezclar con un cemento de caucho del componente de caucho (A) a un estado de disolución y luego secarlo para obtener la mezcla del componente de caucho (A) y el copolímero (B).

La composición de caucho según la invención preferentemente contiene además 30 a 90 partes en peso de un material de relleno en base a 100 partes en peso del componente de caucho (A). Cuando la cantidad de material de relleno mezclado es menos de 30 partes en peso, las características de fractura y de la resistencia al desgaste del caucho vulcanizado no son suficientes, mientras que cuando se superan 90 partes en peso, tiende a deteriorarse la trabajabilidad. El negro de humo es preferentemente FEF, SRF, HAF, ISAF y los negros de humo de grado SAF, y son más preferentes HAF, ISAF y negros de humo de grado SAF. Por otro lado, la sílice es preferentemente sílice precipitada, humo de sílice y similares, y es más preferente la sílice precipitada. Estos materiales de relleno de refuerzo se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

La composición de caucho según la invención puede contener además un agente emoliente. Como el agente emoliente se mencionan aceites de proceso tal como un aceite parafínico, un aceite nafténico, un aceite aromático. El aceite aromático es preferente a la vista de las características de fractura y de la resistencia al desgaste, y el aceite nafténico y el aceite parafínico son preferentes a la vista de la baja acumulación de calor y de las características a baja temperatura. La cantidad de agente emoliente mezclada no está particularmente limitada, pero el agente emoliente se mezcla preferentemente de manera que la cantidad total del copolímero de bajo peso molecular (B) y el agente emoliente mezclado puede ser 2 a 80 partes en peso en base a 100 partes en peso del componente de caucho (A). Cuando la cantidad total del copolímero de bajo peso molecular (B) y del agente emoliente mezclado supera 80 partes en peso, tienden a deteriorarse las características de fractura del caucho vulcanizado.

En la composición de caucho de la invención se pueden mezclar correctamente los aditivos generalmente usados en la industria del caucho tales como un antioxidante, un agente de acoplamiento de silano, un acelerador de la vulcanización, una ayuda para acelerar la vulcanización, un agente de vulcanización y similares dentro de un ámbito de no dañar el objeto de la invención, además del componente de caucho (A) anteriormente mencionado, el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular, el material de relleno y el agente emoliente. Como estos aditivos se pueden usar preferentemente los que están disponibles comercialmente. La composición de caucho se puede producir mezclando el componente de caucho (A) con el copolímero de bajo peso molecular (B), y, si es necesario, los aditivos debidamente seleccionados y por molienda, calentamiento, extrusión, etc.

El neumático según la invención se caracteriza por usar la composición de caucho anteriormente mencionada en al menos la parte en contacto con el terreno de la porción de la banda de rodadura. El neumático que usa la composición de caucho en al menos la parte en contacto con el terreno de la porción de la banda de rodadura tiene una excelente estabilidad en la dirección y bajo consumo de combustible. El neumático según la invención no está particularmente limitado siempre y cuando la composición de caucho anteriormente mencionada se use en al menos la parte en contacto con el terreno de la porción de la banda de rodadura, y se pueda producir por el método habitual. Por otra parte, como un gas de relleno en el neumático se puede usar aire normal o aire con una presión parcial de oxígeno regulada o también gases inertes tales como nitrógeno, argón, helio.

Se dan los siguientes ejemplos a modo de ilustración de la invención y no pretenden ser limitaciones de la misma.

< Producción de los Ejemplos 1-4 de los Copolímeros (B)>

A un recipiente de vidrio a presión de 800 mL seco y purgado con nitrógeno se añaden 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 13 g de estireno y 0,90 mmol de ditetrahidrofuril propano, y además se añaden 0,90 mmol de n-butilo de litio (n-BuLi), y luego se lleva a cabo la reacción de polimerización a 50 °C durante 2 horas. La conversión es aproximadamente 100 %. Luego, una cantidad que se muestra en la Tabla 1 de un agente modificador que se muestra en la Tabla 1 se añade inmediatamente al sistema de polimerización y de forma adicional se lleva a cabo la reacción de modificación a 50 °C durante 30 minutos. A partir de entonces, se añaden 0,5 mL de una disolución de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5 % en peso) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y luego se seca según una manera habitual para obtener un copolímero (B-1) - (B-4).

<Método de Producción del Copolímero (B-5)>

A un recipiente de vidrio a presión de 800 mL seco y purgado con nitrógeno se añaden 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 13 g de estireno y 0,90 mmol de ditetrahidrofuril propano, y además se añaden 0,90 mmol de n-butilo de litio (n-BuLi), y luego se lleva a cabo la reacción de polimerización a 50 °C durante 2 horas. La conversión es aproximadamente 100 %. A partir de entonces, se añaden 0,5 mL de una disolución de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5 % en peso) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y luego se seca según una manera habitual para obtener un copolímero (B-5).

<Métodos de Producción de los Copolímeros (B-6) y (B-8) - (B-13)>

A un recipiente de vidrio a presión de 800 mL seco y purgado con nitrógeno se añaden 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 13 g de estireno y 0,90 mmol de ditetrahidrofuril propano, y además se añaden 0,90 mmol de n-butilo de litio (n-BuLi), y luego se lleva a cabo la reacción de polimerización a 50 °C durante 2 horas. La conversión es aproximadamente 100 %. Luego, una cantidad que se muestra en la Tabla 2 de un agente modificador que se muestra en la Tabla 2 se añade inmediatamente al sistema de polimerización y además se lleva a cabo la reacción de modificación a 50 °C durante 30 minutos. A partir de entonces, se añaden 0,5 mL de una disolución de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5 % en peso) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y luego se seca según una manera habitual para obtener un copolímero (B-6), (B-8), (B-9), (B-10), (B-11), (B-12) ó (B-13).

<Método de Producción del Copolímero (B-7)>

Se obtiene un copolímero (B-7) de la misma manera que el copolímero (B-5) excepto que se usan 0,90 mmol de hexametilen imida de litio preparada in situ [HMI-Li, una relación molar de hexametilen imina (HMI) / litio (Li) = 0,9] en términos de un equivalente de litio como el iniciador de la polimerización en lugar del n-butilo de litio (n-BuLi).

<Métodos de Producción de los Copolímeros (B-14) - (B-15)>

Los copolímeros (B-14) - (B-15) se obtienen de la misma manera que los copolímeros (B-6) y (B-8) - (B-13), excepto que se usan 0,90 mmol de hexametilen imida de litio preparada in situ [HMI-Li, una relación molar de hexametilen imina (HMI) / litio (Li) = 0,9] en términos de un equivalente de litio como el iniciador de la polimerización en lugar del n-butilo de litio (n-BuLi).

El peso molecular ponderado en peso (Mw), la microestructura y el contenido de estireno unido de los copolímeros (B-1) - (B-15) producidos como se ha descrito anteriormente se miden según los siguientes métodos siguientes. Los resultados se muestran en las Tablas 1 y 2.

(1) Peso molecular ponderado en peso (Mw)

El peso molecular ponderado en peso (Mw) de cada polímero como convertido a poliestireno se miden con 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)] con un patrón de poliestireno monodisperso.

(2) Microestructura y Contenido de Estireno Unido

La microestructura del polímero se determinada por un método de infrarrojo (método Morello) y el contenido de estireno unido del polímero se determina a partir de una relación integral del espectro de ^{1}H-NMR.

Tabla 1

		Copolímero Comparativo (B-1)	Copolímero Comparativo (B-2)	Copolímero (B-3)	Copolímero (B-4)	Copolímero (B-5)
Agente modificante	Clase	$SnCl_4$	$SiCl_4$	TEOS *1	S340 *2	No modificado
	Cantidad usada (mmol)	0,20	0,20	0,90	0,90	
Contenido de estireno unido (% en peso)		25	25	25	25	25
Contenido de enlaces de vinilo (%)		65	65	65	65	65
Peso molecular ponderado en peso (Mw)		243.000	260.000	134.000	142.000	80.000

*1 Tetraetoxi silano.

*2 N-(1,3-dimetilbutilideno)-3-(trietoxisilil)- 1-propanoamina.

Tabla 2

		Copolímero (B-5)	Copolímero comparativo (B-6)	Copolímero (B-7)	Copolímero comparativo (B-8)	Copolímero (B-9)	Copolímero (B-10)	Copolímero (B-11)	Copolímero (B-12)	Copolímero (B-13)	Copolímero (B-14)	Copolímero (B-15)
Iniciador de la polimerización	Clase	n-BuLi	n-BuLi	HMI-Li	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	n-BuLi	HMI-Li	HMI-Li
	Cantidad usada (mmol)	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Agente modificador	Clase	Ninguno	TTC *3	Ninguno	MDI *4	DEAB *5	DMI *6	NMP *7	DMABA *8	DMABB *9	DMI *6	MDI *4
	Cantidad usada (mmol)	-	0,9	-	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9	0,9
Contenido de estireno unido (% en peso)		25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Contenido de enlaces de vinilo (%)		65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
Peso molecular ponderado en peso (Mw)		8×10^4	24×10^4	8×10^4	16×10^4	8×10^4	8×10^4	8×10^4	8×10^4	8×10^4	8×10^4	8×10^4
Punto de transición vítrea (°C)		-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25	-25

*3 Tetracloruro de estaño.
*4 MDI crudo, MR400 fabricado Nippon Polyurethane Industry Co., Ltd.
*5 N,N'-dietilamino benzofenona.
*6 Dimetilimidazolidinona.
*7 N-metil- pirrolidona.
*8 4-dimetilaminobenziliden anilina.
*9 4-dimetilaminobenziliden butilamina.

A continuación, se prepara una composición de caucho con una formulación de mezcla como se muestra en la Tabla 3 ó 4 usando los copolímeros (B-1) - (B-15) o aceite aromático, y además se vulcaniza a 160 °C durante 15 minutos para obtener un caucho vulcanizado, y se miden el módulo de almacenamiento (G') y la tangente de pérdida (tan δ) del caucho así vulcanizado según los siguientes métodos. Los resultados se muestran en las Tablas 5-8.

(3) Módulo de Almacenamiento (G') y Tangente de Pérdida (tan δ)

El módulo de almacenamiento (G') y la tangente de pérdida (tan δ) se miden a una temperatura de 50 ºC, una frecuencia de 15 Hz y una elongación de 5 % usando un dispositivo de medición de viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y se muestran mediante un índice en base al módulo de almacenamiento (G') y la tangente de pérdida (tan δ) de la composición de caucho que usa el aceite aromático en cada Tabla (es decir, la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 1 en la Tabla 5, la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 5 en la Tabla 6, la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 9 en la Tabla 7 y la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 12 en la Tabla 8) que son, respectivamente, 100.

En cuanto al módulo de almacenamiento (G'), cuanto mayor sea el valor del índice, mayor es el módulo de almacenamiento. Por otro lado, en cuanto a la tangente de pérdida (tan δ), cuanto menor será el valor del índice, más excelente es la baja acumulación de calor.

Tabla 3

	(partes en peso)
	Formulación A
SBR *10	100
Negro de humo *11	27
Sílice *12	27
Agente de acoplamiento de silano *13	2,5
Aceite aromático o Copolímero (B) *14	15
Ácido esteárico	2
Antioxidante 6C *15	1
Blanco de zinc	3
Acelerante de vulcanización DPG *16	0,8
Acelerante de vulcanización DM *17	1
Acelerante de vulcanización NS *18	1
Azufre	1,5

*10 "# 1500" fabricado por JSR Corporation o S-SBR sintetizado según el siguiente método. El tipo de SBR usado se muestra en las Tablas 5-6.

*11 Seast KH (marca registrada, N339) fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.

*12 Nipsil AQ (marca registrada) fabricado por Nippon Silica Industrial Co., Ltd.

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

*14 Aceite aromático o la clase de copolímeros (B-1) - (B-5) usada se muestra en las Tablas 5-6.

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

*16 Difenil guanidina.

*17 Disulfuro de dibenzotiazilo.

*18 N-t-butil-2-benzotiazil sulfenamida.

(Método de Síntesis del S-SBR)

Se cargan una disolución de butadieno en ciclohexano (16 %) y una disolución de estireno en ciclohexano (21 %) en un recipiente de vidrio a presión de 800 mL seco y purgado con nitrógeno para que existan 40 g de monómero de butadieno y 10 g de monómero de estireno, y se cargan 0,12 mmol de 2,2-ditetrahidrofuril propano y al mismo

tiempo se añaden 0,24 mmol de n-butilo de litio (BuLi), y luego se lleva a cabo la polimerización en un baño de agua caliente a 50 °C durante 1,5 horas. La conversión es aproximadamente 100 %. A partir de entonces, se añaden 0,5 mL de una disolución que contiene 5 % en peso de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol al sistema de polimerización para detener la reacción. Luego, se seca según una forma habitual para obtener S-SBR. El S-SBR resultante tiene un contenido de estireno unido del 25 % en peso y un contenido de enlaces de vinilo del 60 %.

Tabla 4

		(partes en peso)
	Formulación B	Formulación C
SBR *19	100	100
Negro de humo *20	70	-
Sílice *12	-	70
Aceite aromático o SBR líquido *21	30	30
Ácido esteárico	2	2
Antioxidante *15	1	1
Agente de acoplamiento de silano *13	-	7
Blanco de zinc	2,5	2,5
Acelerante de vulcanización DM *17	0,5	1
Acelerante de vulcanización DPG *16	0,3	1
Acelerante de vulcanización NS *18	0,5	1
Azufre	1,5	1,5

*12, *13, *15, *16, *17 y 18* tienen el mismo significado que en la Tabla 3.

*19 "# 1500" fabricado por JSR Corporation.

*20 ISAF, un área de superficie específica de absorción de nitrógeno (N_2SA) = 111 m^2/g.

*21 Aceite aromático o la clase de SBR líquido [copolímeros (B-5) - (B-15)] usada se muestra en las Tablas 7-8.

Tabla 5

	La formulación de mezcla de la composición de caucho es la formulación A. "# 1500", fabricado por JSR Corporation se usa como SBR (*10).					
	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo 1	Ejemplo 2
Aceite aromático o la clase de copolímero (B) usado	Aceite aromático	Copolímero (B-5)	Copolímero (B-1)	Copolímero (B-2)	Copolímero (B-3)	Copolímero (B-4)
Módulo de almacenamiento (G') [índice]	100	115	130	128	125	122
Tangente de pérdida (tan δ) [índice]	100	93	88	90	83	80

Tabla 6

	La formulación de mezcla de la composición de caucho es la formulación A. El S-SBR sintetizado se usa como SBR (*10).					
	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Aceite aromático o la clase de copolímero (B) usado	Aceite aromático	Copolímero (B-5)	Copolímero (B-1)	Copolímero (B-2)	Copolímero (B-3)	Copolímero (B-4)
Módulo de almacenamiento (G') [índice]	100	112	127	125	121	120
Tangente de pérdida (tan δ) [índice]	100	92	85	88	80	78

Como se ve en las Tablas 5 y 6, las composiciones de caucho en los Ejemplos que usan los copolímeros (B-3) - (B-4) con al menos un grupo funcional en lugar del aceite aromático tienen un módulo de almacenamiento (G') altamente mejorado y una tangente de pérdida (tan δ) considerablemente reducida en comparación con las composiciones de caucho en los Ejemplos Comparativos 1 y 5 que usan el aceite aromático. Además, las composiciones de caucho en los Ejemplos Comparativos 2 y 4 que usan el copolímero sin modificar (B-5) tienen un módulo de almacenamiento (G') más alto y una tangente de pérdida (tan δ) más baja que las composiciones de caucho en los Ejemplos Comparativos 1 y 5 que usan el aceite aromático, pero tienen un más bajo módulo de almacenamiento (G') y una más alta tangente de pérdida (tan δ) que las composiciones de caucho en los Ejemplos.

Tabla 7

La formulación de mezcla de la composición de caucho es la formulación B (conteniendo negro de humo).			
	Aceite aromático o la clase de copolímero (B) usado	Módulo de almacenamiento (G') [índice]	Tangente de pérdida (tan δ) [índice]
Ejemplo Comparativo 9	Aceite aromático	100	100
Ejemplo Comparativo 10	Copolímero (B-5)	120	93
Ejemplo Comparativo 11	Copolímero (B-6)	135	86
Ejemplo 5	Copolímero (B-7)	137	88
Ejemplo Comparativo 12	Copolímero (B-8)	136	84
Ejemplo 6	Copolímero (B-9)	134	88
Ejemplo 7	Copolímero (B-10)	140	82
Ejemplo 8	Copolímero (B-11)	136	89
Ejemplo 9	Copolímero (B-12)	133	87
Ejemplo 10	Copolímero (B-13)	130	90
Ejemplo 11	Copolímero (B-14)	140	78
Ejemplo 12	Copolímero (B-15)	139	80

Tabla 8

La formulación de mezcla de la composición de caucho es la formulación C (conteniendo sílice).			
	Aceite aromático o la clase de copolímero (B) usado	Módulo de almacenamiento (G') [índice]	Tangente de pérdida (tan δ) [índice]
Ejemplo Comparativo 13	Aceite aromático	100	100
Ejemplo Comparativo 14	Copolímero (B-5)	112	94
Ejemplo Comparativo 15	Copolímero (B-6)	113	94
Ejemplo 13	Copolímero (B-7)	118	90
Ejemplo Comparativo 16	Copolímero (B-8)	117	91
Ejemplo 14	Copolímero (B-9)	120	87
Ejemplo 15	Copolímero (B-10)	122	85
Ejemplo 16	Copolímero (B-11)	120	89
Ejemplo 17	Copolímero (B-12)	116	90
Ejemplo 18	Copolímero (B-13)	115	91
Ejemplo 19	Copolímero (B-14)	125	87
Ejemplo 20	Copolímero (B-15)	123	86

Como se ve en las Tablas 7 y 8, las composiciones de caucho en los Ejemplos 5-12 y 13–20 que usan los copolímeros de (B-7) y (B-9)-(B-15) con uno o más grupos funcionales que contienen nitrógeno en lugar del aceite aromático tienen un módulo de almacenamiento (G') altamente mejorado y una tangente de pérdida (tan δ) considerablemente reducida en comparación con las composiciones de caucho en los Ejemplos Comparativos 9 y 13 que usan el aceite aromático.

Además, las composiciones de caucho en los Ejemplos Comparativos 10 y 14 que usan el copolímero sin modificar (B-5) tienen un módulo de almacenamiento (G') más alto y una tangente de pérdida (tan δ) más baja que las composiciones de caucho en los Ejemplos Comparativos 9 y 12 que usan el aceite aromático, pero tienen un módulo de almacenamiento (G') más bajo y una tangente de pérdida (tan δ) más alta que las composiciones de caucho en los Ejemplos.

Por otra parte, las composiciones de caucho en los Ejemplos Comparativos 11 y 15 que usan el copolímero (B-6) obtenido al modificar con tetracloruro de estaño tienen una baja tangente de pérdida (tan δ) en la formulación B que usa negro de humo como un material de relleno, pero tienen una alta tangente de pérdida (tan δ) en la formulación C que usa la sílice como un material de relleno y tienen un módulo de almacenamiento (G') más bajo y una tangente de pérdida (tan δ) más alta que las composiciones de caucho en los Ejemplos 5-12 y 13-20.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho que comprende 2 a 60 partes en peso de un copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular con un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 al 80 % en peso, un contenido de enlaces de vinilo en una porción del compuesto de compuesto de dieno conjugado de 5 al 80 % en peso, un peso molecular ponderado en peso medido con cromatografía de permeación en gel y convertido a poliestireno de más de 50.000 pero no más de 500.000 y al menos un grupo funcional en base a 100 partes en peso de un componente de caucho (A) compuesto de al menos uno de caucho natural y cauchos sintéticos en base a dienos sin modificar,

en donde el compuesto de dieno conjugado en el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular es 1,3-butadieno o isopreno.

en donde el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular tiene un peso molecular ponderado en peso medido con cromatografía de permeación en gel antes de introducir el grupo funcional y de convertirlo a poliestireno de 50.000 a 150.000,

en donde el grupo funcional del copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular es un grupo funcional que contiene estaño, un grupo funcional que contiene silicio o un grupo funcional que contiene nitrógeno, y

en donde el grupo funcional que contiene nitrógeno es un grupo amino sustituido o no sustituido, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo o grupo piridilo.

2. Una composición de caucho según la Reivindicación 1, en donde el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular se forma a través de una modificación con un compuesto que contiene estaño, un compuesto que contiene silicio, o un compuesto que contiene nitrógeno.

3. Una composición de caucho según la Reivindicación 1, en donde no menos del 50 % en peso del componente de caucho (A) es caucho de copolímero de estireno-butadieno.

4. Una composición de caucho según la Reivindicación 1, en donde el compuesto de vinilo aromático en el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular es estireno.

5. Una composición de caucho según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 4, que además contiene 30 a 90 partes en peso de un material de relleno en base a 100 partes en peso del componente de caucho (A).

6. Una composición de caucho según la Reivindicación 5, en donde el material de relleno es negro de humo y/o sílice.

7. Una composición de caucho según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 6, en donde una cantidad total del copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular y de un agente emoliente mezclada es 2 a 80 partes en peso en base a 100 partes en peso del componente de caucho (A).

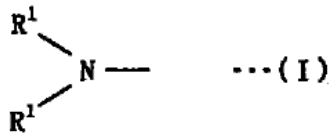
8. Una composición de caucho según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 7, en donde el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular tiene un peso molecular ponderado en peso medido con cromatografía de permeación en gel y convertido a poliestireno de más de 50.000 pero no más de 400.000.

9. Una composición de caucho según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 8, en donde el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular tiene un punto de transición vítrea (Tg) de no más de 0 °C.

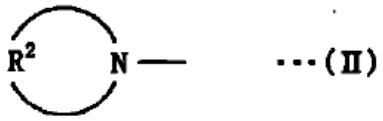
10. Una composición de caucho según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 9, en donde el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular se forma a través de una polimerización usando un compuesto orgánico de metal alcalino o un compuesto de metal de tierras raras.

11. Una composición de caucho según la Reivindicación 10, en donde el compuesto orgánico de metal alcalino es un alquilo de litio.

12. Una composición de caucho según cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 11, en donde el grupo funcional que contiene nitrógeno se selecciona del grupo que consiste en un grupo amino sustituido representado por la siguiente fórmula (I):



[en donde R^1 es independientemente un grupo alquilo con un número de átomos de carbono de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo] y un grupo amino cíclico representado por la siguiente fórmula (II):



[en donde R^2 es un grupo alquileno con 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo N-alquilamino-alquileno].

13. Una composición de caucho según la Reivindicación 1, en donde el copolímero (B) de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular se forma por (1) copolimerizar al compuesto de vinilo aromático y al compuesto de dieno conjugado con un iniciador de la polimerización para producir un copolímero de compuesto de dieno conjugado - compuesto de vinilo aromático con un sitio activo de polimerización y luego modificar el sitio activo de polimerización con un agente modificante, ó (2) copolimerizar el compuesto de vinilo aromático y el compuesto de dieno conjugado con un iniciador de la polimerización con un grupo funcional.

14. Un neumático caracterizado por usar una composición de caucho según se reivindica en cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 13, en al menos una parte en contacto con el terreno de una porción de la banda de rodadura.