

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 382 478**

51 Int. Cl.:
C08L 19/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05816669 .5**
96 Fecha de presentación: **19.12.2005**
97 Número de publicación de la solicitud: **1829925**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.09.2007**

54 Título: **Composición de caucho, procedimiento para producirla y neumático**

30 Prioridad:
22.12.2004 JP 2004371923

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
08.06.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
08.06.2012

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

72 Inventor/es:
SUZUKI, Eiju

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 382 478 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, procedimiento para producirla y neumático.

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho, a un procedimiento para producirla y a un neumático. Más en particular, la presente invención se refiere a una composición de caucho que tiene una excelente interacción entre un componente de caucho y negro de carbón, que permite la mejora de la dispersabilidad del negro de carbón y que es capaz de proporcionar un neumático que es excelente en cuanto a la propiedad de baja generación de calor, propiedades de rotura y resistencia a la abrasión; un procedimiento para producir la mencionada composición con una alta eficiencia, y un neumático hecho con la composición descrita antes y que tiene las propiedades antes
10 mencionadas.

Técnica antecedente

En los últimos años, el requerimiento de reducción del consumo de combustible de los automóviles está siendo más estricto en cuanto al movimiento global de regular la emisión de dióxido de carbono, junto con el requerimiento social del ahorro de energía y un interés creciente en las cuestiones ambientales. Para satisfacer este requerimiento, se ha demandado una mejora de las propiedades de los neumáticos, más en particular, una reducción de la resistencia a rodadura de un neumático. Se ha estudiado un procedimiento de optimización de la estructura de un neumático como procedimiento para reducir la resistencia a la rodadura de un neumático, pero hasta el momento el procedimiento más común ha sido el uso de una composición de caucho que genera menos calor.
15

Para obtener tal composición de caucho que genera menos calor se han desarrollado un gran número de técnicas para intensificar la dispersabilidad de una carga usada para una composición de caucho. Entre tales técnicas esta siendo muy popular particularmente un procedimiento en el que un terminal activo polimerizable de un polímero de base dieno, obtenido por polimerización aniónica usando un compuesto orgánico de litio, se modifica con un grupo funcional que interacciona con una carga.
20

Entre tales procedimientos, los conocidos como representativos son un procedimiento en el que se usa negro de carbón como carga para modificar un extremo activo polimerizable con un compuesto de estaño (véase, por ejemplo, documento patente 1) y un procedimiento en el que se usa negro de carbón de la misma manera para introducir un grupo amino en el extremo activo polimerizable (véase, por ejemplo, documento patente 2). Estos procedimientos son capaces de aumentar la dispersabilidad del negro de carbón. Sin embargo, se demanda un mayor aumento de la dispersabilidad del negro de carbón.
25

Por otra parte, se ha dado a conocer un polímero modificado que se obtiene introduciendo alcoxisilano que tiene un grupo dialquilamino en un extremo activo de un polímero obtenido por polimerización aniónica usando alquil-litio o amida de litio como iniciador de polimerización (véase, por ejemplo, documentos patentes 3 y 4). Sin embargo, el uso del polímero modificado mencionado, en el que el grupo amino está sustituido con un grupo dialquilo que tiene menos efecto sobre el negro de carbón, no da efectos suficientes en comparación con el uso de un polímero modificado obtenido usando un modificador basado en estaño, en particular para mezclas que contienen una gran cantidad de negro de carbón.
30
35

Además, se ha dado a conocer una composición de caucho que incluye un polímero modificado obtenido usando un compuesto hidroxycarboxisilano como agente modificador y un compuesto éster basado en estaño (véase, por ejemplo, documento patente 5). Sin embargo, la composición de caucho mejora significativamente el efecto de pérdida-reducción respecto a las cargas de negro de carbón, pero su efecto en cuanto a pérdida-reducción respecto a las cargas de negro de carbón no es suficiente.
40

Documento de patente 1: JP B 5-87530

Documento de patente 2; JP 62-207342 A

Documento de patente 3: JF 06-53763 B

45 Documento de patente 4: JF 06-57767 B

Documento de patente 5: WO 03/087171

Son también conocidas composiciones de caucho por los documentos EP 145750, JP-2004-535886 y JP 2000 0058850.

Descripción de la invención

A las vista de las circunstancias antes mencionadas, es un objetivo de la presente invención proporcionar una composición de caucho que tenga una excelente interacción entre un componente de caucho y negro de carbón, que permita una mejora de la dispersabilidad del negro de carbón y que sea capaz de proporcionar un neumático que sea excelente en cuanto a las propiedades de baja generación de calor, de rotura, resistencia a la abrasión y similares; un procedimiento para producir tal composición con alta eficiencia, y un neumático hecho de la composición descrita y que tenga las propiedades antes mencionadas.

Los inventores de la presente invención han hecho extensos estudios para conseguir el objetivo antes mencionado y, como resultado, han encontrado que una composición de caucho que incluye un polímero modificado que tiene una estructura de amina especificada y un oxidante suave tal como óxido de plata tiene una excelente interacción entre un componente del caucho y negro de carbón y puede proporcionar un neumático excelente en cuanto a la propiedad de baja generación de calor, la propiedad de rotura y la resistencia a la abrasión.

Además, los inventores de la presente invención han encontrado que, usando un procedimiento de mezcla especificado, se puede obtener una composición de caucho excelente en particular en cuanto a la propiedad de pérdida-reducción.

La presente invención se ha realizado sobre la base de estos hallazgos.

Por tanto, la presente invención proporciona:

(1) una composición de caucho que incluye: (A) un componente de caucho que contiene un polímero modificado que tiene una estructura de amina prótica y (B) un modificador; en la que el oxidante es óxido cuproso (Cu_2O) y/u óxido de plata (Ag_2O).

(2) la composición de caucho de acuerdo con el rasgo mencionado en el apartado (1) en el que el polímero modificado como componente (A) se obtiene por un procedimiento de producción que incluye las etapas de

(a) hacer reaccionar un compuesto que contiene un grupo funcional amina prótica, de fórmula (I):



en la que X^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con un sitio activo del polímero para producir un enlace, Y^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional amina prótica en la que el protón activo es hidrógeno unido a nitrógeno, y A^1 es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con un compuesto organometálico alcalino o alcalinotérreo para metalizar el protón activo del compuesto que contiene el grupo funcional amina prótica con un metal alcalino o alcalinotérreo obteniéndose un modificador;

(b) hacer reaccionar el modificador con un polímero que tiene un sitio activo en el sitio activo obteniéndose un producto intermedio modificado del polímero, y

(c) separar el metal del sitio metalizado del producto intermedio modificado del polímero produciendo un protón activo;

(3) la composición de caucho de acuerdo con el apartado (1), obteniéndose el polímero modificado como componente A por un procedimiento de producción que incluye la etapa de

(d) hacer reaccionar el compuesto que contiene un grupo funcional amina prótica representado por la fórmula general (I):



en la que X^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con un sitio activo del polímero para producir un enlace, Y^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional amina prótica en la que el protón activo es hidrógeno unido a nitrógeno, y A^1 es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con un compuesto haluro de alquilsililo;

(e) hacer reaccionar el modificador con un polímero que tiene un sitio activo en el sitio activo obteniéndose un producto intermedio modificado del polímero, y

(f) separar el grupo alquilsililo de un sitio alquilsililado del producto intermedio modificado del polímero reproduciendo un protón activo;

- (4) la composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de los rasgos mencionados en los apartados (1) a (9), conteniendo el componente de caucho (A) 10% en masa o más del polímero modificado y conteniendo la composición de caucho además 0,05 partes en masa y menos de 5 partes en masa del oxidante (B) por 100 partes en masa del componente (A);
- 5 (5) la composición de caucho de acuerdo con uno cualquiera de los rasgos antes mencionados en los apartados (1) a (4), composición que contiene 10 partes en masa de negro de carbón (C) por 100 partes en masa del componente (A);
- (6) la composición de caucho de acuerdo con uno cualquiera de los rasgos mencionados en los anteriores apartados (1) a (5), que es curable por azufre;
- 10 (7) un procedimiento de producir la composición de caucho de acuerdo con uno cualquiera de los rasgos mencionados en los apartados (1) a (6) antes mencionados, incluida una etapa de mezcla del polímero modificado del componente (A) y el componente (B);
- (8) el procedimiento de acuerdo con los rasgos mencionados en el apartado (7), en el que el ingrediente a componer y/o el caucho se mezclan con una mezcla del polímero modificado del componente (A) y el componente (B);
- 15 (9) el procedimiento de acuerdo con los rasgos mencionados en el anterior apartado (7), en el que la mezcla del polímero modificado del componente (A) y el componente (B) y el negro de carbón, o el polímero modificado del componente (A), el componente (B) y el negro de carbón se mezclan y luego se añade un antioxidante a la mezcla resultante,
- 20 (10) el procedimiento de acuerdo con uno cualquiera de los rasgos mencionados en uno cualquiera de los apartados (7) a (9), en el que se mezclan en la misma etapa un antioxidante y un agente de vulcanización; y
- (11) un neumático que incluye la composición de caucho de acuerdo con uno cualquiera de los rasgos mencionados en los anteriores apartados (1) a (6).

Mejor modo de realización de la invención

- 25 La composición de caucho de la presente invención es una composición que incluye (A) un componente de caucho que contiene un polímero modificado que tiene una estructura de amina prótica y (B) un oxidante.

El polímero modificado que tiene estructura de amina prótica del componente (A) incluye un polímero modificado I obtenido usando un primer polímero modificador y un polímero modificado II obtenido usando un modificador como se indica más adelante.

- 30 El primer modificador se obtiene haciendo reaccionar un compuesto que contiene un grupo funcional de amina prótica representado por la siguiente fórmula general (I) con un compuesto orgánico de metal alcalino o un compuesto orgánico de metal alcalinotérreo en una etapa (a). Por otra parte, el segundo modificador se obtiene haciendo reaccionar el compuesto que contiene un grupo funcional amina prótica representado por la siguiente fórmula general (I) con un haluro de alquilsililo en una etapa (d).

- 35 El primer modificador puede contener un compuesto de litio o compuesto similar como iniciador de polimerización usado en la polimerización de polímeros de dieno descritos aquí más adelante. El producto de reacción en este caso tiene la ventaja de que se puede usar en una posterior etapa (b) sin un postratamiento particular. Por otra parte, el segundo modificador es ventajoso en cuanto a que su estabilidad en el tiempo es superior a la del primer modificador y, por ello, se descompone difícilmente, de manera que se obtiene un compuesto diana de alta pureza mediante una
- 40 etapa de purificación apropiada

El compuesto que contiene un grupo funcional amina prótica actúa como material para el modificador anterior, que debe tener un grupo funcional amina prótica y también un grupo funcional que reacciona con un polímero que tiene un sitio activo de tipo organometálico en el sitio activo del polímero, incluye, tomando esto en consideración, un compuesto que contiene un grupo funcional amina prótica representado por la fórmula (I)

- 45
$$X^1-A^1-Y^1 \quad (I)$$

en la que X^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con un sitio activo del polímero para producir un enlace, Y^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional amina prótica en la que el protón activo es hidrógeno unido a nitrógeno, y A^1 es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono.

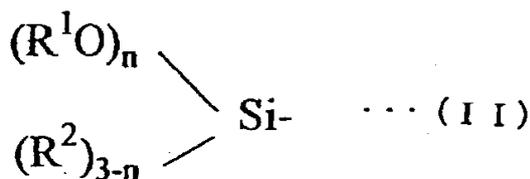
- 50 La reacción del compuesto que contiene el grupo funcional amina prótica con un compuesto organo de un metal

alcalino o metal alcalinotérreo puede proporcionar el primer modificador, mientras que la reacción del compuesto que contiene el grupo funcional amina prótica con un haluro de alquilsililo puede producir el segundo modificador. El haluro de alquilsililo que se puede usar en la producción del segundo modificador es, por ejemplo, cloruro de trimetilsililo, que es particularmente preferible.

- 5 En la fórmula general (I), entre los ejemplos específicos del grupo funcional amina prótica, en la que un protón activo está unido a nitrógeno, que tiene el grupo orgánico monovalente representado por Y^1 , figuran aminas primarias y sales de onio de las mismas, amidas primarias, amidas secundarias, acetilamida, imino, carbamoilo y ureido.

Entre los ejemplos del grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, representado por A^1 , figuran grupos alquileo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, grupos alquenilo que tienen de 2 a 20 átomos de carbono, grupos arileno que tienen de 6 a 20 átomos de carbono y grupos arilalquileo que tienen de 7 a 20 átomos de carbono. Entre estos son preferibles los grupos alquileo que tienen de 1 a 20 átomos de carbono, en particular grupos alquileo que tienen de 1 a 10 átomos de carbono. El grupo alquileo puede ser lineal, ramificado o cíclico, siendo preferibles los de cadena lineal. Entre los ejemplos de grupo alquileo lineal figuran un grupo metileno, un grupo etileno, un grupo trimetileno, un grupo tetrametileno, un grupo pentametileno, un grupo hexametileno, un grupo octametileno y un grupo decametileno.

Además, el X^1 de la fórmula (I) anterior no está particularmente limitado siempre que sea un grupo orgánico monovalente que reacciona con un sitio activo del sitio activo de un polímero produciendo un enlace. Sin embargo, entre los ejemplos del grupo funcional que reacciona con un sitio activo de un polímero produciendo un enlace figuran un átomo de halógeno, un grupo carbonilo, un grupo tiocarbonilo, un grupo epoxi, un grupo tioepoxi, un grupo hidroxycarbiloxisililo y un grupo sulfonilo. Preferiblemente, X^1 es un grupo hidroxycarbiloxisililo representado por la fórmula (II)



en la que R^1 y R^2 representan independientemente un grupo hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, n representa un número entero de 1 a 3, con tal que, cuando hay una pluralidad de grupos R^1O , el R^1O puede ser el mismo o diferente y, cuando hay una pluralidad de radicales R^2 , el R^2 puede ser el mismo o diferente.

En la fórmula general (II), entre los ejemplos del grupo hidrocarbilo monovalente que tiene de 1 a 18 átomos de carbono, representado por R^1 o R^2 figuran grupos alquilo que tienen de 1 a 18 átomos de carbono, grupos alqueno que tienen de 2 a 18 átomos de carbono, grupos arilo que tienen de 6 a 18 átomos de carbono y grupos arilalquilo que tienen de 7 a 18 átomos de carbono. Aquí, los grupos alquilo y los grupos alqueno pueden ser lineales, ramificados o cíclicos. Entre los ejemplos de ellos figuran a menudo un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo n-propilo, un grupo isopropilo, un grupo n-butilo, un grupo isobutilo, un grupo s-butilo, un grupo t-butilo, un grupo pentilo, un grupo hexilo, un grupo octilo, un grupo decilo, un grupo dodecilo, un grupo ciclopentilo, un grupo ciclohexilo, un grupo vinilo, un grupo propenilo, un grupo alilo, un grupo hexenilo, un grupo octenilo, un grupo ciclopentenilo y un grupo ciclohexenilo.

El grupo arilo puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo inferior en el anillo aromático y entre los ejemplos de grupo arilo figuran un grupo fenilo, un grupo toloilo, un grupo xililo y un grupo naftilo. Además, el grupo arilalquilo puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo inferior en el anillo aromático y entre los ejemplos de grupo arilalquilo figuran un grupo bencilo, un grupo fenetilo y un grupo naftilmetilo.

Entre los ejemplos preferibles de compuestos que contienen grupos aminofuncionales próticos representados por la fórmula (I) mencionada antes figuran N-metilaminopropiltrimetoxisilano, N-(3-trietoxisililpropil)acetamida, compuesto trimetoxisililo correspondiente al compuesto trietoxisililo, compuesto metildietoxisililo, compuesto etildietoxisililo, compuesto metildimetoxisililo y compuesto etildimetoxisililo. Entre estos los más adecuados son N-metilaminopropiltrimetoxisilano y N-(3-trietoxililpropil)acetamida.

Además, entre los ejemplos de compuestos que contienen grupo aminofuncionales próticos figuran N-fenilaminopropiltrimetoxisilano, N-fenilaminopropiltriethoxisilano, n-butilaminopropilmetoxisilano, n-butilaminopropiltriethoxisilano, 3-(N-aminopropil)trimetoxisilano, N-ciclohexilaminopropiltriethoxisilano y 3-piperazinopropiltrimetoxisilano.

Además, en la presente invención los organocompuestos de metal alcalino o de metal alcalinotérreo usados en la reacción con el compuesto que contiene el grupo funcional amina prótica preferiblemente son compuestos organolitio. El compuesto organolitio pueden ser del mismo tipo que los compuestos de litio usados como iniciadores

de polimerización en la polimerización de polímeros de dieno descritos antes.

De acuerdo con la presente invención, el polímero modificado I y el polímero modificado II del componente de caucho (A) se pueden producir usando los modificadores primero y segundo obtenidos como se ha descrito antes, (b) y (f), haciendo reaccionar secuencialmente los modificadores con un polímero que tiene un sitio activo en el sitio activo obteniéndose productos intermedios modificados de los polímeros, respectivamente, y (c) y (g) separando el metal del sitio metalizado del producto reproduciendo un protón activo.

En las etapas (b) y (f) anteriores, los sitios activos de los polímeros no reaccionan con los grupos funcionales amina prótica con el metal alcalino o el metal alcalinotérreo de los modificadores primero y segundo, respectivamente, pero reaccionan con el grupo X^1 de la fórmula general (I) produciendo productos intermedios modificados de Iso polímeros.

No hay una limitación particular del procedimiento de producción del polímero que tiene el sitio activo en la molécula antes mencionado y se puede usar cualquiera de los procedimientos de polimerización en solución, de polimerización en fase gas y de polimerización a granel, siendo particularmente preferible un procedimiento de polimerización en solución. El tipo de polimerización puede ser por lotes o continuo. Además, el metal del sitio activo preferiblemente es uno seleccionado entre metales alcalinos o alcalinotérreos, siendo el metal litio particularmente preferible.

En el procedimiento de polimerización en solución usando, por ejemplo, un compuesto de litio como iniciador de polimerización, se puede polimerizar aniónicamente un compuesto dieno solo o un compuesto dieno y un compuesto de vinilo aromático produciendo un polímero diana. No hay limitación en cuanto al sitio activo siempre que esté situado en la molécula de polímero, pero generalmente el sitio activo está unido a un extremo del polímero cuando el polímero se produce por polimerización aniónica usando un compuesto de un metal alcalino y/o un compuesto de metal alcalinotérreo como iniciador de polimerización.

Preferiblemente, el compuesto dieno es un compuesto dieno conjugado y entre los ejemplos del mismo figuran 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-fenil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno. Estos se pueden usar individualmente o dos o más de ellos en combinación. De ellos son particularmente preferibles 1,3-butadieno e isopreno.

Además, entre los ejemplos de compuesto vinilo aromático usados para copolimerización con compuestos dieno conjugado figuran estireno, α -metilestireno, 1-vinilnaftaleno, 3-viniltolueno, etilvinilbenceno, divinilbenceno, 4-ciclohexilestireno y 2,4,6-trimetilestireno. Estos se pueden usar individualmente o dos o más de ellos en combinación. De ellos es particularmente preferible estireno.

Además, en la polimerización usando un compuesto dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático como monómeros, es preferible usar respectivamente 1,3-butadieno y estireno a causa de razones prácticas tales como disponibilidad y a causa de que la propiedad de polimerización aniónica es excelente en cuanto a la propiedad de vivacidad y similares,

Además, cuando se usa un procedimiento de polimerización en solución, la concentración del monómero en la solución preferiblemente es de 5 a 50% en masa, más preferiblemente de 10 a 30% en masa. Téngase en cuenta que cuando la polimerización se realiza usando un compuesto dieno conjugado y un compuesto vinilo aromático, el contenido del compuesto vinilo aromático en la mezcla de monómeros cargada preferiblemente es de 3 a 50% en masa, más preferiblemente de 5 a 45% en masa.

En la polimerización aniónica, el iniciador de polimerización preferiblemente es un compuesto de litio.

No hay una limitación particular en cuanto al compuesto de litio como iniciador de polimerización y preferiblemente se usan compuestos hidrocarbilo de litio y amida de litio. En el primer caso, cuando se usa el hidrocarbilo de litio, se obtiene un polímero de dieno conjugado que tiene un grupo hidrocarbilo en el extremo iniciador de polimerización y un sitio activo de polimerización en el extremo opuesto. Por otra parte, en el segundo caso, en el que se usa un compuesto amida de litio, se obtiene un polímero de dieno conjugado que tiene un grupo que contiene nitrógeno en el extremo iniciador de polimerización y un sitio activo de polimerización en el extremo opuesto.

Para el hidrocarbilo de litio son preferibles los que tienen un grupo hidrocarbilo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, y entre los ejemplos de ellos figuran etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, s-butil-litio, t-octil-litio, n-decil-litio, fenil-litio, 2-naftil-litio, 2-butil-fenil-litio, 4-fenil-butil-litio, ciclohexil-litio, ciclopentil-litio y un producto de reacción de diisopropenilbenceno y butil-litio. De entre ellos es preferible n-butil-litio.

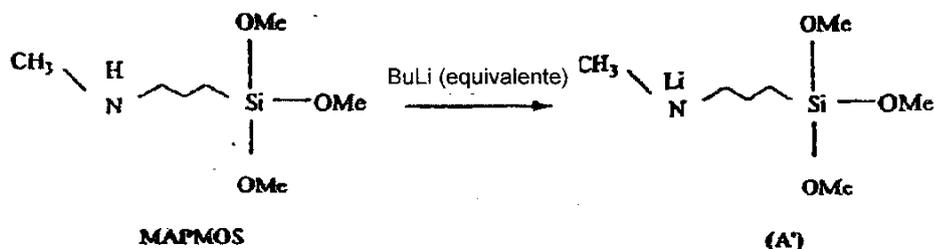
Por otra parte, entre los ejemplos de compuestos amida de litio figuran hexametenimida de litio, pirrolidinuro de litio, piperidinuro de litio, haptametenimida de litio, dodecametenimida de litio, dimetilamida de litio, dietilamida de litio, dibutilamida de litio, dipropilamida de litio, diheptilamida de litio, dihexilamida de litio, dioctilamida de litio, di-2-

- 5 etilhexilamida de litio, didecilamida de litio, litio-N-metilpiperazida, etilpropilamida de litio, etilbutilamida de litio, metilbencilamida de litio y metilfenetilamida de litio. Entre ellas, considerando el efecto de interacción y la función de iniciación de la polimerización con negro de carbón, se prefieren amida cíclica de litio tal como hexametilenamida de litio, pirrolizida de litio, piperidinuro de litio, heptametilenimida de litio y dodecametilenimida de litio. Entre ellas, las más adecuadas son hexametilenimida de litio y pirrolizida de litio.
- El compuesto amida de litio más usado en la polimerización generalmente se prepara previamente a partir de una amina secundaria y un compuesto de litio. Sin embargo, el compuesto amida de litio se puede preparar in situ, esto es, en el sistema de polimerización. Además, la cantidad usada del iniciador de polimerización se selecciona en el intervalo de preferiblemente 0,2 a 20 mmol por 100 g de monómero.
- 10 El procedimiento de producción de un polímero conjugado por polimerización aniónica usando el compuesto de litio como iniciador de polimerización no está limitado en particular y se puede usar un procedimiento convencional.
- 15 Específicamente, el polímero dieno conjugado diano se puede obtener por reacción de un compuesto dieno conjugado o un compuesto dieno conjugado y un compuesto de vinilo aromático por polimerización aniónica en un disolvente orgánico inerte en el medio de reacción, por ejemplo, un disolvente hidrocarburo tal como un compuesto hidrocarburo alifático, alicíclico o aromático usando el compuesto de litio como iniciador de polimerización en presencia de un agente aleatorio según se desee.
- 20 Los disolventes hidrocarburo preferiblemente son los que tienen de 3 a 8 átomos de carbono y entre ellos figuran, por ejemplo, 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. Estos se pueden usar individualmente o se pueden usar combinados dos o más de ellos.
- 25 Además, el agente aleatorio usado según se desee se refiere a un compuesto que tiene acción de control de la microestructura del polímero dieno conjugado, por ejemplo, un aumento en el enlace 1,2 del resto de butadieno en el copolímero butadieno-estireno o el enlace 3,4 en el polímero isopreno, o para controlar la distribución de la composición de unidades de monómero en el copolímero de compuesto dieno conjugado-compuesto vinílico aromático, por ejemplo, disponer al azar la unidad de butadieno y la unidad de estireno en el copolímero de butadieno-estireno. El agente aleatorio no está particularmente limitado y se puede usar cualquier compuesto apropiadamente seleccionado entre los compuestos conocidos generalmente usados como agentes aleatorios. Entre los ejemplos específicos de ellos figuran éteres y aminas terciarias tales como dimetoxibenceno, tetrahydrofurano, dimetoxietano, dietilenglicol dibutil éter, dietilenglicol dimetil éter, bistetrahydrofurilpropeno, trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletilediamina y 1,2-dipiperidinetano. Además se pueden usar sales potásicas tales como t-amilato de potasio y t-butóxido de potasio, y sales sódicas tales como t-amilato sódico.
- 30 Los agentes aleatorios se pueden usar individualmente o combinados dos o más de ellos, La cantidad usada se selecciona en el intervalo de preferiblemente 0,01 a 100 equivalentes molares por mol del compuesto de litio.
- 35 La temperatura de la reacción de polimerización se selecciona en el intervalo de preferiblemente 0 a 150°C, más preferiblemente de 20 a 130°C. La reacción de polimerización se puede realizar a una presión desarrollada. Usualmente es preferible que la reacción se realice a una presión suficiente para mantener los monómeros en fase líquida. Esto es, aunque la presión depende de las sustancias individuales a polimerizar, los catalizadores utilizados y la temperatura de polimerización, si se desea se puede usar una presión más alta. Tal presión se puede obtener por un procedimiento adecuado tal como poner a presión el reactor con un gas inerte frente a la reacción de
- 40 polimerización.
- En la polimerización, todos los materiales que participan en la reacción, tales como iniciador de polimerización, disolventes y monómero, es preferible usarlos tras eliminar de los mismos sustancias que inhiben la reacción, tales como agua, dióxido de carbono y compuestos próticos.
- 45 Téngase en cuenta que, en el caso en que el polímero a obtener sea un elastómero, es preferible que el homopolímero o copolímero tenga una temperatura de transición vítrea (Tg) de -110°C a -15°C, obtenida por el procedimiento de análisis térmico diferencial. Es difícil obtener un polímero que tenga una temperatura de transición vítrea inferior a -110°C, mientras que, si el polímero tiene una temperatura de transición vítrea por encima de -15°C, el polímero obtenido puede tener una viscosidad que es demasiado alta a temperatura ambiente para manipular el polímero.
- 50 El modificador de la presente invención se hace reaccionar con el polímero obtenido que tiene un sitio activo del tipo organometal de la molécula preferiblemente en una cantidad estequiométrica del sitio activo o en exceso.
- En cuanto al polímero modificado intermedio así obtenido, el metal se debe separar del sitio metalizado del polímero intermedio modificado, en una etapa final, reproduciendo un sitio activo. Tal reproducción de protones activos se puede realizar fácilmente mediante, por ejemplo, tratamiento del polímero con alcohol o agua y la reproducción de

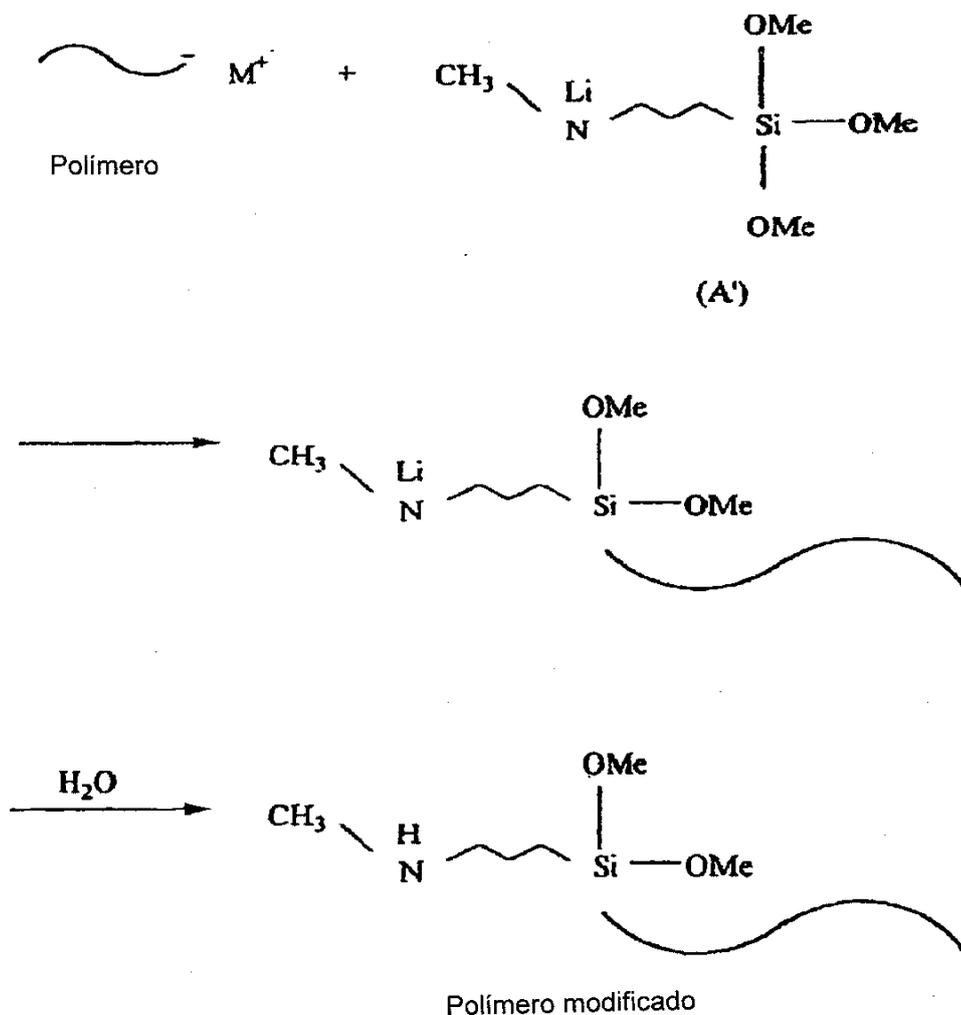
protones activos en el polímero intermedio modificado se puede realizar simultáneamente en una etapa de depuración con vapor de agua durante un procedimiento usual de desolvatación y secado.

De acuerdo con la presente invención, los polímeros modificados se producen por el procedimiento antes mencionado. Posteriormente se describirá el mecanismo de reacción del procedimiento de producción del polímero modificado usado en la presente invención, tomando como ejemplo el uso de N-metilaminopropiltrimetoxisilano (MAPMOS) como modificador.

5



[0022]



En la figura anterior, primeramente se hace reaccionar MAPMOS con butil litio (BuLi) dando por resultado la extracción de un protón activo de un grupo amino de MAPMOS por el anión Bu formando una sal de litio (A') de MAPMOS. Luego se hace reaccionar la sal de litio (A') con un extremo activo del polímero (M' es un metal activo) y luego se hace reaccionar con, por ejemplo, agua reproduciendo un grupo amino que tiene un protón activo. El polímero modificado usado en la presente invención se obtiene por este mecanismo de reacción.

10

En la presente invención, durante esta reacción de modificación se añade en la etapa subsiguiente si se desea un antioxidante conocido o un agente de frenada corta con el fin de terminar la reacción de polimerización para la introducción de un grupo de compuesto residual del modificador al sitio activo del polímero.

5 Tras este tratamiento de modificación se realiza un postratamiento convencional tal como desolvatación para obtener un polímero modificado. El análisis del grupo modificador del sitio activo de la cadena del polímero del polímero modificado se puede hacer mediante cromatografía de líquidos de alta resolución (HPLC) o espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN).

10 Además, el polímero modificado tiene una viscosidad Mooney (ML_{1+4} , 100°C) de preferiblemente 10 a 150, más preferiblemente de 15 a 80. Si el polímero modificado tiene una viscosidad Mooney de menos de 10, el polímero tiene propiedades de caucho insuficientes, incluidas las características de rotura, mientras que si el polímero tiene una viscosidad Mooney de más de 150, el polímero modificado tiene una capacidad insatisfactoria de ser trabajado, por lo que es difícil amasar el polímero modificado junto con ingredientes para componer.

15 De acuerdo con la presente invención, el polímero modificado así obtenido tiene un protón activo en su extremo, por lo que, cuando se mezcla con el negro de carbón, se puede mejorar mucho la dispersibilidad y el refuerzo del polímero modificado debido al enlace de hidrógeno formado con el grupo funcional en la superficie del negro de carbón. Además, cuando el modificador tiene, por ejemplo, un resto de compuesto hidrocarbiloxilano representado por la fórmula general (II) anterior, el polímero modificado tiene también simultáneamente una alta afinidad para la sílice.

20 En la composición de caucho de la presente invención, es preferible que el componente de caucho (A) contenga 10% en masa o más del polímero modificado que tiene la estructura de amina prótica obtenida como se ha descrito antes y que la composición de caucho contenga 0,05% partes en masa o más y menos de 5 partes en masa del oxidante (B) por 100 partes en masa del componente (A).

25 Si el contenido en el polímero modificado del componente de caucho (A) es de 10% en masa o más, el polímero modificado presenta una buena interacción con el negro de carbón. El contenido de polímero modificado en la composición total de caucho preferiblemente es de 30 a 100% en masa, más preferiblemente de 40 a 100% en masa.

30 Los polímeros modificados se pueden usar individualmente o se pueden usar combinados dos o más. El componente de caucho usado en combinación con el polímero modificado incluye el caucho natural y caucho sintético basado en dieno. Entre los ejemplos de caucho sintético basado en dieno figuran copolímero de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), caucho butílico (IIR), copolímero de etileno-propileno y mezclas de los mismos. Se pueden usar cauchos que tienen parcialmente una estructura ramificada usando un modificador polifuncional, por ejemplo, tetracloruro de estaño.

35 Como oxidante del componente (B) se pueden usar óxido cuproso (Cu_2O) y/u óxido de plata (Ag_2O). El oxidante tiene el efecto de aumentar más la interacción del polímero modificado con el negro de carbón. Desde el punto de vista de este efecto, es particularmente preferible el óxido de plata.

Si el contenido del oxidante como compuesto (B) es de 0,05% en masa o más, se puede obtener bien el efecto antes mencionado, mientras que, si el contenido del oxidante es inferior a 5% en masa, no quedan tan afectadas otras propiedades de la composición de caucho y también se obtienen ventajas económicas. Un contenido de oxidante preferido es de 0,1 a 3,5% en masa.

40 La composición de caucho de la presente invención puede contener además (C) 30 partes en masa o más de negro de carbón en relación a 100 partes en masa del componente de caucho (A) como carga de refuerzo. No hay limitación en cuanto al negro de carbón y se puede seleccionar cualquiera de los negros de carbón convencionalmente usados como carga de refuerzo para caucho. Entre los ejemplos de tales negros de carbón figuran FEF, SRF, HAF, ISAF y SAF. Es preferido un negro de carbón que tenga una absorción de yodo (IA) de 60 mg/g o más y una absorción de ftalato de dibutilo (DBP) de 80 ml/100 g. Usando tal negro de carbón, el efecto sobre diversas propiedades físicas es grande. Es más preferible usar HAF, ISAF y SAF, que son especialmente excelentes en cuanto a la resistencia a la abrasión.

45 50 Si el contenido de negro de carbón es de 10 partes en masa o más en relación a 100 partes en masa del componente de caucho (A) se presentan suficientemente el efecto de mejora del refuerzo y otras propiedades de la composición de caucho. Además, teniendo en cuenta el procesamiento etc., el contenido de negro de carbón preferiblemente es de 100 partes en masa o menos. Considerando el refuerzo, otras propiedades físicas y la aptitud para procesamiento, el contenido de negro de carbón está en el intervalo particularmente preferible de 20 a 60 partes en masa.

En la composición de caucho de la presente invención, una parte del negro de carbón puede ser reemplazada por

silíce como carga de refuerzo siempre que no se perjudiquen los efectos de la presente invención.

No hay limitación particular en cuanto a la sílice y opcionalmente puede seleccionarse entre las convencionalmente usadas como material de refuerzo para caucho.

5 Entre los ejemplos de sílice figuran sílice húmeda (sílice precipitada), sílice seca (sílice ahumada), silicato cálcico y silicato de aluminio. De ellas es preferible la sílice húmeda, que tiene un efecto significativo de equilibrar el efecto de mejora de las características de rotura y el agarrotamiento en húmedo.

10 Cuando se usa sílice como carga de refuerzo, la composición de caucho de la presente invención puede contener un agente de acoplamiento silano con el fin de aumentar más la propiedad de refuerzo de la sílice. Entre los ejemplos de agente de acoplamiento silano figuran tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), trisulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trietoxisililetilo), tetrasulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trimetoxisililetilo), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltriethoxisilano, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililetil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazol, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropilbenzotiazolilo, monosulfuro de metacrilato de 3-trietoxisililpropilo, monosulfuro de metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo, tetrasulfuro de bis(3-dietoximetilsililpropilo), 3-mercaptopropildimetoximetilsilano, dimetoximetilsililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo y tetrasulfuro de dimetoximetilsililpropilbenzotiazol. Entre estos son preferibles tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) y tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazolilo desde el punto de vista del efecto de mejora de la propiedad de refuerzo. Estos agentes de acoplamiento silano se pueden usar individualmente o dos o más combinados.

20 En el caso de la composición de caucho de la presente invención, una cantidad preferida de mezcla del agente de acoplamiento silano puede diferir según sea el tipo del agente de acoplamiento, pero se selecciona en el intervalo de preferiblemente 1 a 20% en masa respecto a la sílice. Si esta cantidad está en el intervalo antes mencionado, el efecto del agente de acoplamiento es suficiente y es difícil que haya gelificación del componente de caucho. Desde el punto de vista del efecto del agente de acoplamiento y la prevención de la gelificación, la cantidad preferible del agente de acoplamiento silano está en el intervalo de 5 a 15% en masa.

La composición de caucho de la presente invención puede contener diversos productos químicos habitualmente usados en la industria del caucho, por ejemplo, agentes de vulcanización, promotores de vulcanización, aceites de procesamiento, antioxidantes, agentes antichamuscado, blanco de zinc y ácido esteárico siempre que no perjudiquen el objetivo de la presente invención.

30 La composición de caucho de la presente invención usualmente es curable por azufre y, por ejemplo, el azufre es usado preferiblemente como agente de vulcanización en una cantidad de 0,1 a 10,0 partes en masa, más preferiblemente de 1,0 a 5,0 partes en masa como azufre por 100 partes en masa del componente de caucho. Si el contenido de azufre es de 0,1 partes en masa o más, el caucho vulcanizado tiene una buena resistencia a la rotura, buena resistencia a la abrasión y baja generación de calor, mientras que si el contenido de azufre es de 10,0 partes en masa o menos, la elasticidad del caucho vulcanizado es buena.

40 No hay una limitación particular en cuanto al promotor de vulcanización que se puede usar y entre los ejemplos del mismo figuran compuestos tiazol tales como M (2-mercaptotiazol), DM (disulfuro de dibenzotiazilo) y CZ (N-ciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida) y compuestos de guanidina tales como DPG (difencilguanidina). La cantidad en que se usan preferiblemente es de 0,1 a 5,0 partes en masa, más preferiblemente de 0,2 a 3,0 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho.

45 Como aceite de procesamiento que se puede usar en la composición de caucho de la presente invención figuran, por ejemplo, los basados en parafina, los basados en nafteno y los de base aromática. El aceite de procesamiento de base aromática se usa para aplicaciones en las que se consideran importantes la resistencia a tracción y la resistencia a la abrasión; el aceite de procesamiento basado en nafteno o en parafina se usa en aplicaciones en las que se consideran importantes la pérdida de histéresis y las propiedades a baja temperatura. La cantidad en que se usa el aceite de procesamiento preferiblemente es de 0 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho. Si la cantidad usada del aceite de procesamiento es de 100 partes en masa o menos, se puede evitar el empeoramiento de la resistencia a tracción y la propiedad de baja generación de calor.

50 Además, entre los antioxidantes que se pueden usar en la composición de caucho de la presente invención figuran, por ejemplo, 3C (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina), 6C [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina], AW (6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina) y condensados a alta temperatura de difencilamina y acetona. La cantidad en que se usan los antioxidantes preferiblemente es de 0,1 a 5,0 partes en masa. Más preferiblemente de 0,3 a 3,0 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho.

El procedimiento de producción de la composición de caucho de la presente invención debe tener una etapa de

mezcla del polímero modificado de la composición de caucho (A) y el oxidante del componente (B) con el fin de aumentar la interacción con el negro de carbón y mejorar la dispersibilidad del negro de carbón.

Es preferible que la mezcla de polímero modificado y el oxidante se mezcle con los otros ingrediente a componer y/o caucho que no es el polímero modificado.

- 5 Además, es preferible que, después de mezclar con negro de carbón la mezcla del polímero modificado y el oxidante, o después de mezclar el polímero modificado, el oxidante y el negro de carbón, la mezcla resultante se mezcle con un antioxidante. En particular es ventajoso mezclar el antioxidante y el agente de vulcanización en la misma etapa de mezcla.

Específicamente, se usa una mezcla de fórmula (a) y una fórmula de mezcla (b) indicadas seguidamente.

- 10 En la fórmula de mezcla (a), se mezcla primeramente el polímero modificado con el oxidante y se realiza un amasado grosero y, si es necesario, se mezcla caucho que no es polímero modificado. Luego en una primera etapa de mezcla, se mezcla una carga inorgánica tal como negro de carbón o negro de carbón y sílice con opcionalmente, un agente de acoplamiento silano, un aceite de procesamiento, ácido esteárico y un agente antioxidante y, luego, en una segunda etapa de mezcla, blanco de zinc, un promotor de vulcanización y azufre.

- 15 Por otra parte, en la fórmula de mezcla (b) se mezclan primeramente el polímero modificado y el oxidante y se realiza un amasado grosero y, si es necesario, se mezcla caucho que no es el polímero modificado. Luego, en una primera etapa de mezcla se mezclan una carga inorgánica tal como negro de carbón o negro de carbón y sílice y, opcionalmente, un agente de acoplamiento silano, un aceite de procesamiento y ácido esteárico y luego, en una segunda etapa, además un agente antioxidante, blanco de zinc, un promotor de vulcanización y azufre.

- 20 De las fórmulas de mezcla (a) y (b) antes mencionadas, es preferible la fórmula (b) atendiendo al comportamiento de baja generación de calor.

La composición de caucho de la presente invención se puede obtener amasando el componente con una amasadora tal como un rodillo o una mezcladora interna y, tras procesamiento por moldeo; se realiza la vulcanización y el producto se puede usar para aplicaciones para neumáticos, tales como suela de neumático, suela inferior, pared lateral, caucho de revestimiento de carcasa, caucho para revestimiento de banda. carga de lecho, refuerzos y caucho para revestimiento de lecho, así como aplicaciones para caucho absorbente de vibraciones, bandas, mangueras y otros productos industriales. En particular, la composición de caucho de la presente invención puede usarse ventajosamente como caucho para suela de neumáticos.

- 30 El neumático de la presente invención se puede producir por un procedimiento convencional usando la composición de caucho de la presente invención. Esto es, la composición de caucho no vulcanizado de la presente invención que contiene diversos productos químicos descritos antes en una etapa se procesa obteniendo los miembros correspondientes y se moldea por un procedimiento de moldeo convencional en una máquina de producción de neumáticos para producir un neumático en verde. El neumático en verde se calienta luego a presión en una máquina de vulcanización obteniéndose un neumático.

- 35 El neumático de la presente invención así obtenido tiene una buena propiedad de consumo bajo de combustible y simultáneamente tiene una excelentes características de resistencia a la rotura y la abrasión y, además, tiene una buena aptitud para el procesamiento de la composición de caucho y, por tanto, una excelente productividad.

Ejemplo

- 40 En lo que sigue se describe más detalladamente la presente invención a modo de ejemplo. Sin embargo, no se debe considerar que la presente invención se limita a estos ejemplos.

Téngase en cuenta que las propiedades físicas del polímero se midieron por los procedimientos siguientes.

-Propiedad física del polímero

- 45 La medida del peso molecular pico se realizó por cromatografía de penetración en gel [GPC; HLC-8020, fabricado por Toso Corporation, columna: GMH-KL fabricada por Toso Corporation (dos columnas en serie)] y se determinó el índice de refracción diferencial como basado en poliestireno con poliestireno monodisperso como patrón.

La viscosidad Mooney se midió usando un aparato modelo RLM-01 fabricado por Toyo Seiki Co., Ltd, a 100°C.

La propiedad de baja generación de calor del caucho vulcanizado se midió por el procedimiento siguiente y la viscosidad Mooney de la composición de caucho se midió como sigue.

-Propiedad de baja generación de calor de caucho vulcanizado

La medida se realizó usando un aparato de medición de la viscoelasticidad (fabricado por Rheometrics Inc.) determinando δ de bronceo (50°C) a una temperatura de 50°C a una deformación de 5% y una frecuencia de 15 Hz. Cuanto menor es δ de bronceo (50°C), menor es la generación de calor.

-Viscosidad Mooney de la composición de caucho

5 De acuerdo con JIS K6300-1994, la viscosidad Mooney [ML₁₊₄/130°C] se midió a 130°C.

Las materias primas usadas para polimerización fueron las secadas y purificadas a no ser que se indique lo contrario.

Ejemplo de producción 1. Preparación de una solución de modificador

10 En un recipiente de vidrio de 300 ml, resistente a presión, secado y purificado con nitrógeno se preparó una solución en ciclohexano de N-metilaminopropiltrimetoxisilano (MAPMOS) de 1 mol/litro y se añadió, equivalente a la solución de MAPMOS, una solución de 3,65 mol/litro de n-butil-litio (BuLi) en ciclohexano, y la solución se agitó bien para preparar una solución de modificador.

Ejemplo de producción 2. Preparación de polímero modificado A

15 En un recipiente de vidrio resistente a la presión, de 800 ml, secado y purgado con nitrógeno, se cargaron 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno monómero, 10 g de estireno monómero y 0,43 mmol de ditetrahidrofurilpropano y se agregaron a la mezcla 0,48 mmol de n-butil-litio (BuLi). Después de ello se polimerizó la mezcla de reacción a 50°C durante 1,5 horas. El grado de conversión por polimerización de los monómeros fue de aproximadamente 100%.

20 Al sistema de polímero se añadió la solución de modificador preparada en el Ejemplo de producción 1, siendo la cantidad de N-metilaminopropiltrimetoxisilano de 0,43 mmol y luego la mezcla se sometió a la reacción de modificación a 50°C durante 30 min. Después de ello, se añadieron 0,5 ml de una solución al 5% en masa de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol para terminar la reacción. Luego, de acuerdo con un procedimiento convencional, se realizaron las operaciones de depuración con vapor de agua, desolvatación y secado obteniéndose el polímero modificado A. En la Tabla 1 se presentan los valores analíticos del polímero obtenido.

25 *Ejemplo de producción 3.* Producción del polímero B

Se obtuvo un polímero B de la misma manera que en el Ejemplo de producción 2 excepto que la cantidad de BuLi añadida se cambió a 0,38 mmol y que no se realizó la reacción de modificación usando la solución de modificador. En la Tabla 1 se presentan los valores analíticos del polímero obtenido.

Tabla 1

		Polímero (modificado)	
		A	B
Modificador	Tipo	MAPMOS	Ninguno
	Cantidad, mmol	0,43	—
Peso molecular pico de polímero no modificado, kg/mol		195	282
Viscosidad Mooney [ML ₁₊₄ /100°C]		35	49

30 *Ejemplos 1 a 4 y Ejemplos comparativos 1 a 3*

Usando los Polímeros A (modificado) y B (no modificado) obtenidos en los Ejemplos de producción 2 y 3, se prepararon composiciones de caucho de acuerdo con las fórmulas de mezcla (a) y (b) mostradas en la Tabla 2 y se midió la viscosidad Mooney de cada composición de caucho. Además se vulcanizaron los polímeros a 160°C durante 15 min y se midió la propiedad física (propiedad de generación de calor) de los cauchos vulcanizados. Los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 3.

35

Tabla 2

Etapa de amasado	Fórmula de mezcla (a) (Contenido de la mezcla)	Partes en masa
Amasado grosero del polímero	Óxido de plata (Ag ₂ O) del polímero (modificado)	100 Véase Tabla 3
Primera etapa	Negro de carbón Aceite aromático Ácido esteárico Antioxidante 6C	50 10 2 1
Segunda etapa	Blanco de zinc Promotor de vulcanización DPG Promotor de vulcanización DM Promotor de vulcanización NS Azufre	3 0,5 0,5 0,5 1,5
Etapa de amasado	Fórmula de mezcla (a) (Contenido de la mezcla)	Partes en masa
Amasado grosero del polímero	Óxido de plata (Ag ₂ O) del polímero (modificado)	100 Véase Tabla 3
Primera etapa	Negro de carbón Aceite aromático Ácido esteárico	50 10 2
Segunda etapa	Antioxidante 6C Blanco de zinc Promotor de vulcanización DPG Promotor de vulcanización DM Promotor de vulcanización NS Azufre	1 3 0,5 0,5 0,5 1,5

(Notas)

Negro de carbón: SEAST KH(N339), marca comercial, fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd.

Antioxidante 6C: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina

5 Acelerador de vulcanización DM: disulfuro de mercaptobenzotiazilo

Acelerador de vulcanización NS: N-t-butil-3-benzotiazilsulfenamida

Tabla 3

		Tipo de polímero (modificado)	Fórmula de mezcla	Óxido de plata (partes en masa)	Viscosidad Mooney [ML ₁₊₄ /130°C]	δ tan
Ejemplo	1	A	a	0,5	39	0,128
	2	A	a	2	37	0,116
	3	A	b	0,2	39	0,126
	4	A	b	2	36	0,098
Ejemplo Comparativo	1	B	a	0	35	0,160
	2	B	a	0,5	35	0,158
	3	A	a	0	42	0,135

La Tabla 3 demuestra lo siguiente:

- 10 Las composiciones de caucho (Ejemplos 1 a 4) de la presente invención que contienen polímeros modificados que tienen una estructura de amina prótica y óxido de plata son superiores, en cuanto al comportamiento de baja pérdida (propiedad de baja generación de calor), a la composición del Ejemplo comparativo 3 que contiene el polímero modificado pero no óxido de plata, la composición del Ejemplo comparativo 1 que contiene el polímero no modificado pero no óxido de plata, la composición del Ejemplo comparativo 2 que contiene el polímero no modificado y óxido de plata.
- 15 Además, la mezcla de un antioxidante en la etapa de mezclado después de modificar el polímero modificado, óxido de plata y negro de carbón da por resultado un mayor aumento del comportamiento de baja pérdida (por

comparación entre el Ejemplo 2 y el Ejemplo 4).

Aplicabilidad industrial

5 La composición de caucho de la presente invención tiene una excelente interacción entre el componente de caucho y el negro de carbón, lo que permite la mejora de la dispersabilidad del negro de carbón, y es capaz de proporcionar un neumático que tiene una excelente propiedad de baja generación de calor y excelentes características de rotura y resistencia a la abrasión.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho que comprende:

(A) un componente de caucho que contiene un polímero modificado que tiene una estructura de amina prótica, y

(B) un oxidante, en la que el oxidante es óxido cuproso (Cu_2O) y/u óxido de plata (Ag_2O).

5 2. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero modificado como componente (A) se obtiene por un procedimiento de producción que incluye las etapas de:

(a) hacer reaccionar un compuesto que contiene un grupo funcional amina prótica representado por la fórmula general (I):



10 en la que X^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con un sitio activo del polímero para producir un enlace, Y^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional amina prótica en la que el protón activo es hidrógeno unido a nitrógeno, y A^1 es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con un compuesto de un metal alcalino o alcalinotérreo para metalizar el
15 protón activo del compuesto que contiene el grupo funcional amina prótica con un organometal alcalino o alcalinotérreo obteniéndose un modificador;

(b) hacer reaccionar el modificador con un polímero que tiene un sitio activo en el sitio activo obteniéndose un producto intermedio modificado del polímero, y

(c) separar el metal del sitio metalizado del producto intermedio modificado del polímero reproduciendo un protón activo.

20 3. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el polímero modificado como componente (A) se obtiene por un procedimiento de producción que incluye las etapas de:

(d) hacer reaccionar un compuesto que contiene un grupo funcional amina prótica representado por la fórmula general (I):



25 en la que X^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional capaz de reaccionar con un sitio activo del polímero para producir un enlace, Y^1 es un grupo orgánico monovalente que tiene un grupo funcional amina prótica en la que el protón activo es hidrógeno unido a nitrógeno, y A^1 es un grupo hidrocarburo divalente que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, con un haluro de alquilsililo obteniéndose un modificador;

30 (e) hacer reaccionar el modificador con un polímero que tiene un sitio activo en el sitio activo obteniéndose un producto intermedio modificado del polímero, y

(f) separar un grupo alquilsililo de un sitio alquilsililado del producto intermedio modificado del polímero reproduciendo un protón activo.

35 4. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente de caucho (A) contiene 10% en masa o más del polímero modificado, y el componente de caucho (A) contiene 0,05 partes en masa o más y menos de 5 partes en masa del oxidante (B) por 100 partes en masa del componente (A).

5. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, composición de caucho que contiene 10 partes en masa o más de negro de carbón (C) por 100 partes en masa del componente (A).

6. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que es curable por azufre.

40 7. Un procedimiento de producción de la composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, que comprende una etapa de mezcla del polímero modificado del componente (A) y el componente (B).

8. El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 7, en el que es mezcla otro ingrediente para componer y/o caucho con una mezcla del polímero modificado del componente (A) y el componente (B).

45 9. El procedimiento de la reivindicación 7, en el que se mezclan una mezcla del polímero modificado del componente (A) y el componente (B) y negro de carbón, o el polímero modificado del componente (A), el componente (B) y negro de carbón y luego se añade un antioxidante a la mezcla resultante.

10. El procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 7 a 9, en el que se mezclan en la misma etapa un antioxidante y un agente de vulcanización.

11. Un neumático que comprende la composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7,