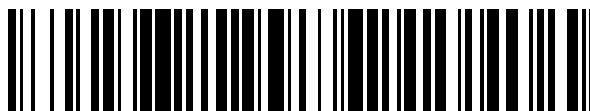


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 384 413**

51 Int. Cl.:
C08L 15/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **08777138 .2**
96 Fecha de presentación: **10.06.2008**
97 Número de publicación de la solicitud: **2169002**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **31.03.2010**

54 Título: **Composición de caucho y neumático que usa esa composición**

30 Prioridad:
11.06.2007 JP 2007154120

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
04.07.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
04.07.2012

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

72 Inventor/es:
**MATSUSHITA, Junko;
OZAWA, Yoichi y
NAKAGAWA, Ryuji**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 384 413 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho y neumático que usa esa composición

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a una composición de caucho y a un neumático que usa esa composición, y más particularmente a una composición de caucho que es excelente en el factor de pérdidas bajo y la resistencia al desgaste.

Técnica relacionada

10 Recientemente, se demanda desarrollar una composición de caucho que sea excelente en el factor de pérdidas bajo (resistencia a la rodadura baja) y la resistencia al desgaste, en comparación con las convencionales, con el fin de mejorar la eficiencia del consumo de combustible en los automóviles y la durabilidad de los neumáticos ante la demanda social de ahorro de energía y ahorro de recursos.

15 Para reducir la resistencia a la rodadura del neumático es habitual usar una composición de caucho que proporciona una baja acumulación de calor en el neumático. También, es muy eficaz usar un polímero modificado mediante un grupo funcional que interactúa con el material de carga de la composición de caucho para mejorar, tanto el factor de pérdidas bajo, como la resistencia al desgaste de la composición de caucho.

20 Por ejemplo, se investiga el uso de un caucho de polibutadieno de alto cis modificado introducido con un grupo funcional que interactúa con el material de carga de la composición de caucho (WO 2006/112450). Sin embargo, en el caucho de un polibutadieno de alto cis producido mediante polimerización de coordinación bajo condiciones industriales se introduce en el polímero un modificador de grupos funcionales compatible con el material de carga para tan solo una relación de modificación de aproximadamente 10%. Cuando en la composición de caucho se usa un polímero modificado tal, se confirma el efecto de mejora de la dispersabilidad del carbón de tamaño de partículas grande mediante el modificador de grupos funcionales, mientras que el efecto de mejora de la dispersabilidad para el carbón de tamaño de partículas fino no es suficiente, de modo que no se mejora la resistencia al desgaste de la composición de caucho. Esto se pone de manifiesto debido al hecho de que cuando, alrededor del caucho de polibutadieno de alto cis modificado, la cantidad de material de carga es excesiva respecto a la cantidad óptima del modificador de grupos funcionales, se reduce drásticamente el efecto de mejora de la dispersabilidad del material de carga mediante el modificador de grupos funcionales. Por otra parte, cuando a la composición de caucho se añade un polímero modificado producido mediante polimerización aniónica capaz de modificar al menos el 80% de un extremo del polímero mediante un grupo funcional compatible con el material de carga, se puede confirmar el efecto de una disminución considerable del factor de pérdidas de la composición de caucho, pero la resistencia al desgaste de la composición de caucho empeora en comparación con una composición de caucho compuesta por un caucho de polibutadieno de alto cis no modificado existente.

Descripción de la invención

35 Por lo tanto, es un objeto de la invención solucionar los problemas de las técnicas convencionales anteriores y proporcionar una composición de caucho que mejora simultáneamente el factor de pérdidas bajo y la resistencia al desgaste, así como un neumático que use una composición de caucho tal.

40 Con el fin de conseguir el objetivo anterior, se han hecho varios estudios y se ha encontrado que cuando en una composición de caucho se mezcla un caucho de dieno conjugado modificado, que es inferior en el factor de pérdidas bajo para un tamaño de partículas fino, y un polímero modificado producido mediante polimerización aniónica capaz de modificar al menos el 80% de un extremo del polímero, mediante un grupo funcional compatible con el material de carga, el valor de la $tg \delta$ mejora conjuntamente mediante estos componentes del caucho para proporcionar una composición de caucho que mejora la consecución de un factor de pérdidas bajo y de resistencia al desgaste, y en consecuencia, se ha logrado el objetivo de la invención.

45 Es decir, la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención se caracteriza por combinar un material de carga con un componente del caucho que contiene (A) un caucho de dieno conjugado modificado que tiene un contenido de enlaces cis en la parte del dieno conjugado no menor que 87% y un contenido de enlaces vinilo no mayor que 2% y que contiene un grupo funcional reactivo con el material de carga, y (B) un polímero modificado que tiene un número de modificadores de grupos funcionales por molécula del polímero no modificado no menor que 0,6, y que satisface la relación de la ecuación (I) siguiente con el material de carga, el caucho (A) de dieno conjugado y el polímero (B) modificado:

$$S_F \times W_F \times 10^7 / (W_A \times f_A / M_n(A) + (W_B \times f_B / M_n(B) \leq 11 \dots (I)$$

en la que

S_F : área superficial específica (m^2/g) de adsorción de bromuro de cetiltrimetilamonio (BCTA) del material de carga,

W_F : cantidad (partes en masa) del material de carga compuesto, por 100 partes en masa del componente del caucho,

W_A : cantidad (partes en masa) del caucho (A) de dieno conjugado modificado compuesto, por 100 partes en masa del componente del caucho,

5 W_B : cantidad (partes en masa) del polímero (B) modificado compuesto, por 100 partes en masa del componente del caucho,

$M_n(A)$: peso molecular medio numérico del caucho (A) de dieno conjugado modificado,

$M_n(B)$: peso molecular medio numérico del polímero (B) modificado,

10 f_A : número de modificadores de grupos funcionales por molécula del caucho (A) de dieno conjugado modificado, y

f_B : número de modificadores de grupos funcionales por molécula del polímero (B) modificado.

En una realización preferida de la composición de caucho que usa el caucho (A) de dieno conjugado modificado según la invención, el caucho (A) de dieno conjugado modificado tiene un contenido de enlaces cis no menor que 94% y un contenido de enlaces vinilo no mayor que 1%.

15 En la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención, se prefiere que el número de modificadores de grupos funcionales del polímero (B) modificado, por molécula del polímero no modificado, no sea menor que 1,0.

En la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención, se prefiere que el polímero (B) modificado tenga un grupo funcional en al menos un extremo.

20 En la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención, se prefiere que el contenido total del caucho (A) de dieno conjugado modificado y el polímero (B) modificado, en el componente del caucho, no sea menor que 10% en masa.

25 En la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención, se prefiere que el contenido total del caucho (A) de dieno conjugado modificado y el polímero (B) modificado, en el componente del caucho, no sea menor que 20% en masa.

En una realización preferida de la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención, la relación en masa [(A)/(B)] de los (A) a (B) anteriores es 30/70-90/10.

La composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención se prefiere que además contenga caucho natural o caucho isopreno.

30 En la composición de caucho que usa el caucho (A) de dieno conjugado modificado según la invención, se prefiere que el polímero (B) modificado sea un polímero modificado producido mediante polimerización aniónica, y que sea un polímero que tiene una estructura con un contenido de cis no mayor que 60%, un contenido de enlaces vinilo no menor que 10% y un contenido de estireno no mayor que 20% en masa y que es compatible con el caucho (A) de dieno conjugado modificado.

35 En una realización preferida de la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención, el caucho (A) de dieno conjugado modificado tiene un número de modificadores de grupos funcionales no menor que 0,2 por molécula del polímero no modificado.

En la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención, se prefiere que el caucho (A) de dieno conjugado modificado sea un caucho de polibutadieno de alto cis modificado en un extremo.

40 En la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención, como material de carga se incluye un material de carga inorgánico y/o negro de carbón en una cantidad de 10-100 partes en masa por 100 partes en masa del componente del caucho.

También, se prefiere que la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención sea reticulable con azufre.

45 El neumático según la invención se fabrica usando, en cualquiera de los miembros constitutivos del neumático, la composición de caucho que usa el caucho de dieno conjugado modificado según la invención. Se prefiere que el miembro constitutivo del neumático sea uno cualquiera de la banda de rodadura, caucho del flanco, chafer de caucho y relleno del talón.

50 Según la invención, se puede proporcionar una composición de caucho que es excelente en el factor de pérdidas bajo y la resistencia al desgaste, así como un neumático que usa esa composición.

Método mejor para llevar a cabo la invención

La composición de caucho según la invención se caracteriza por combinar un material de carga con un componente del caucho que contiene (A) un caucho de dieno conjugado modificado que tiene un contenido de enlaces cis en la

parte del dieno conjugado no menor que 87% y un contenido de enlaces vinilo no mayor que 2% y que contiene un grupo funcional reactivo con el material de carga, y (B) un polímero modificado que tiene un número de modificadores de grupos funcionales por molécula del polímero no modificado no menor que 0,6, y que satisface la relación de la ecuación (I) anterior con el material de carga, el caucho (A) de dieno conjugado y el polímero (B) modificado.

En la composición de caucho según la invención, se considera la característica de que el valor de la $\text{tg } \delta$ de la composición de caucho mejora conjuntamente al mezclar el caucho (A) de dieno conjugado modificado y el polímero (B) modificado, debido al hecho de que mediante el polímero (B) modificado se controla la morfología alrededor del caucho (A) de dieno conjugado modificado, y por consiguiente el caucho (A) de dieno conjugado modificado experimenta fácilmente el efecto de una reducción del factor de pérdidas en la composición de caucho. Por otra parte, cuando el contenido de enlaces cis del caucho (A) de dieno conjugado modificado es menor que 87%, es insuficiente el efecto de reducción del factor de pérdidas de la composición de caucho. Por lo tanto, se prefiere que el contenido de enlaces cis del caucho (A) de dieno conjugado modificado no sea menor que 94%, aún más preferible no menor que 97%, lo más preferible no menor que 98%. Además, cuando el contenido de enlaces vinilo del caucho (A) de dieno conjugado modificado supera 2%, la cristalinidad disminuye. Por lo tanto, se prefiere que no sea mayor que 1%, más preferible no mayor que 0,3%, lo más preferible no mayor que 0,2%. Por otra parte, cuando el número de modificadores de grupos funcionales del polímero (B) modificado, por molécula de polímero no modificado, es menor que 0,6, la ventaja de la mezclado con el polímero polimerizado aniónicamente se vuelve menor. Por lo tanto, se prefiere que el polímero (B) modificado tenga un número de modificadores de grupos funcionales no menor que 1,0 por molécula del polímero no modificado, y es más preferible que ambos extremos del polímero estén modificados, por ejemplo, en un 60%. Por otra parte, se prefiere que el polímero (B) modificado tenga un grupo funcional en al menos un extremo. Aunque el polímero (B) modificado se obtiene modificando ambos extremos o haciéndolo reaccionar con un monómero modificado, es suficiente que este polímero tenga un grupo funcional en al menos un extremo, y no está particularmente limitado otro sitio para que se añada el grupo funcional. Si al menos uno de los extremos del polímero (B) modificado no está provisto con el grupo funcional, no se obtiene el efecto de modificar suficientemente la composición de caucho con el polímero (B) modificado. Además, cuando el valor del miembro izquierdo de la ecuación (I) supera 11, el área superficial del material de carga del componente del caucho es grande y no se desarrolla un efecto de modificación eficaz. Por otra parte, el peso molecular medio numérico indica el valor convertido en poliestireno según se mide mediante cromatografía de penetración en gel (CPG).

La expresión "contenido de enlaces cis" aquí usada indica el contenido de enlaces cis en una unidad de compuesto de dieno conjugado de un polímero. También, la expresión "polímero modificado" indica que a un homopolímero o a un copolímero de un compuesto de dieno conjugado se añade un compuesto que tiene una compatibilidad alta con el material de carga. Como el compuesto de dieno conjugado concretamente se menciona, por ejemplo, el 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 1,3-hexadieno, etcétera. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Como el compuesto usado en la copolimerización con este compuesto de dieno conjugado se mencionan los compuestos de vinilo aromáticos, tales como el estireno, α -metilestireno, 1-vinilnaftaleno, 3-viniltolueno, etilvinilbenceno, divinilbenceno, 4-ciclohexilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, etcétera. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Por otra parte, se prefiere que el componente del caucho contenga caucho natural y/o isopreno. Además, se requiere que la composición de caucho según la invención contenga un material de carga, porque si la composición de caucho no contiene un material de carga, la resistencia al desgaste de la composición de caucho empeora.

En la composición de caucho según la invención, se prefiere que la relación en masa [(A)/(B)] del (A) anterior al (B) anterior sea 30/70-90/10. También, se prefiere que el contenido total del (A) y (B) anteriores en el componente del caucho no sea menor que 10% en masa, más preferible 20% en masa. Cuando el (A) y (B) anteriores están fuera de tales definiciones, a la composición de caucho no se la puede dotar suficientemente con unas propiedades deseables.

Se prefiere que el caucho (A) de dieno conjugado modificado sea un compuesto de dieno conjugado modificado producido mediante polimerización de coordinación, y el polímero (B) modificado sea un polímero modificado producido mediante polimerización aniónica. Puesto que el compuesto de dieno conjugado modificado producido mediante polimerización de coordinación tiene una estereorregularidad muy alta, la durabilidad se vuelve alta. El polímero modificado producido mediante polimerización aniónica tiene un efecto importante en la reducción del factor de pérdidas porque la modificación de la eficacia es alta. También, se prefiere que el polímero (B) modificado sea un polímero que tenga una estructura con un contenido de cis no mayor que 60%, un contenido de enlaces vinilo no menor que 10% y un contenido de estireno no mayor que 20% en masa y que sea compatible con el caucho (A) de dieno conjugado modificado. En el polímero (B) modificado, cuando el contenido de cis supera 60% y el contenido de enlaces vinilo es menor que 10% y el contenido de estireno supera 20% en masa, disminuye la compatibilidad con el caucho (A) de dieno conjugado modificado y empeora el efecto de mejora conjunta de la $\text{tg } \delta$ de la composición de caucho mediante la mezclado del caucho (A) de dieno conjugado modificado y el polímero (B) modificado. Además, cuando el polímero (B) modificado no es compatible con el caucho (A) de dieno conjugado modificado, no es buena la dispersabilidad del negro de carbón en el polímero (B) modificado. Por otra parte, cuando

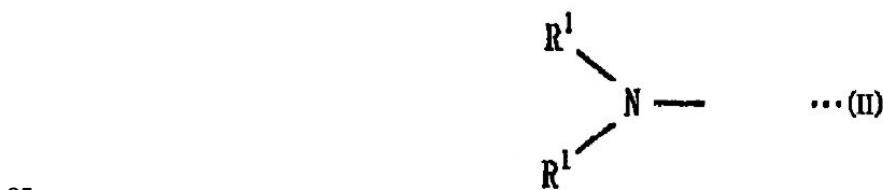
estos componentes son compatibles entre sí, como la viscoelasticidad se mide bajo unas condiciones de -100°C a 80°C y 15 Hz, típicamente el pico de la viscoelasticidad (pico de la tg δ) se vuelve una elevación con forma de cresta o una elevación con forma de meseta.

5 Cuando el polímero modificado se produce mediante polimerización aniónica, se usa como iniciador un compuesto de metal alcalino, preferiblemente un compuesto de litio. Como el compuesto de litio se mencionan los hidrocarbilitios, los compuestos de amida de litio, etcétera. Cuando se usa como iniciador un hidrocarbilitio, se obtiene un polímero modificado que tiene un grupo hidrocarbilo en su extremo iniciador y un sitio activo para la polimerización en el otro extremo. Por otra parte, cuando se usa como iniciador un compuesto de amida de litio, se obtiene un polímero modificado que tiene un grupo funcional que contiene nitrógeno en su extremo iniciador y un sitio activo para la polimerización en el otro extremo, que se puede usar en la invención como el polímero modificado, sin modificar con un agente modificador. Por otra parte, se prefiere que la cantidad de compuesto de litio usada como iniciador esté en el intervalo de 0,2-20 mmol por 100 g de monómero.

15 Como hidrocarbilitio se menciona el etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-octil-litio, n-decil-litio, fenil-litio, 2-naftil-litio, 2-butil-fenil-litio, 4-fenil-butil-litio, ciclohexil-litio, ciclopentil-litio, el producto de la reacción de diisopropenilbenceno y butil-litio, etcétera. Entre ellos, se prefieren los alquil-litios, tales como el etil-litio, n-propil-litio, isopropil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-octil-litio, n-decil-litio y similares, y particularmente se prefiere el n-butil-litio.

20 Por otra parte, como el compuesto de amida de litio se menciona la hexametenimida de litio, pirrolidida de litio, piperizida de litio, heptametenimida de litio, dodecametenimida de litio, dimetilamida de litio, dietilamida de litio, dipropilamida de litio, dibutilamida de litio, dihexilamida de litio, diheptilamida de litio, dioctilamida de litio, di-2-etilhexilamida de litio, didecilamida de litio, N-metilpiperazida de litio, etilpropilamida de litio, etilbutilamida de litio, metilbutilamida de litio, etilbencilamida de litio, metilfenetilamida de litio, etcétera.

Como el compuesto de amida de litio se usa un compuesto de amida de litio representado mediante la fórmula: Li-AM [en la que AM es un grupo amino sustituido representado mediante la fórmula (II) siguiente:



(en la que R¹ es independientemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo), o un grupo amino cíclico representado mediante la ecuación (III) siguiente:



(en la que R² es un grupo alquileno que tiene 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo N-alkilamino-alkileno)], con lo que se obtiene un polímero modificado en donde se ha introducido al menos un grupo funcional que contiene nitrógeno seleccionado del grupo consistente en un grupo amino sustituido representado mediante la fórmula (II) y un grupo amino cíclico representado mediante la fórmula (III).

35 En la fórmula (II), R¹ es un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo, y preferiblemente incluye un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo, un grupo octilo, un grupo ciclohexilo, un grupo 3-fenil-1-propilo, un grupo isobutilo, etcétera. Por otra parte, los R¹ pueden ser iguales o diferentes.

40 En la fórmula (III), R² es un grupo alquileno que tiene 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo N-alkilamino-alkileno. Como grupo alquileno sustituido se incluyen los grupos alquileno monosustituidos a octasustituidos, y el sustituyente incluye un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene un número de átomos de carbono de 1-12, un grupo cicloalquilo, un grupo bicicloalquilo, un grupo arilo, un grupo aralquilo, etcétera. Como R² se prefiere concretamente el grupo trimetileno, el grupo tetrametileno, el grupo hexametileno, el grupo oxidietileno, el grupo N-alkilazadietileno, el grupo dodecametileno y el grupo hexadecametileno.

45 En la reacción de polimerización, el compuesto de amida de litio se puede usar después de la preparación preliminar a partir de una amina secundaria y un compuesto de litio o se puede producir en un sistema de polimerización.

5 Como amina secundaria se menciona la dimetilamina, dietilamina, dibutilamina, dioctilamina, dicitlohexilamina, diisobutilamina y las aminas cíclicas, tales como el azacicloheptano (es decir, la hexametiliminina), 2-(2-etilhexil)pirrolidina, 3-(2-propil)pirrolidina, 3,5-bis(2-etilhexil)piperidina, 4-fenilpiperidina, 7-decil-1-azaciclotridecano, 3,3-dimetil-1-azaciclotetradecano, 4-dodecil-1-azaciclooctano, 4-(2-fenilbutil)-1-azaciclooctano, 3-etil-5-ciclohexil-1-azacicloheptano, 4-hexil-1-azacicloheptano, 9-isoamil-1-azacicloheptadecano, 2-metil-1-azacicloheptadecano-9-eno, 3-isobutil-1-azaciclododecano, 2-metil-7-t-butil-1-azaciclododecano, 5-nonil-1-azaciclododecano, 8-(4'-metilfenil)-5-pentil-3-azabicyclo[5,4,0]undecano, 1-butil-6-azabicyclo[3,2,1]octano, 8-etil-3-azabicyclo[3,2,1]octano, 1-propil-3-azabicyclo[3,2,2]nonano, 3-(t-butil)-7-azabicyclo[4,3,0]nonano, 1,5,5-trimetil-3-azabicyclo[4,4,0]decano, etcétera. Como el compuesto de litio se usa el hidrocarbilo-litio antes mencionado.

10 El método de producción del polímero modificado mediante polimerización aniónica, con el compuesto de metal alcalino como iniciador, no está particularmente limitado. Por ejemplo, el polímero modificado se puede producir polimerizando un compuesto de dieno conjugado solo, o una mezcla de un compuesto de dieno conjugado y un comonómero copolimerizable, con un compuesto de dieno conjugado tal como un compuesto de vinilo aromático o similar, en un solvente hidrocarbonado inactivo para la reacción de polimerización. Como solvente hidrocarbonado inactivo para la reacción de polimerización se menciona el 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, etcétera. Estos compuestos se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más.

15 La polimerización aniónica se puede llevar a cabo en presencia de un aleatorizador. El aleatorizador puede controlar la microestructura del compuesto de dieno conjugado. Por ejemplo, en un polímero que usa butadieno como monómero controla el contenido de enlaces 1,2 de la unidad de butadieno, o en un copolímero que usa estireno y butadieno como monómeros tiene la acción de aleatorizar la unidad de butadieno y la unidad de estireno. Como aleatorizador se menciona el dimetoxibenceno, tetrahydrofurano, dimetoxietano, dietilenglicol dibutil éter, dietilenglicol dimetil éter, bistetrahydrofuril-propano, trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N,N,N',N'-tetrametiletlen-diamina, 1,2-dipiperidinoetano, t-amilato de potasio, t-butóxido de potasio, t-amilato de sodio, etcétera. Se prefiere que la cantidad de aleatorizador usada esté en el intervalo de 0,01-100 equivalentes molares por mol del compuesto de metal alcalino como iniciador.

20 La polimerización aniónica se puede llevar a cabo mediante una cualquiera de polimerización en solución, polimerización en fase de vapor y polimerización en bloque. En el caso de la polimerización en solución, preferiblemente la concentración del monómero en la solución está en el intervalo de 5-50% en masa, más preferiblemente en el intervalo de 10-30% en masa. Por otra parte, cuando el compuesto de dieno conjugado y el compuesto aromático de vinilo se usan juntos como monómeros, el contenido del compuesto aromático de vinilo en la mezcla de monómeros está preferiblemente en el intervalo de 3-50% en masa, más preferiblemente en el intervalo de 4-45% en masa. Además, el sistema de polimerización no está particularmente limitado, y puede ser un sistema por tandas o un sistema continuo.

25 Preferiblemente, en la polimerización aniónica la temperatura de polimerización está en el intervalo de 0 a 150°C, más preferiblemente en el intervalo de 20 a 130°C. Además, la polimerización se puede llevar a cabo bajo una presión desarrollada, pero se prefiere que se realice bajo una presión suficiente para mantener al monómero usado sustancialmente en fase líquida. Cuando la reacción de polimerización aniónica se lleva a cabo bajo una presión más alta que la presión desarrollada, se prefiere presurizar el sistema de reacción con un gas inerte. También, se prefiere que las materias primas usadas en la polimerización, tales como el monómero, el iniciador, el solvente y similares, se usen después de que se ha retirado previamente las sustancias que obstaculizan la reacción, tales como el agua, el oxígeno, el dióxido de carbono, los compuestos protónicos y similares.

30 Cuando el compuesto de dieno conjugado modificado se produce mediante polimerización de coordinación, se prefiere usar como iniciador un compuesto de metal de tierras raras, y es más preferible usar una combinación del componente (A), el componente (B) y el componente (C) siguientes. Mediante la polimerización de coordinación se obtiene un caucho de dieno conjugado que tiene un sitio activo para la polimerización.

35 El componente (A) usado en la polimerización de coordinación se selecciona de un compuesto de metal de tierras raras y un compuesto complejo entre un compuesto de metal de tierras raras y una base de Lewis. Como el compuesto de metal de tierras raras se menciona un carboxilato, un alcóxido, un complejo de β-dicetona, un fosfato, un fosfito y similares, de un elemento de tierras raras. Como base de Lewis se menciona la acetilacetona, tetrahydrofurano, piridina, N,N-dimetilformamida, tiofeno, difenil éter, trietilamina, un compuesto orgánico de fósforo, un alcohol monovalente o bivalente, etcétera. Como elemento de tierras raras del compuesto de metal de tierras raras se prefiere el lantano, neodimio, praseodimio, samario, gadolinio, y entre ellos se prefiere particularmente el neodimio. Como componente (A) se menciona concretamente el tri-2-etilhexanoato de neodimio y un compuesto complejo con la acetilacetona del mismo, trineodcanoato de neodimio y un compuesto complejo con la acetilacetona del mismo, tri-n-butóxido de neodimio, etcétera. Estos componentes (A) se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

40 El componente (B) usado en la polimerización de coordinación se selecciona de los compuestos orgánicos de aluminio. Como los compuestos orgánicos de aluminio se menciona concretamente un compuesto de trihidrocarbilo

de aluminio representado mediante la fórmula R^3_3Al , un compuesto de hidruro de hidrocarbilo de aluminio representado mediante la fórmula: R^3_2AlH o R^3AlH_2 (en la que R^3 es independientemente un residuo hidrocarbonado que tiene un número de átomos de carbono de 1-30), un compuesto de hidrocarbilo de aluminóxano que tiene un residuo hidrocarbonado con un número de átomos de carbono de 1-30, etcétera. Como el compuesto orgánico de aluminio se menciona concretamente el trialquilaluminio, el hidruro de dialquilaluminio, el dihidruro de alquilaluminio, el alquilaluminóxano, etcétera. Estos compuestos se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Por otra parte, como componente (B), se prefiere usar el aluminóxano junto con el otro compuesto orgánico de aluminio.

El componente (C) usado en la polimerización de coordinación se selecciona de un compuesto que tiene un halógeno hidrolizable o un compuesto complejo con una base de Lewis del mismo, un compuesto orgánico halogenado que tiene un halógeno de alquilo terciario, un halógeno de bencilo o un halógeno de alilo, un compuesto iónico compuesto por un anión no coordinado y un contra catión, etcétera. Como componente (C) se menciona concretamente un dicloruro de alquilaluminio, un cloruro de dialquilaluminio, tetracloruro de silicio, tetracloruro de estaño, un complejo de cloruro de cinc con una base de Lewis tal como un alcohol o similar, un complejo de cloruro de magnesio con una base de Lewis tal como un alcohol o similar, cloruro de bencilo, cloruro de t-butilo, bromuro de bencilo, bromuro de t-butilo, tetraquis(pentafluorofenil)borato de trifenilcarbonio, etcétera. Estos componentes (C) se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

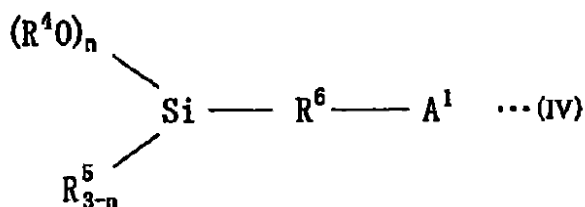
El iniciador se puede preparar previamente usando el mismo compuesto de dieno conjugado que el monómero polimerizable y/o, si es necesario, un compuesto de dieno no conjugado distinto de los componentes anteriores (A), (B), (C). También, se puede usar una parte o todo el componente (A) o (C) transportándolo en un sólido inerte. La cantidad de cada uno de los componentes anteriores usados se puede establecer adecuadamente, pero normalmente el componente (A) es 0,001-0,5 mmol por 100 g del monómero. Además, se prefiere que el componente (B)/componente (A) sea 5-1.000 y el componente (C)/componente (A) sea 0,5-10 en relación molar.

Preferiblemente, en la polimerización de coordinación la temperatura de polimerización está en el intervalo de -80 a 150°C, más preferiblemente -20 a 120°C. Como solvente usado en la polimerización de coordinación se puede usar el solvente hidrocarbonado inactivo para la reacción ejemplificado en la polimerización aniónica antes mencionada, y la concentración del monómero en la solución de reacción también es la misma que en la polimerización aniónica. Además, en la polimerización de coordinación la presión de reacción es la misma que en la polimerización aniónica, y también es deseable retirar sustancialmente de las materias primas usadas en la reacción las sustancias que obstaculizan la reacción, tales como el agua, el oxígeno, el dióxido de carbono, los compuestos protónicos o similares.

Cuando un sitio activo del polímero que tiene un sitio activo, el caucho de dieno conjugado, etcétera se modifica con un agente modificador, se puede usar como agente modificador un compuesto que contiene nitrógeno, un compuesto que contiene silicio, un compuesto que contiene estaño o similares.

Como el compuesto que contiene nitrógeno utilizable como agente modificador se menciona la bis(dietilamino)benzofenona, dimetilimidazolidinona, N-metilpirrolidona, 4-dimetilaminobenciliden-anilina y similares. Con el uso como agente modificador de estos compuestos que contienen nitrógeno, en el caucho de dieno conjugado se puede introducir un grupo funcional que contiene nitrógeno, tal como un grupo amino sustituido o no sustituido, un grupo amida, un grupo imino, un grupo imidazol, un grupo nitrilo, un grupo piridilo o similar.

Como el compuesto que contiene silicio utilizable como agente modificador se prefiere un compuesto de hidrocarbiloxilano. Es más preferido un compuesto de hidrocarbiloxilano representado mediante la fórmula (IV) siguiente:



Entre los grupos funcionales de A^1 de la fórmula (IV) están las iminas, que incluyen la quetimina, aldimina y amidina, y los (tio)carboxilatos, que incluyen los carboxilatos insaturados tales como el acrilato, el metacrilato y similares. Como el metal de la sal metálica del ácido (tio)carboxílico se puede mencionar un metal alcalino, un metal alcalino térreo, Al, Sn, Zn y similares.

Como R^4 y R^5 se menciona un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1-20, un grupo alquenilo que tiene un número de átomos de carbono de 2-18, un grupo arilo que tiene un número de átomos de carbono de 6-18, un grupo aralquilo que tiene un número de átomos de carbono de 7-18, etcétera. En esto, el grupo alquilo y el grupo alquenilo pueden ser cualquiera de los lineales, ramificados y cíclicos, e incluyen, por ejemplo, el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo n-propilo, el grupo isopropilo, el grupo n-butilo, el grupo isobutilo, el grupo sec-butilo, el grupo terc-butilo, el grupo pentilo, el grupo hexilo, el grupo octilo, el grupo decilo, el grupo dodecilo, el grupo ciclopentilo, el

grupo ciclohexilo, el grupo vinilo, el grupo propenilo, el grupo alilo, el grupo hexenilo, el grupo octenilo, el grupo ciclopentenilo, el grupo ciclohexenilo, etcétera. Además, el grupo arilo puede tener en su anillo aromático un sustituyente tal como un grupo alquilo inferior o similar, e incluye, por ejemplo, el grupo fenilo, el grupo toliilo, el grupo xililo, el grupo naftilo, etcétera. Además, el grupo aralquilo puede tener un sustituyente tal como un grupo alquilo inferior o similar, e incluye, por ejemplo, el grupo bencilo, el grupo fenetilo, el grupo naftilmetilo, etcétera.

Como el residuo hidrocarbonado inactivo bivalente que tiene un número de átomos de carbono de 1-20, en R⁶ se prefiere un grupo alquileo que tenga un número de átomos de carbono de 1-20. El grupo alquileo puede ser cualquiera de los lineales, ramificados o cíclicos, pero se prefiere particularmente el lineal. Como el grupo alquileo lineal se menciona el grupo metileno, el grupo etileno, el grupo trimetileno, el grupo tetrametileno, el grupo pentametileno, el grupo hexametileno, el grupo octametileno, el grupo decametileno, el grupo dodecametileno, etcétera.

Además, n es un número entero de 1-3, pero se prefiere que sea 3. Cuando n es 2 ó 3, los R⁴O pueden ser iguales o diferentes.

Como el compuesto de hidrocarbiloxisilano representado mediante la fórmula (IV), por ejemplo un compuesto de hidrocarbiloxisilano que contiene el grupo (tio)epóxido, se puede mencionar el 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 compuestos en los que el grupo epóxido de los compuestos anteriores se reemplaza por un grupo tioepóxido. Entre ellos, se prefiere particularmente el 3-glicidoxipropil-trimetoxisilano y el 3-glicidoxipropil-trietoxisilano.

Como el compuesto de hidrocarbiloxisilano que contiene el grupo imina se puede mencionar la N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(1-metiletiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-etiliden-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(ciclohexiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, así como los compuestos de trimetoxisililo, los compuestos de metildietoxisililo, los compuestos de etildietoxisililo, los compuestos de metildimetoxisililo y los compuestos de etildimetoxisililo que corresponden a estos compuestos de trietoxisililo, etcétera. Entre ellos, se prefiere particularmente la N-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina y la N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina.

Como el compuesto que contiene el grupo imina (amidina) se menciona el 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, N-(3-isopropilxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, N-(3-metildietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, etcétera. Entre ellos, se prefiere el N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol.

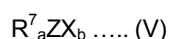
Además, se pueden mencionar los siguientes compuestos de hidrocarbiloxisilano adicionales. Es decir, como el compuesto que contiene el grupo carboxilato se menciona el 3-metacrililoiloxipropil-trietoxisilano, 3-metacrililoiloxipropil-trimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropilmetil-dietoxisilano, 3-metacrililoiloxipropil-triisopropoxisilano, etcétera. Entre ellos, se prefiere el 3-metacrililoiloxipropil-trimetoxisilano.

Como el compuesto que contiene el grupo isocianato se menciona el 3-isocianatopropil-trimetoxisilano, 3-isocianatopropil-trietoxisilano, 3-isocianatopropilmetil-dietoxisilano, 3-isocianatopropil-triisopropoxisilano, etcétera. Entre ellos, se prefiere el 3-isocianatopropil-trietoxisilano.

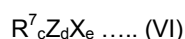
Como el compuesto que contiene un anhídrido carboxílico se menciona el anhídrido 3-trietoxisililpropil-succínico, anhídrido 3-trimetoxisililpropil-succínico, anhídrido 3-metildietoxisililpropil-succínico, etcétera. Entre ellos, se prefiere el anhídrido 3-trietoxisililpropil-succínico.

Los compuestos de hidrocarbiloxisilano anteriores se pueden usar solos o en combinación de dos o más. También, se puede usar un condensado parcial del compuesto de hidrocarbiloxisilano.

Como agente modificador también se prefiere un agente de acoplamiento representado mediante la fórmula (V) siguiente:



[en la que R⁷ se selecciona independientemente del grupo consistente en un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de átomos de carbono de 3-20, un grupo arilo que tiene un número de átomos de carbono de 6-20 y un grupo aralquilo que tiene un número de átomos de carbono de 7-20; Z es estaño o silicio; X es independientemente cloro o bromo; a es 0-3, b es 1-4, con tal que a+b = 4] o mediante la fórmula (VI) siguiente:



[en la que R^7 , Z y X tienen el mismo significado que el mencionado antes; c es 0 a $2(d+1)-1$, d no es menor que 2, e es 1 a $2(d+1)$, con tal que $c+e = 2(d+1)$]. El caucho de dieno conjugado modificado con el agente de acoplamiento de la fórmula (V) o (VI) tiene al menos un enlace estaño-carbono o un enlace silicio-carbono. En las fórmulas (V) y (VI), R^7 es independientemente un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de átomos de carbono de 3-20, un grupo arilo que tiene un número de átomos de carbono de 6-20 y un grupo aralquilo que tiene un número de átomos de carbono de 7-20. Como ejemplo concreto de R^7 se menciona el grupo metilo, el grupo etilo, el grupo n-butilo, el grupo neopentilo, el grupo ciclohexilo, el grupo n-octilo, el grupo 2-etilhexilo, etcétera. Además, Z es estaño o silicio, y X es independientemente cloro o bromo. Como el agente de acoplamiento de la fórmula (V) se prefiere el tetracloruro de estaño, R^7SnCl_3 , $R^7_2SnCl_2$, R^7_3SnCl , etcétera, y se prefiere particularmente el tetracloruro de estaño. Como el agente de acoplamiento de la fórmula (VI) se menciona concretamente el Si_2Cl_6 , Si_3Cl_8 , $R^7Si_2Cl_5$, $R^7_2Si_2Cl_4$, $R^7_3Si_2Cl_3$, etcétera, y se prefiere particularmente el Si_2Cl_6 .

Se prefiere que la reacción de modificación se lleve a cabo mediante una reacción en solución, y el monómero usado en la polimerización puede estar incluido en una solución tal. Además, el tipo de la reacción de modificación no está particularmente limitado y puede ser del tipo discontinuo o del tipo continuo. Además, la temperatura de reacción de la reacción de modificación no está particularmente limitada con tal que la reacción avance, y la temperatura de reacción de la reacción de polimerización se puede adoptar tal como está.

Se prefiere que el caucho (A) de dieno conjugado modificado tenga un número de modificadores de grupos funcionales no menor que 0,2, por molécula de polímero. Cuando el número de modificadores de grupos funcionales por molécula de polímero es menor que 0,2, se vuelve pequeño el efecto de mejora de la dispersabilidad del material de carga, tal como el negro de carbón o similar. Por otra parte, aunque en el método convencional el número de modificadores de grupos funcionales del compuesto de dieno conjugado modificado producido mediante polimerización de coordinación, por molécula de polímero, es aproximadamente 0,1, optimizando las condiciones de uso del catalizador en la polimerización es posible mejorar el número de modificadores de grupos funcionales para que no sea menor que 0,2.

Se prefiere que el caucho (A) de dieno conjugado modificado sea un caucho de polibutadieno de alto cis modificado en un extremo, y el polímero (B) modificado tenga un número de modificadores de grupos funcionales no menor que 0,6, por molécula de polímero. Combinando estos componentes y mezclándolos en la composición de caucho se mejora conjuntamente el valor de la $tg \delta$ de la composición de caucho, con lo que se puede proporcionar una composición de caucho que tiene un excelente balance entre el factor de pérdidas bajo y la resistencia al desgaste. Cuando el número de modificadores de grupos funcionales por molécula de polímero es menor que 0,60, si la cantidad del polímero modificado combinado en la composición de caucho es pequeña, el efecto de reducción del factor de pérdidas mediante el polímero modificado es insuficiente.

En una realización preferida de la composición de caucho según la invención, como material de carga se incluye un material de carga inorgánico o negro de carbón en una cantidad de 10-100 partes en masa por 100 partes en masa del componente del caucho. Cuando la cantidad combinada es menor que 10 partes en masa, la resistencia al desgaste de la composición de caucho se vuelve con mucho insuficiente, mientras que cuando supera 100 partes en masa, empeora con mucho el factor de pérdidas bajo de la composición de caucho. Como material de carga inorgánico se menciona preferiblemente la sílice, el talco, el hidróxido de aluminio, etcétera.

La composición de caucho según la invención se puede componer de varios de los productos químicos usados normalmente en la industria del caucho, tales como los agentes vulcanizantes, aceleradores de vulcanización, aceites de procesamiento, antioxidantes, retardantes de quemado, óxido de cinc, ácido esteárico y similares, sin perjudicar el objeto de la invención.

Se prefiere que la composición de caucho según la invención sea reticulable con azufre, y como agente vulcanizante se prefiere usar azufre o similar. Preferiblemente la cantidad usada para el contenido de azufre es 0,1-10,0 partes en masa, más preferiblemente 1,0-5,0 partes en masa por 100 partes en masa del componente del caucho. Cuando la cantidad no es menor que 0,1 partes en masa, la resistencia a la rotura, la resistencia al desgaste y la acumulación de calor baja del caucho vulcanizado son buenas, mientras que cuando no es mayor de 10,0 partes en masa, la elasticidad del caucho es buena.

La composición de caucho según la invención se obtiene según la fórmula de combinación anterior moliendo con una máquina amasadora, tal como un rodillo, un mezclador interno o similar, y luego se conforma y vulcaniza, con lo que se puede usar para aplicaciones de neumáticos tales como bandas de rodadura de neumático, sub-bandas de rodadura, paredes laterales, caucho para revestimiento de carcasas, caucho para revestimiento de cinturones, relleno de talones, chafer, caucho para revestimiento de talones y similares, pero también para aplicaciones tales como aisladores de vibración de caucho, cinturones, mangueras y otros productos industriales.

El neumático de la invención se fabrica mediante un método habitual distinto al de la composición de caucho según la invención que se usa en cualquiera de los miembros constructivos del neumático. Es decir, la composición de caucho según la invención que contiene los diversos productos químicos anteriores se conforma en diversos miembros en un estado no curado, que se fijan en la máquina de fabricación del neumático mediante el método

habitual para formar un neumático en bruto. El neumático en bruto se calienta y presuriza en un molde de vulcanización para obtener el neumático acabado. Como miembro constructivo del neumático se prefiere uno cualquiera de la banda de rodadura, caucho del flanco, chafer de caucho y relleno del talón.

Ejemplos

- 5 Los siguientes ejemplos se proporcionan como ilustración de la invención y no pretenden suponer limitaciones de la misma. También, se pueden efectuar adecuadamente varias modificaciones sin perjudicar el alcance de la invención.

(Ejemplos comparativos 1-10 y ejemplos 1-6)

- 10 Una composición de caucho se molió y se preparó según la fórmula de combinación mostrada en la siguiente Tabla 1 (unidad: partes en masa) usando un mezclador Banbury. Después de eso, se evaluó la $\text{tg } \delta$ para una deformación del 3% y la resistencia al desgaste de la composición de caucho mediante los métodos siguientes (en la Tabla 1 se muestran los resultados).

(Medida de la $\text{tg } \delta$ para una deformación del 3%)

- 15 Se midió la $\text{tg } \delta$ a una temperatura de 50°C, una frecuencia de 15 Hz y una deformación del 3% usando un aparato de medida de la viscoelasticidad fabricado por Rheometrix Co., Ltd., y se la representó mediante un índice en base a que el valor de la $\text{tg } \delta$ para 3% en la composición de caucho del ejemplo comparativo 1 era 100. Cuanto menor sea el valor de la $\text{tg } \delta$ para 3%, mejor será el factor de pérdidas bajo (acumulación de calor baja).

(Medida de la resistencia al desgaste)

- 20 Se midió la cantidad desgastada de la composición de caucho a temperatura ambiente y a una relación de deslizamiento de 60% usando un aparato de medida de la abrasión Lambourn, y se la representó mediante un índice en base a que la cantidad desgastada de la composición de caucho del ejemplo comparativo 1 era 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, menor será la cantidad desgastada y mejor la resistencia al desgaste.

(Medida del pico de la $\text{tg } \delta$)

- 25 Se midió la viscoelasticidad ($\text{tg } \delta$) de la composición de caucho a 15 Hz dentro del intervalo -100°C a 80°C para trazar un gráfico que representaba la temperatura de operación en las abcisas y la viscoelasticidad en las ordenadas, para de ese modo interpretar su forma en el gráfico.

(Medida de la viscosidad Mooney [ML1+4(100°C)])

- 30 Se midió con un rotor en L, según la norma JIS K6300, bajo unas condiciones tales que el tiempo de precalentamiento fue 1 minuto, el tiempo de funcionamiento del rotor fue 4 minutos y la temperatura fue 100°C.

[Cálculo de la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n)]

- 35 Se midió usando una cromatografía de penetración en gel (nombre comercial "HCL-8120GPC", fabricada por Tosoh Co., Ltd.) y un refractómetro diferencial como detector, bajo las condiciones siguientes, y luego se calculó como el valor convertido de un poliestireno estándar.

Columna: nombre comercial "GMHXL" (fabricada por Tosoh Co., Ltd.), conexión en serie de dos columnas.

Temperatura de la columna: 40°C.

Fase móvil: tetrahidrofurano.

Caudal: 1,0 ml/min.

Concentración de la muestra: 10 mg/20 ml.

(Medida de la microestructura [contenido de enlaces 1,4 cis (%), contenido de enlaces vinilo 1,2 (%)])

- 40 Se midió mediante un método de infrarrojo (método Morrero) que usa una espectrofotómetro de infrarrojo con transformada de Fourier (nombre comercial "FT/IR-4100", fabricado por JASCO Corporation).

ES 2 384 413 T3

[Tabla 1-1]

		Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Componentes (partes en masa)	Componente del caucho 1 *1	50				35	
	Componente del caucho 2 *2		50				
	Componente del caucho 3 *3			50			5
	Componente del caucho 4 *4						
	Componente del caucho 5 *5						
	Componente del caucho 6 *6				50	15	45
	Componente del caucho 7 *7						
	Componente del caucho 8 *8						
	Componente del caucho 9 *9						
	Componente del caucho 10 *16						
	Caucho natural	50	50	50	50	50	50
	Negro de carbón *10	50	50	50	50	50	50
	Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante *11	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante *12	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Acelerador de vulcanización D-G *13	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Acelerador de vulcanización DM-P *14	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
	Acelerador de vulcanización NS-P *15	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Azufre	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	
Propiedades de la composición de caucho	Tg δ para 3% (índice)	100	104	95	76	90	78
	Resistencia al desgaste (índice)	100	85	108	89	97	92
	Forma del pico de la tg δ	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta
	Valor del miembro izquierdo de la ecuación (l)	-	-	16,0	3,1	10,3	3,4

ES 2 384 413 T3

[Tabla 1-2]

		Ejemplo comparativo 7	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo comparativo 11
Componentes (partes en masa)	Componente del caucho 1 *1					
	Componente del caucho 2 *2					
	Componente del caucho 3 *3			25	40	
	Componente del caucho 4 *4					
	Componente del caucho 5 *5	50				
	Componente del caucho 6 *6					
	Componente del caucho 7 *7		50			10
	Componente del caucho 8 *8			25		
	Componente del caucho 9 *9				10	
	Componente del caucho 10 *16					40
	Caucho natural	50	50	50	50	50
	Negro de carbón *10	50	50	50	50	50
	Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante *11	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante *12	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Acelerador de vulcanización D-G *13	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Acelerador de vulcanización DM-P *14	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Acelerador de vulcanización NS-P *15	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Azufre	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	
Propiedades de la composición de caucho	Tg δ para 3% (índice)	97	70	88	87	90
	Resistencia al desgaste (índice)	102	93	95	104	102
	Forma del pico de la tg δ	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	dos elevaciones con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta
	Valor del miembro izquierdo de la ecuación (I)	10	1,8	5,3	11,1	9,8

ES 2 384 413 T3

[Tabla 2-1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Componentes (partes en masa)	Componente del caucho 1 *1					
	Componente del caucho 2 *2					
	Componente del caucho 3 *3	40	25	15		
	Componente del caucho 4 *4				40	
	Componente del caucho 5 *5					40
	Componente del caucho 6 *6	10	25	35	10	10
	Componente del caucho 7 *7					
	Componente del caucho 8 *8					
	Componente del caucho 9 *9					
	Componente del caucho 11 *17					
	Componente del caucho 12 *18					
	Componente del caucho 13 *19					
	Componente del caucho 14 *20					
	Caucho natural	50	50	50	50	50
	Negro de carbón *10	50	50	50	50	50
	Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante *11	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante *12	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Acelerador de vulcanización D-G *13	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Acelerador de vulcanización DM-P *14	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Acelerador de vulcanización NS-P *15	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Azufre	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	
Propiedades de la composición de caucho	Tg δ para 3% (índice)	81	78	73	82	85
	Resistencia al desgaste (índice)	107	104	100	101	104
	Forma del pico de la tg δ	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta
	Valor del miembro izquierdo de la ecuación (I)	8,5	5,1	4,1	8,5	6,9

ES 2 384 413 T3

[Tabla 2-2]

		Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10
Componentes (partes en masa)	Componente del caucho 1 *1					
	Componente del caucho 2 *2					
	Componente del caucho 3 *3	40			40	40
	Componente del caucho 4 *4					
	Componente del caucho 5 *5					
	Componente del caucho 6 *6					
	Componente del caucho 7 *7	10	10	10		
	Componente del caucho 8 *8					
	Componente del caucho 9 *9					
	Componente del caucho 11 *17		40			
	Componente del caucho 12 *18			40		
	Componente del caucho 13 *19				10	
	Componente del caucho 14 *20					10
	Caucho natural	50	50	50	50	50
	Negro de carbón *10	50	50	50	50	50
	Ácido esteárico	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante *11	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	Antioxidante *12	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Acelerador de vulcanización D-G *13	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2
Acelerador de vulcanización DM-P *14	0,2	0,2	0,2	0,2	0,2	
Acelerador de vulcanización NS-P *15	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	
Azufre	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	
Propiedades de la composición de caucho	Tg δ para 3% (índice)	72	78	81	76	83
	Resistencia al desgaste (índice)	110	110	106	109	110
	Forma del pico de la tg δ	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta	una elevación con forma de cresta
	Valor del miembro izquierdo de la ecuación (I)	6,1	8,3	8,8	8,1	8,4

*1: fabricado por Ube Industries, Ltd., 150L (caucho de polibutadieno de alto cis no modificado, contenido de cis: 97%).

*2: caucho de polibutadieno de bajo cis no modificado preparado mediante el método siguiente.

*3: caucho 1 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB preparado mediante el método siguiente.

5 *4: caucho 2 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB preparado mediante el método siguiente.

*5: caucho de polibutadieno de alto cis modificado con cloruro de 2,4-dinitrobencensulfonilo preparado mediante el método siguiente.

*6: polímero aniónico 1 modificado con DEAB preparado mediante el método siguiente.

*7: polímero aniónico modificado en ambos extremos preparado mediante el método siguiente.

10 *8: polímero aniónico SBR con alto contenido de estireno.

*9: polímero aniónico 2 modificado con DEAB preparado mediante el método siguiente.

*10: SAF, $N_2SA = 140$ (m²/g), área superficial específica de BCTA = 138 m²/g.

*11: SANTITE A, fabricado por Seiko-Chemical Co., Ltd.

*12: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, fabricada por OUCHI SHINKO Chemical Industrial Co., Ltd.

15 *13: 1,3-difenilguanidina, fabricada por OUCHI SHINKO Chemical Industrial Co., Ltd.

*14: disulfuro de di-2-benzotiazolilo, fabricado por OUCHI SHINKO Chemical Industrial Co., Ltd.

*15: sulfenamida de N-terc-butil-2-benzotiazolilo, fabricada por OUCHI SHINKO Chemical Industrial Co., Ltd.

*16: caucho 3 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB preparado mediante el método siguiente.

*17: polímero 1 a base de dieno modificado preparado mediante el método siguiente.

20 *18: polímero 2 a base de dieno modificado preparado mediante el método siguiente.

*19: polímero aniónico 3 modificado con DEAB preparado mediante el método siguiente.

*20: polímero 3 a base de dieno modificado preparado mediante el método siguiente.

(Método de preparación del caucho de polibutadieno de bajo cis no modificado (componente del caucho 2))

25 Una botella de vidrio de aproximadamente 1 litro de volumen provista con un tapón de caucho se secó y se purgó con nitrógeno, y se introdujo en ella una solución de butadieno seco y purificado en ciclohexano y un ciclohexano seco a fin de acondicionarla para introducir 400 g de una solución de butadieno en ciclohexano al 12,0%. Luego, se añadieron 0,30 ml de terc-butil-litio (1,57M) y 0,185 ml de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (0,2M) para efectuar la polimerización en un baño de agua a 50°C durante 1,5 horas. Después de eso, el producto resultante se volvió a precipitar en un isopropanol que contenía una pequeña cantidad de NOCRAC NS-5, y se secó en un tambor para obtener un polímero con un rendimiento de aproximadamente 100%. El contenido de cis fue 35%.

(Método de preparación de la solución de catalizador)

35 En una botella de vidrio de 100 mililitros de volumen, seca, purgada con nitrógeno y provista con un tapón de caucho, se introdujeron 7,11 g de una solución de butadieno en ciclohexano (15,2% en masa), 0,59 mililitros de una solución de neodecanoato de neodimio en ciclohexano (0,56M), 10,32 mililitros de una solución de metilaluminoxano MAO (fabricado por Tosoh-Aquzo Co., Ltd. PMAO) en tolueno (3,23M de concentración de aluminio) y 7,77 mililitros de diisobutilaluminio hidrogenado (fabricado por Kanto Kagaku Co., Ltd.) en hexano (0,90M), en este orden, lo cual se maduró a temperatura ambiente durante 4 minutos y se añadieron 2,36 mililitros de dietilaluminio clorado (fabricado por Kanto Kagaku Co., Ltd.) en hexano (0,95M), y luego se maduró a temperatura ambiente durante 15 minutos mientras que se agitaba ocasionalmente. La concentración de neodimio en la solución de catalizador resultante fue 0,011M.

(Método de preparación del caucho 1 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB (componente del caucho 3))

45 Una botella de vidrio de aproximadamente 1 litro de volumen provista con un tapón de caucho se secó y se purgó con nitrógeno, y se introdujo en ella una solución de butadieno seco y purificado en ciclohexano y un ciclohexano seco a fin de acondicionarla para introducir 400 g de una solución de butadieno en ciclohexano al 12,0%. Luego, se introdujeron 1,56 mililitros de la solución de catalizador preparada antes (0,017 mmol como concentración convertida en neodimio) para efectuar la polimerización en un baño de agua a 50°C durante 1,5 horas. Después de eso, se añadieron 0,005 mmol de 4,4'-dietilaminobenzofenona (DEAB) a 50°C, y posteriormente se hizo reaccionar durante 1 hora. El producto resultante se volvió a precipitar en un isopropanol que contenía una pequeña cantidad de NOCRAC NS-5, y se secó en un tambor para obtener un polímero con un rendimiento de aproximadamente 100%.

50 En el polímero, la eficacia de la modificación fue 20%, el contenido de cis fue 96%, el peso molecular medio numérico (Mn) fue 180.000 y el contenido de enlaces vinilo fue 0,7%. La eficacia de la modificación se calculó por medio de cromatografía de penetración en gel a partir de la absorción ultravioleta de la DEAB.

(Método de preparación del caucho 2 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB (componente del caucho 4))

55 Una botella de vidrio de aproximadamente 1 litro de volumen provista con un tapón de caucho se secó y se purgó con nitrógeno, y se introdujo en ella una solución de butadieno seco y purificado en ciclohexano y un ciclohexano seco a fin de acondicionarla para introducir 400 g de una solución de butadieno en ciclohexano al 12,0%. Luego, se introdujeron 1,56 mililitros de la solución de catalizador preparada antes (0,017 mmol como concentración convertida en neodimio) para efectuar la polimerización en un baño de agua a 70°C durante 1,5 horas. Después de eso, se añadieron 0,005 mmol de 4,4'-dietilaminobenzofenona (DEAB) a 50°C, y posteriormente se hizo reaccionar durante

1 hora. El producto resultante se volvió a precipitar en un isopropanol que contenía una pequeña cantidad de NOCRAC NS-5, y se secó en un tambor para obtener un polímero con un rendimiento de aproximadamente 100%. En el polímero, la eficacia de la modificación fue 20%, el contenido de cis fue 88%, el peso molecular medio numérico (Mn) fue 178.000 y el contenido de enlaces vinilo fue 0,9%. La eficacia de la modificación se calculó por medio de cromatografía de penetración en gel a partir de la absorción ultravioleta de la DEAB.

(Método de preparación del caucho de polibutadieno de alto cis modificado con cloruro de 2,4-dinitrobenzensulfonilo (componente del caucho 5))

En una botella de vidrio de aproximadamente 1 litro de volumen y provista con un tapón de caucho se añadieron 50 g del polibutadieno de alto cis no modificado (150 I) y 400 g de tolueno, que se disolvieron con agitación a 60°C. Luego, como agente modificador se añadieron 0,5 mmol de cloruro de 2,4-dinitrobenzensulfonilo previamente disueltos en tetrahidrofurano y se agitó a 60°C durante 2 horas. Se obtuvo un polímero con un rendimiento de aproximadamente 100% mediante reprecipitación en un isopropanol que contenía una pequeña cantidad de NOCRAC NS-5, y se secó en un tambor. En el polímero, la eficacia de la modificación fue 30%, el contenido de cis fue 97%, el peso molecular medio numérico (Mn) fue 181.000 y el contenido de enlaces vinilo fue 0,6%.

(Método de preparación del polímero aniónico 1 modificado con DEAB (componente del caucho 6))

Una botella de vidrio de aproximadamente 1 litro de volumen provista con un tapón de caucho se secó y se purgó con nitrógeno, y se introdujo en ella una solución de butadieno seco y purificado en ciclohexano y un ciclohexano seco a fin de acondicionarla para introducir 400 g de una solución de butadieno en ciclohexano al 12,0%. Luego, se añadieron 0,30 ml de terc-butil-litio (1,57M) y 0,185 ml de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (0,2N) para efectuar la polimerización en un baño de agua a 50°C durante 1,5 horas. Después de eso, se añadieron 0,42 mmol de 4,4'-dietilaminobenzofenona (DEAB) a 50°C, y posteriormente se hizo reaccionar durante 1 hora. El producto resultante se volvió a precipitar en un isopropanol que contenía una pequeña cantidad de NOCRAC NS-5, y se secó en un tambor para obtener un polímero con un rendimiento de aproximadamente 100%. En el polímero, la eficacia de la modificación fue 87%, el contenido de cis fue 35%, el peso molecular medio numérico (Mn) fue 180.000, el contenido de enlaces vinilo fue 18% y el contenido de estireno fue 0% en masa. La eficacia de la modificación se calculó por medio de cromatografía de penetración en gel a partir de la absorción ultravioleta de la DEAB.

(Método de preparación del polímero aniónico modificado en ambos extremos (componente del caucho 7))

Una botella de vidrio de aproximadamente 1 litro de volumen provista con un tapón de caucho se secó y se purgó con nitrógeno, y se introdujo en ella una solución de butadieno seco y purificado en ciclohexano y un ciclohexano seco a fin de acondicionarla para introducir 330 g de una solución de butadieno en ciclohexano al 15,0% en masa. A continuación, se introdujeron en ella 0,513 mmol de hexametilenoimina (HMI). Luego, se añadieron 0,36 ml de terc-butil-litio (1,57M) y 0,057 ml de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (0,2N) para efectuar la polimerización en un baño de agua a 50°C durante 4,5 horas. Después de eso, se añadieron 0,10 mmol de tetracloruro de estaño (SnCl₄) a 50°C, y posteriormente se hizo reaccionar durante 1 hora. El producto resultante se volvió a precipitar en un isopropanol que contenía una pequeña cantidad de NOCRAC NS-5, y se secó en un tambor para obtener un polímero con un rendimiento de aproximadamente 100%. En el polímero, la eficacia de la modificación fue 62% en hexametilenoimina y 87% en tetracloruro de estaño, el contenido de cis fue 35%, el peso molecular medio numérico (Mn) fue 180.000, el contenido de enlaces vinilo fue 18% y el contenido de estireno fue 0% en masa. La eficacia de la modificación se midió por medio de cromatografía líquida, y en cuanto al tetracloruro de estaño se midió la eficacia de la modificación del polímero modificado con DEAB bajo las mismas condiciones que para el tetracloruro de estaño.

(Método de preparación del polímero aniónico de SBR (caucho de estireno-butadieno) con alto contenido en estireno (componente del caucho 8))

En un reactor autoclave de 5 litros de volumen purgado con nitrógeno se introdujeron 2.750 g de ciclohexano, 2,06 g de tetrahidrofurano, 158 g de estireno, 150 g de 1,3-butadieno y 61,2 mg (0,17 mmol) de dodecilsulfonato de potasio (DBS-K). Después de que la temperatura del reactor se ajustase a 40°C, se añadieron 320 mg (5,0 mmol) de n-butil-litio para dar comienzo a la polimerización.

En el momento en que la temperatura de polimerización alcanzó 55°C (la conversión del monómero introducido inicialmente era aproximadamente 35%), se añadieron además 165 g de 1,3-butadieno durante 20 minutos. La temperatura máxima alcanzó 83°C. En el momento en que la conversión alcanzó 99%, se añadieron además 10 g de butadieno y se polimerizó durante 5 minutos más, y luego se añadieron 0,42 mmol de 4,4'-dietilaminobenzofenona para efectuar la reacción durante 15 minutos. Después de la reacción, a la solución de polímero se añadió 2,6-di-terc-butil-p-cresol y se sometió a una separación con un solvente por medio de arrastre con vapor de agua sin añadir un aceite de extensión, y luego se secó por medio de un rodillo caliente para obtener un caucho no extendido con aceite. El polímero tenía un peso molecular medio numérico (Mn) de 181.000, un contenido de estireno de 35% en masa y un contenido de enlaces vinilo de 27%.

ES 2 384 413 T3

(Método de preparación del polímero aniónico modificado con DEAB (componente del caucho 9))

Una botella de vidrio de aproximadamente 1 litro de volumen provista con un tapón de caucho se secó y se purgó con nitrógeno, y se introdujo en ella una solución de butadieno seco y purificado en ciclohexano y un ciclohexano seco a fin de acondicionarla para introducir 400 g de una solución de butadieno en ciclohexano al 12,0% en masa. Luego, se añadieron 0,30 ml de terc-butil-litio (1,57M) y 0,185 ml de 2,2-di(2-tetrahidrofuril)propano (0,2N) para efectuar la polimerización en un baño de agua a 50°C durante 1,5 horas. Después de eso, se añadieron 0,35 mmol de 4,4'-dietilaminobenzofenona (DEAB) a 50°C, y posteriormente se hizo reaccionar durante 1 hora. El producto resultante se volvió a precipitar en un isopropanol que contenía una pequeña cantidad de NOCRAC NS-5, y se secó en un tambor para obtener un polímero con un rendimiento de aproximadamente 100%. En el polímero, la eficacia de la modificación fue 55%, el contenido de cis fue 35%, el peso molecular medio numérico (Mn) fue 178.000 y el contenido de estireno fue 0% en masa. La eficacia de la modificación se calculó por medio de cromatografía de penetración en gel a partir de la absorción ultravioleta de la DEAB.

(Método de preparación del caucho 3 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB (componente del caucho 10))

Se preparó mediante el mismo método que para el componente del caucho 3, excepto que la temperatura de polimerización fue 80°C. El polímero resultante tenía un contenido de enlaces cis de 84,2% y un contenido de enlaces vinilo de 1,2%.

(Método de preparación del polímero 1 a base de dieno modificado (componente del caucho 11))

En un autoclave de 5 litros purgado con nitrógeno se introdujeron 2,4 kg de ciclohexano y 300 g de 1,3-butadieno. Se introdujo en el autoclave una composición de catalizador, que se preparó previamente haciendo reaccionar y madurar una solución de versatato de neodimio (0,09 mmol) como componente del catalizador en ciclohexano, una solución de metilalumoxano (3,6 mmol) en tolueno, diisobutilaluminio hidrogenado (5,5 mmol) y una solución de cloruro de dietilaluminio (0,18 mmol) en tolueno a 40°C durante 30 minutos, y se polimerizó a 60°C durante 60 minutos para obtener una solución de polímero. La conversión del 1,3-butadieno fue aproximadamente 100%.

Después de eso, la solución de polímero se mantuvo a 60°C y se añadió una solución de poliisocianato de polimetilen-polifenilo (nombre comercial "PAPI*135", fabricado por Dow Chemical Japan Co., Ltd.) (4,16 mmol como convertidos en el grupo isocianato (NCO)) en tolueno y se hizo reaccionar durante 15 minutos (reacción de modificación primaria). Posteriormente, se añadió una solución de hexametildiamina (2,08 mmol) en tolueno y se hizo reaccionar durante 15 minutos (reacción de modificación secundaria). Después de eso, la polimerización se detuvo mediante una extracción con una solución de metanol que contenía 1,3 g de 2,4-di-terc-butil-p-cresol, y el solvente se separó mediante arrastre con vapor de agua, y luego se efectuó un secado en un rodillo a 110°C para obtener el componente del caucho 11. Mediante los métodos anteriores se midieron las propiedades del componente del caucho 11 así obtenido, y la viscosidad Mooney [ML1+4 (100°C)] fue 35, la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) fue 2,3, el contenido de cis fue 96,2%, y el contenido de enlaces vinilo fue 0,59%.

(Método de preparación del polímero 2 a base de dieno modificado (componente del caucho 12))

Con el mismo método de preparación que para el polímero 11, mediante polimerización se obtuvo una solución de polímero y después de eso la solución de polímero se mantuvo a 60°C y se añadió una solución de 1-trimetilsilil-2-metilcloro-1-aza-2-silaciclopentano (2,08 mmol) en tolueno y se hizo reaccionar durante 15 minutos. Después de eso, la polimerización se detuvo mediante extracción con una solución de metanol que contenía 1,3 g de 2,4-di-terc-butil-p-cresol y se separó el solvente mediante arrastre con vapor de agua, y luego se efectuó un secado en un rodillo a 110°C para obtener el componente del caucho 12. Mediante los métodos anteriores se midieron las propiedades del componente del caucho 12 así obtenido, y la viscosidad Mooney [ML1+4 (100°C)] fue 35, la distribución de pesos moleculares (Mw/Mn) fue 2,1, el contenido de cis fue 96,4%, y el contenido de enlaces vinilo fue 0,62%.

(Método de preparación del polímero aniónico 3 modificado con DEAB (componente del caucho 13))

Se preparó mediante el mismo método de preparación que para el componente del caucho 6, excepto que se usó como agente modificador N,N-bis(trimetsilil)aminopropilmetil-dietoxisilano.

(Método de preparación del polímero 3 a base de dieno modificado (componente del caucho 14))

A 400 ml de diclorometano contenidos en un matraz de vidrio provisto con un agitador se añadieron 36 g de 3-aminopropilmetil-dietoxisilano como un sitio de aminosilano, bajo una atmósfera de nitrógeno, y a la solución se añadieron además 48 ml de cloruro de trimetsililano (fabricado por Aldrich Corp.) como sitio de protección y 53 ml de trietilamina, y se agitó a temperatura ambiente durante 17 horas, y después de eso el solvente se separó poniendo la solución de reacción en un evaporador para obtener la mezcla de reacción. La mezcla de reacción se destiló bajo una presión reducida de 5 mm de Hg para obtener 40 g de N,N-bis(trimetsilil)aminopropilmetil-dietoxisilano como la fracción de 130-135°C.

Luego, en un autoclave de 5 l purgado con nitrógeno se introdujeron 2.750 g de ciclohexano, 41,3 g de tetrahidrofurano, 125 g de estireno y 375 g de 1,3-butadieno. Después de que la temperatura del contenido del reactor se ajustase a 10°C, se añadieron 215 mg de n-butil-litio para dar comienzo a la reacción. La polimerización se llevó a cabo bajo condiciones adiabáticas y la temperatura máxima alcanzó 85°C.

5 En el momento en que la conversión era 95%, se añadieron además 10 g de butadieno y se polimerizó durante 5 minutos. Después de que se tomó del reactor como muestra una pequeña cantidad de la solución de polímero en 30 g de una solución de ciclohexano que contenía 1 g de metanol, se añadieron 1.129 mg de N,N-bis(trimetil-silil)aminopropilmetil-dietoxisilano obtenidos mediante la reacción anterior para efectuar la reacción de modificación durante 15 minutos. Luego, se añadieron 8,11 g de etil-hexil-dioleato de titanio y posteriormente se agitó durante 15 minutos. Finalmente, a la solución de polímero se añadió 2,6-di-terc-butil-p-cresol después de la reacción. A continuación, se obtuvo el componente del caucho 14 mediante arrastre con vapor de agua para separar el solvente y secado en un rodillo a 110°C.

15 En los ejemplos comparativos 1-4, 7 y 8, caucho de polibutadieno de alto cis no modificado (ejemplo comparativo 1), caucho de polibutadieno de bajo cis no modificado (ejemplo comparativo 2), caucho 1 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB (ejemplo comparativo 3), polímero aniónico 1 modificado con DEAB (ejemplo comparativo 4), caucho de polibutadieno de alto cis modificado con cloruro de 2,4-dinitrobencensulfonilo (ejemplo comparativo 7) y polímero aniónico modificado en ambos extremos (ejemplo comparativo 8), respectivamente, y caucho natural se combinaron en una composición de caucho. En el ejemplo comparativo 2 empeoraron los valores de la $tg \delta$ para 3% y la resistencia al desgaste representados mediante índices en base a que en el ejemplo comparativo 1 eran 100. En los ejemplos comparativos 3 y 7, mejoraron estos valores, pero en una cuantía pequeña. En los ejemplos comparativos 4 y 8, mejoró el valor de la $tg \delta$ para 3%, pero empeoró el valor de la resistencia al desgaste. En el ejemplo comparativo 5 compuesto por la combinación del caucho de polibutadieno de alto cis no modificado y el polímero aniónico 1 modificado con DEAB, mejoró algo el valor de la $tg \delta$ para 3%, pero disminuyó el valor de la resistencia al desgaste. En el ejemplo comparativo 6, en el que la combinación del caucho 1 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB y el polímero aniónico 1 modificado con DEAB se compuso fuera del intervalo definido en la invención, mejoró el valor de la $tg \delta$ para 3%, pero disminuyó el valor de la resistencia al desgaste. En el ejemplo comparativo 9 que usó la combinación del caucho 1 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB y el polímero aniónico de SBR con alto contenido de estireno, mejoró el valor de la $tg \delta$ para 3%, pero no mejoró el valor de la resistencia al desgaste. En este caso, el valor del miembro izquierdo de la ecuación (I) no era mayor que 11, mientras que la forma del pico de la $tg \delta$ fue de dos elevaciones con forma de cresta, lo que muestra que el caucho 1 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB no es compatible con el polímero aniónico de SBR con alto contenido de estireno. En el ejemplo comparativo 10, que usó la combinación del caucho 1 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB y el polímero aniónico 2 modificado con DEAB, puesto que el valor del miembro izquierdo de la ecuación (I) superaba 11, la mejora de la cuantía del valor de la $tg \delta$ para 3% fue pequeña comparada con la de los ejemplos.

40 En los ejemplos 1-3 que combinaron en la composición de caucho el caucho 1 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB y el polímero aniónico 1 modificado con DEAB, mejoraron considerablemente los valores de la $tg \delta$ para 3% y la resistencia al desgaste. Por otra parte, cuando la cantidad del polímero aniónico modificado con DEAB compuesto fue demasiado grande, el valor de la $tg \delta$ para 3% mejoró considerablemente, mientras que no mejoró el valor de la resistencia al desgaste (ejemplo 3), de modo que se comprende que la relación (A)/(B) esté preferiblemente dentro del intervalo 30/70-90/10. Incluso en el ejemplo 4 que usó la combinación del caucho 2 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB y el polímero aniónico 1 modificado con DEAB, mejoraron los valores de la $tg \delta$ para 3% y la resistencia al desgaste. Por otra parte, mejoraron considerablemente los valores de la $tg \delta$ para 3% y la resistencia al desgaste incluso en el ejemplo 5 que combinó en la composición de caucho el caucho de polibutadieno de alto cis modificado con cloruro de 2,4-dinitrobencensulfonilo y el polímero aniónico 1 modificado con DEAB, el ejemplo 6 que combinó en la composición de caucho el caucho 1 del polibutadieno de alto cis modificado con DEAB y el polímero aniónico modificado en ambos extremos, los ejemplos 7 y 8 que combinaron en la composición de caucho el polímero a base de dieno modificado y el polímero aniónico modificado en ambos extremos, el ejemplo 9 que combinó en la composición de caucho el caucho de polibutadieno de alto cis modificado con DEAB y el polímero aniónico modificado con DEAB, y el ejemplo 10 que combinó en la composición de caucho el caucho de polibutadieno de alto cis modificado con DEAB y el polímero a base de dieno modificado. Por otra parte, en cada ejemplo, la forma del pico de la $tg \delta$ fue de una elevación con forma de cresta, y el valor del miembro izquierdo de la ecuación (I) no era mayor que 11.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una composición de caucho caracterizada por combinar un material de carga con un componente del caucho que contiene (A) un caucho de dieno conjugado modificado que tiene un contenido de enlaces cis en la parte del dieno conjugado no menor que 87% y un contenido de enlaces vinilo no mayor que 2% y que contiene un grupo funcional reactivo con el material de carga, y (B) un polímero modificado que tiene un número de modificadores de grupos funcionales por molécula del polímero no modificado no menor que 0,6, y que satisface la relación de la ecuación (I) siguiente con el material de carga, el caucho (A) de dieno conjugado y el polímero (B) modificado:

$$S_F \times W_F \times 10^7 / (W_A \times f_A / M_n(A) + (W_B \times f_B / M_n(B)) \leq 11 \dots(I)$$

en la que

- 10 S_F : área superficial específica (m²/g) de adsorción de bromuro de cetiltrimetilamonio (BCTA) del material de carga,
 W_F : cantidad (partes en masa) del material de carga por 100 partes en masa del componente del caucho,
 W_A : cantidad (partes en masa) del caucho (A) de dieno conjugado modificado compuesto, por 100 partes en masa del componente del caucho,
 15 W_B : cantidad (partes en masa) del polímero (B) modificado compuesto, por 100 partes en masa del componente del caucho,
 $M_n(A)$: peso molecular medio numérico del caucho (A) de dieno conjugado modificado,
 $M_n(B)$: peso molecular medio numérico del polímero (B) modificado,
 f_A : número de modificadores de grupos funcionales por molécula del caucho (A) de dieno conjugado modificado,
 20 f_B : número de modificadores de grupos funcionales por molécula del polímero (B) modificado.

- 2.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el caucho (A) de dieno conjugado modificado tiene un contenido de enlaces cis no menor que 94% y un contenido de enlaces vinilo no mayor que 1%.
- 3.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el número de modificadores de grupos funcionales del polímero (B) modificado, por molécula del polímero no modificado, es menor que 1,0.
- 4.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el polímero (B) modificado tiene un grupo funcional en al menos un extremo.
- 5.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el contenido total del caucho (A) de dieno conjugado modificado y el polímero (B) modificado, en el componente del caucho, no es menor que 10% en masa.
- 30 6.- Una composición de caucho según la reivindicación 5, en la que el contenido total del caucho (A) de dieno conjugado modificado y el polímero (B) modificado, en el componente del caucho, no es menor que 20% en masa.
- 7.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que la relación en masa [(A)/(B)] del caucho (A) de dieno conjugado modificado al polímero (B) modificado es 30/70-90/10.
- 8.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el componente del caucho además contiene caucho natural o caucho isopreno.
- 35 9.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el polímero (B) modificado es un polímero modificado producido mediante polimerización aniónica, polímero que tiene una estructura con un contenido de cis no mayor que 60%, un contenido de enlaces vinilo no menor que 10% y un contenido de estireno no mayor que 20% en masa y que es compatible con el caucho (A) de dieno conjugado modificado.
- 40 10.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el caucho (A) de dieno conjugado modificado tiene un número de modificadores de grupos funcionales no menor que 0,2 por molécula del polímero no modificado.
- 11.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el caucho (A) de dieno conjugado modificado es un caucho de polibutadieno de alto cis modificado en un extremo.
- 45 12.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que como material de carga se incluye un material de carga inorgánico y/o negro de carbón en una cantidad de 10-100 partes en masa por 100 partes en masa del componente del caucho.
- 13.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, que es reticulable con azufre.
- 14.- Un neumático caracterizado por usar una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13 en cualquiera de los miembros constitutivos del neumático.
- 50 15.- Un neumático según la reivindicación 14, en el que el miembro constitutivo del neumático es al menos uno cualquiera de la banda de rodadura, caucho del flanco, chafer de caucho y relleno del talón.