

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 564**

51 Int. Cl.:

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06714585 .4**

96 Fecha de presentación: **24.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1854839**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.11.2007**

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

30 Prioridad:
04.03.2005 JP 2005060741

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
29.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
29.10.2012

73 Titular/es:
**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:
**MORI, NORIKO y
MASAKI, KOUJI**

74 Agente/Representante:
DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 389 564 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho y neumático que usa la misma

Campo de la invención

5 La invención se refiere a una composición de caucho y a un neumático que usa la composición de caucho, y más particularmente a una composición de caucho que presenta un elevada dispersibilidad de sustancias de relleno, excelente aptitud de procesado, características de fractura y resistencia al desgaste, baja formación de calor y elevado módulo de almacenamiento (G').

Técnica anterior

10 Últimamente, en todo el mundo, existe una gran demanda en cuanto a la reducción del consumo de combustible en automoción junto con el control de los efluentes de dióxido de carbono asociado a un creciente interés por los problemas ambientales. Con el fin de satisfacer dicha demanda, es necesario reducir la resistencia a la rodadura como parte del comportamiento del neumático. Como medios para reducir la resistencia a la rodadura del neumático, hasta ahora se ha examinado un método para optimizar la estructura del neumático pero, de manera general, en la actualidad lo que más se intentado ha sido usar una composición de caucho que presente baja formación de calor como composición de caucho a aplicar al neumático.

15 Como medio para obtener dicha composición de caucho que presente baja formación de calor, se consideran la disminución de la cantidad de sustancia de relleno tal como negro de carbono y sílice y el uso de negro de carbono que presente un tamaño de partícula grande. No obstante, en cualesquiera casos no se puede evitar el deterioro de la propiedad de refuerzo, resistencia al desgaste y comportamiento de adherencia de la composición de caucho sobre la superficie de la calzada húmeda.

20 Como otro medio para obtener la composición de caucho que presente una baja formación de calor, se desarrollan muchas técnicas para mejorar la dispersibilidad de la sustancia de relleno en la composición de caucho. Entre ellas, la más eficaz es un método en el que se modifica un sitio activo de polimerización de un polímero basado en dieno conjugado a través de polimerización aniónica con un alquil litio por medio de un grupo funcional interactivo con la sustancia de relleno.

25 Por ejemplo, se conoce un método en el que se usa negro de carbono como sustancia de relleno y se usa un polímero basado en dieno conjugado modificado mediante la modificación de un sitio activo de polimerización con un compuesto de estaño como componente de caucho (véase el documento JP-B-H05-87530), un método en el que se usa negro de carbono como sustancia de relleno y se usa un polímero basado en dieno conjugado modificado formado por medio de modificación de ambos terminales activos de polimerización con un compuesto de estaño como componente de caucho (véase el documento JP-A-H06-49279), un método en el que se usa negro de carbono como sustancia de relleno y se usa un polímero basado en dieno conjugado modificado formado mediante la introducción de un grupo amino en un terminal activo de polimerización como componente de caucho (por ejemplo, véanse los documentos JP-A-S62-207342, JP-A-H06-199923, JP-A-H08-231658 y JP-A-H08-225604). El documento EP0502728 describe una composición de caucho que contiene dos copolímeros de estireno-butadieno. El documento EP1318172 describe una composición de caucho que comprende un copolímero modificado con estaño. El documento US5902856 describe una composición de caucho que comprende un caucho de dieno y un caucho de dieno modificado.

Descripción de la invención

30 No obstante, cuando se usa el polímero basado en dieno conjugado modificado como componente de caucho, si tiene lugar la formación de un gran cantidad de agente de reblandecimiento, en particular un aceite aromático, no se desarrolla de manera suficiente el efecto de mejora de la dispersibilidad de la sustancia de relleno y existe el problema de que no se pueden mejorar de forma suficiente la aptitud de procesado, la baja formación de calor, las características de fractura y la resistencia al desgaste de la composición de caucho. De igual forma, cuando se usa un polímero basado en dieno conjugado modificado como componente de caucho de la composición de caucho, existe el problema del deterioro del módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho.

35 Por tanto, es un objetivo de la invención resolver los problemas anteriormente mencionados de las técnicas convencionales y proporcionar una composición de caucho que presente excelente aptitud de procesado, características de fractura y resistencia al desgaste y baja formación de calor y elevado módulo de almacenamiento (G'), en la que se usa un polímero basado en dieno conjugado y modificado como componente de caucho y tiene lugar la formación de una sustancia específica que obstruye menos el efecto de mejora de la dispersibilidad de la sustancia de relleno y es capaz de evitar el deterioro del módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho, en lugar del agente de reblandecimiento tal como un aceite aromático. De igual forma, es otro objeto de la presente invención proporcionar un neumático que use dicha composición de caucho.

55 La invención ha llevado a cabo varios estudios con el fin de conseguir los objetivos anteriores y ha descubierto que en la composición de caucho que usa el polímero basado en dieno conjugado modificado como componente de

caucho, se puede desarrollar de manera suficiente el efecto de mejora de la dispersibilidad de la sustancia de relleno a través del polímero basado en dieno conjugado modificado para evitar de manera suficiente el deterioro del módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho al tiempo que se mejora la aptitud de procesado, las características de fractura, la resistencia al desgaste y una baja formación de calor de la composición de caucho mediante el uso de un copolímero de compuesto de dieno conjugado-compuesto líquido aromático de vinilo de bajo peso molecular en lugar del agente de reblandecimiento tal como aceite aromático o similar, y como resultado se ha conseguido la invención.

Es decir, la composición de caucho de acuerdo con la invención comprende no menos que 20 partes en masa de una sustancia de refuerzo (B) y de 5 a 60 partes en masa de un compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-copolímero de compuesto de dieno conjugado (C) que tiene un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en masa y un contenido de enlace de vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa y un peso molecular medio expresado en peso medido por medio de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 5.000 a 300.000, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A) que contiene no menos que 10 % en masa de un caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene al menos un grupo funcional.

En la composición de caucho de acuerdo con la invención, como compuesto de vinilo aromático del copolímero (C) se prefiere estireno, y como compuesto de dieno conjugado del copolímero (C) se prefiere butadieno, y como copolímero (C) se prefiere un caucho de copolímero de estireno polimerizado en disolución-copolímero de butadieno. Además, preferentemente el copolímero (C) presenta un peso molecular medio expresado en peso de 20.000 a 200.000, más preferentemente de 50.000 a 150.000.

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

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

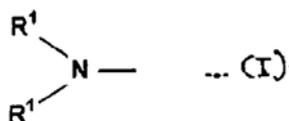
En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, la cantidad de copolímero (C) de compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado sometido a formación de compuesto no es menor que 20 partes en masa, basado en 100 partes en masa del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

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

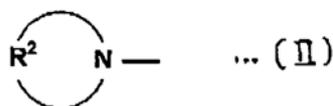
En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado presenta un punto de transición vítrea (T_g) no mayor que 0 °C.

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado se forma por medio de polimerización usando un compuesto orgánico de metal alcalino o un compuesto de metal alcalino-térreo. Además, como compuesto orgánico de metal alcalino se prefiere alquil litio.

En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el grupo funcional del caucho polímero basado en dieno conjugado modificado es un grupo funcional que contiene nitrógeno. Además, como grupo funcional que contiene nitrógeno se prefieren grupos amino no sustituido y sustituidos, grupos amida, grupos imino, grupo imidazol, grupo nitrilo y grupo piridilo. De igual forma, es preferible que el grupo que contiene nitrógeno se escoja entre el grupo que consiste en un grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I):

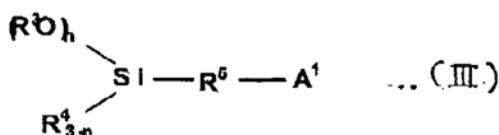


[en la que R^1 es de manera independiente un grupo alquilo que presenta un número de carbonos de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo] y un grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II):



[en la que R² es un grupo alquileo que tiene 3-16 grupos metileno, un grupo alquileo sustituido, un grupo oxialquileo o un grupo N-alquilamino-alquileo].

- 5 En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado se obtiene haciendo reaccionar un terminal activo de un polímero basado en dieno conjugado que tiene un terminal activo con al menos uno escogido entre el grupo que consiste en un compuesto de hidrocarboxiloxi silano representado por medio de la fórmula (III):

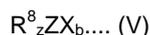


- 10 [en la que A¹ es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional escogido entre (tio)epoxi, (tio)isocianato, (tio)cetona, (tio)aldehído, imina, amida, triéster de ácido isocianúrico, hidrocarbiléster de ácido (tio)carboxílico, una sal de metal de ácido (tio)carboxílico, anhídrido carboxílico, un haluro de ácido carboxílico y dihidrocarbiléster de ácido carbónico; R³ y R⁴ son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbono de 1-20 o un grupo de hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; R⁵ es un enlace sencillo o un grupo de hidrocarburo inactivo bivalente que presenta un número de carbonos de 1-20; n es un número entero de 1-3; cuando existen OR³ plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluyen protón activo y sal de onio en la molécula y un compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (IV):



- 20 [en la que R⁶ y R⁷ son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbonos de 1-20 o un grupo de hidrocarburo aromático que tiene un número de carbonos de 6-18; p es un número entero de 0-2; cuando existen OR⁷ plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluyen el protón activo y la sal de onio en la molécula].

- 25 En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado presenta al menos un enlace de estaño-carbono o un enlace de silicio-carbono procedente de un agente de acoplamiento representado por medio de la siguiente fórmula (V):



- 30 [en la que R⁸ se escoge de manera independiente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 3-20, un grupo arilo que tiene un número de carbonos de 6-20 y un grupo aralquilo que tiene un número de carbonos de 7-20; Z es estaño o silicio; X es de manera independiente cloro o bromo; y a es 0-3 y b es 1-4 con la condición de que a + b = 4].

En otra realización incluso más preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el componente de caucho (A) contiene caucho natural y/o poli(caucho de isopreno).

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

- 35 De acuerdo con la invención, se puede proporcionar una composición de caucho que tiene una elevada dispersabilidad de una sustancia de relleno de refuerzo (B) y una excelente aptitud de procesado, características de fractura y resistencia al desgaste, baja formación de calor y elevado módulo de almacenamiento (G') usando un polímero basado en dieno conjugado como componente de caucho (A) y un copolímero (C) de compuesto líquido de vinilo aromático de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado en lugar de un agente de reblandecimiento tal como un aceite aromático. De igual forma, se puede proporcionar un neumático que usa dicha composición de caucho.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 45 A continuación se describe la invención con detalle. La composición de caucho de acuerdo con la invención comprende no menos que 20 partes en masa de una sustancia de relleno de refuerzo (B) y de 5 a 60 partes en masa de un copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado que tiene un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en masa y un contenido de enlaces de vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa y un peso molecular medio expresado en peso medico por cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 5.000 a 300.000 basado

en 100 partes en masa de compuesto de caucho (A) que contiene no menos que 10 % en masa de caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado que tiene al menos un grupo funcional.

Debido a que el agente de reblandecimiento usado de forma convencional tal como un aceite aromático presenta una polaridad relativamente elevada, muestra una elevada afinidad por el caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado que tiene un grupo funcional. Por tanto, el caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado queda atrapado por el agente de reblandecimiento tal como el aceite aromático o similar durante la molienda de la composición de caucho, disminuyendo de este modo el efecto de mejora de la dispersibilidad de la sustancia de relleno de refuerzo (B). Por el contrario, el copolímero (C) de compuesto de dieno conjugado-compuesto de vinilo aromático de bajo peso molecular usado en la invención no atrapa el caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado durante la molienda, de manera que es posible desarrollar de manera suficiente el efecto de mejora de la dispersibilidad de la sustancia de relleno de refuerzo (B) a través del caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado y por tanto es posible mejorar la aptitud de procesado, las características de fractura, la resistencia al desgaste y la baja formación de calor de la composición de caucho. Además, cuando se usa el caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado, existe el problema de que generalmente el módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho se ve deteriorado, pero de manera sorprendente cuando se usa el copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado junto con el caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado, se puede evitar el deterioro del módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho.

El componente de caucho (A) de la composición de caucho de acuerdo con la invención contiene no menos que 10 % en masa del caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado que tiene al menos un grupo funcional. El caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado no se encuentra particularmente limitado con la condición de que presente un o más grupos funcionales. Como grupo funcional es preferible un grupo funcional que tenga afinidad por la sustancia de relleno de refuerzo (B), y se prefieren más un grupo funcional que contiene nitrógeno, un grupo funcional que contiene silicio y un grupo funcional que contiene estaño. Cuando el grupo funcional del caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado presenta afinidad por la sustancia de relleno de refuerzo (B), se mejora la dispersibilidad de la sustancia de relleno de refuerzo (B) en la composición de caucho y la aptitud de procesado, y se mejoran de forma segura las características de fractura, la resistencia al desgaste y la baja formación de calor de la composición de caucho. Como caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado es preferible, por ejemplo, uno formado mediante modificación de un terminal activo de un polímero basado en dieno conjugado que presenta un terminal activo con un agente de modificación. El polímero basado en dieno conjugado no se encuentra particularmente limitado con tal de que presente un terminal activo, y puede incluir un formado a través de una polimerización aniónica o una polimerización por coordinación. De igual forma, como polímero basado en dieno conjugado se prefiere un copolímero de compuesto de dieno conjugado y se prefieren de forma particular un compuesto de vinilo aromático y un homopolímero de un compuesto de dieno conjugado, y un copolímero de 1,3-butadieno y un compuesto de vinilo aromático y un homopolímero de 1,3-butadieno.

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

Cuando se produce el polímero basado en dieno conjugado que presenta un terminal activo a través de polimerización aniónica, preferentemente se usa un compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de polimerización, y más preferentemente un compuesto de litio. Como compuesto de litio se mencionan hidrocarbilo litio y un compuesto de amida de litio. Cuando se usa hidrocarbilo litio como iniciador de polimerización, se obtiene un polímero basado en dieno conjugado que presenta un grupo hidrocarbilo en un terminal de polimerización y un sitio activo de polimerización en el otro terminal. Por otra parte, cuando se usa el compuesto de amida de litio como iniciador de polimerización, se obtiene un polímero basado en dieno conjugado que presenta un grupo funcional que contiene nitrógeno en un terminal de comienzo de polimerización y un sitio activo de polimerización en el otro terminal, que se puede usar como caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado de la invención, incluso sin ser modificado con el agente de modificación. Además, la cantidad de compuesto de litio usada como iniciador de polimerización se encuentra preferentemente dentro del intervalo de 0,2 a 20 mmol por cada 100 g de monómero.

Como hidrocarbilo litio se mencionan etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-octil litio, n-decil litio, fenil litio, 2-naftil-litio, 2-butil-fenil litio, 4-fenil-butil litio, ciclohexil litio, ciclopentil litio, un producto de reacción de diisopropenilbenceno y butil litio. Entre ellos, se prefieren alquilo litios tales como etil litio, n-propil litio, isopropil litio, n-butil litio, sec-butil litio, terc-octil litio, n-decil litio y similares, y n-butil litio es particularmente preferido.

Por otra parte, como compuesto de amida de litio se mencionan hexametilen imida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametilen imida de litio, dodecametilen imida de litio, dimetil amida de litio, dietil amida de litio, dipropil amida de litio, dibutil amida de litio, dihexil amida de litio, diheptil amida de litio, dioctil amida de litio, di-2-

etilhexil amida de litio, didecil amida de litio, N-metil piperazida de litio, etil propil amida de litio, etil butil amida de litio, metil butil amida de litio, etil bencil amida de litio y metil fenetil amida de litio.

Se puede obtener el caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado con al menos un grupo funcional que contiene nitrógeno escogido entre el grupo que consiste en grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I) y el grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II), mediante el uso de un compuesto de amida de litio representado por medio de la fórmula: Li-AM [en la que AM es el grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I) o el grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II)] como compuesto de amida de litio.

En la fórmula (I), R¹ es un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo, y concretamente incluye un grupo metilo, un grupo etilo, un grupo butilo, un grupo octilo, un grupo ciclohexilo, un grupo 3-fenil-1-propilo, un grupo isobutilo y similares. Además, R¹ pueden ser iguales o diferentes.

En la fórmula (II), R² es un grupo alquileno que tiene 3-16 grupos metileno, un grupo alquileno sustituido, un grupo oxialquileno o un grupo N-alquilamino-alquileno. En este momento, el grupo alquileno sustituido incluye grupos alquileno de monosustituídos a octasustituídos. Como sustituyente, se mencionan un grupo alquilo lineal o ramificado que tienen un número de carbonos de 1-12, un grupo cicloalquilo, un grupo bicicloalquilo, un grupo arilo y un grupo aralquilo. Como R², concretamente, se prefieren un grupo trimetileno, un grupo tetrametileno, un grupo hexametileno, un grupo oxidietileno, un grupo N-alquilazadietileno y un grupo dodecametileno, un grupo hexadecametileno.

El compuesto de amida de litio se puede preparar previamente a partir de una amina secundaria y un compuesto de litio y se puede usar para la reacción de polimerización, o se puede producir en el sistema de polimerización. Como amina secundaria se mencionan dimetil amina, dietil amina, dibutil amina, dioctil amina, dicitlohexil amina, diisobutil amina, así como también amidas cíclicas tales como azacicloheptano (es decir, hexametileno imina), 2-(2-etilhexil)pirrolidina, 3-(2-propil)pirrolidina, 3,5-bis(2-etilhexil)piperidina, 4-fenil piperidina, 7-decil-1-azaciclotridecano, 3,3-dimetil-1,1-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-fenil-3-azabicyclo[5.4.0]undecano, 1-butil-6-azabicyclo[3.2.1]octano, 8-etil-3-azabicyclo[3.2.1]octano, 1-propil-3-azabicyclo[3.2.2]nonano, 3-(t-butil)-7-azabicyclo[4.3.0]nonano y 1,5,5-trimetil-3-azabicyclo[4.4.0]decano. Por otra parte, como compuesto de litio se puede usar el hidrocarbilo de litio descrito anteriormente.

El método para producir el polímero basado en dieno conjugado a través de la polimerización aniónica que usa como iniciador de polimerización el compuesto orgánico de metal alcalino o similar no se encuentra particularmente limitado. Por ejemplo, se puede producir el polímero basado en dieno conjugado por medio de polimerización del compuesto de dieno conjugado solo o de una mezcla del compuesto de dieno conjugado y un compuesto aromático de vinilo en un disolvente de hidrocarburo inactivo frente a la reacción de polimerización. Como disolvente de hidrocarburo inactivo para la reacción de polimerización se mencionan propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, ciclohexano, propeno, 1-buteno, isobuteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, benceno, tolueno, xileno y etilbenceno. Se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

La polimerización aniónica se puede llevar a cabo en presencia de un agente de aleatorización. El agente de aleatorización puede controlar la micro-estructura del compuesto de dieno conjugado, y presenta la acción de que se controla el contenido de enlace 1,2 en la unidad de butadieno del polímero usando, por ejemplo, butadieno como monómero, y la unidad de butadieno y la unidad de estireno del copolímero que usan butadieno y estireno como monómero se someten a aleatorización. Como agente de aleatorización se mencionan dimetoxibenceno, tetrahidrofuranol, dimetoxietano, dibutil éter de dietilenglicol, dimetil éter de dietilenglicol, bistetrahidrofuril propano, trietilamina, piridina, N-metilmorfolina, N,N,N'-tetrametil etilendiamina, 1,2-dipiperidinoetano, t-amilato de potasio, t-butóxido de potasio y t-amilato de sodio. Preferentemente, la cantidad de agente de aleatorización se encuentra dentro del intervalo de 0,01 a 100 equivalentes molares por cada 1 mol de compuesto orgánico de metal alcalino como iniciador de polimerización.

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

Preferentemente, la temperatura de polimerización de la polimerización aniónica se encuentra dentro de un intervalo de 0 a 150 °C, más preferentemente de 20 a 130 °C. De igual forma, dicha polimerización se puede llevar a cabo bajo presión generada, pero preferentemente se lleva a cabo bajo presión suficiente para mantener los monómeros

usados en fase considerablemente líquida. Cuando la reacción de polimerización se lleva a cabo a una presión mayor que la presión generada, preferentemente el sistema de reacción se presuriza con un gas inerte. Además, preferentemente los materiales de partida de la polimerización tales como monómeros, iniciador de polimerización, disolvente se tienen que usar después de que se hayan eliminado las sustancias que obstruyen la reacción tales como agua, oxígeno, dióxido de carbono, compuesto protónico con carácter previo.

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

El ingrediente (a) usado en la polimerización por coordinación se escoge entre el compuesto de metal de las tierras raras, un compuesto complejo del compuesto de metal de las tierras raras y una base de Lewis. Como compuesto de metal de las tierras raras se mencionan carboxilato, alcóxido, complejo de β -dicetona, fosfato y fosfito del elemento de las tierras raras. Como base de Lewis se mencionan acetilacetona, tetrahidrofurano, piridina, N,N-dimetilformamida, tiofeno, éter difenílico, trietilamina, compuesto de organofósforo, alcohol monohídrico o dihídrico. Como elemento de las tierras raras del compuesto de metal de las tierras raras se prefieren lantano, neodimio, praseodimio, samario y gadolinio. Entre ellos, se prefiere de forma particular neodimio. De igual forma, como ingrediente (a) se mencionan de forma concreta tri-2-etilhexanoato de neodimio y un compuesto complejo con su acetilacetona, trineodecanoato de neodimio y un compuesto de complejo con su acetilacetona y tri-n-butóxido de neodimio. Estos ingredientes (a) se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

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

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

El iniciador de polimerización se puede preparar previamente mediante el uso de los ingredientes anteriormente descritos (a), (b) y (c), y si fuese necesario el mismo compuesto de dieno conjugado que el monómero para la polimerización y/o un compuesto de dieno no conjugado. Además, se puede usar colocando sobre un soporte una parte o la totalidad del ingrediente (a) o (c) o un sólido inactivo. La cantidad usada de cada ingrediente se puede ajustar de forma apropiada, pero típicamente la cantidad del ingrediente (a) es de 0,001 a 0,5 mmol por cada 100 g de monómero. De igual forma, preferentemente la proporción molar del ingrediente (b)/ingrediente (a) es de 5 a 1000, y preferentemente la proporción molar de ingrediente (c) / ingrediente (a) es preferentemente de 0,5 a 10.

Preferentemente, la temperatura de la polimerización por coordinación se encuentra dentro del intervalo de -80 a 150 °C, más preferentemente de -20 a 120 °C. Como disolvente usado en la polimerización por coordinación se puede usar el disolvente de hidrocarburo inactivo a la reacción mencionado en la polimerización aniónica, y la concentración del monómero en la disolución de reacción es la misma que en el caso de la polimerización aniónica. Además, la presión de reacción de la polimerización por coordinación es la misma que en el caso de la polimerización aniónica, y también se prefiere que los materiales de partida usados en la reacción sean unos a partir de los cuales las sustancias que obstruyen la reacción tales como agua, oxígeno, dióxido de carbono, compuesto protónico y similares sean retiradas de forma considerable.

Cuando el terminal activo del polímero basado en dieno conjugado que presenta el terminal activo es modificado con el agente de modificación, como agente de modificación se pueden usar compuestos que contienen nitrógeno, compuestos que contienen silicio y compuestos que contienen estaño.

Como compuesto que contiene nitrógeno que se puede usar como agente de modificación se mencionan bis(dietilamino)benzofenona, dimetilimidazolidinona, N-metilpirrolidona y 4-dimetilaminobencilideno anilina. Mediante el uso de estos compuestos que contienen nitrógeno como agente de modificación, se puede introducir el grupo funcional que contiene nitrógeno, tal como el grupo amino sustituido o no sustituido, el grupo amida, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo y grupo piridilo, en el polímero basado en el dieno conjugado.

De igual forma, como compuesto que contiene silicio que se puede usar como agente de modificación se prefiere un compuesto de hidrocarbiloxi silano y el compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (III) o (IV) resulta más preferido.

5 En el grupo funcional de A¹ de la fórmula (III), imina incluye cetimina, aldimina y amidina y éster de ácido (tio)carboxílico incluye un éster de carboxilato insaturado tal como acrilato y metacrilato. Además, como metal de sal de metal de ácido (tio)carboxílico se puede mencionar un metal alcalino, un metal alcalino-térreo, Al, Sn y Zn.

10 Como R³ y R⁴ se mencionan un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-20, un grupo alqueno que tiene un número de carbonos de 2-18, un grupo arilo que tiene un número de carbonos de 6-18, un grupo aralquilo que tiene un número de carbonos de 7-18. En este caso, el grupo alquilo y el grupo alqueno puede ser lineal, ramificado o cíclico e incluye, por ejemplo, grupo metilo, grupo etilo, grupo n-propilo, grupo isopropilo, grupo n-butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo pentilo, grupo hexilo, grupo octilo, grupo decilo, grupo dodecilo, grupo ciclopentilo, grupo ciclohexilo, grupo vinilo, grupo propenilo, grupo alilo, grupo hexenilo, grupo octenilo, grupo ciclopentenilo y grupo ciclohexenilo. De igual forma, el grupo arilo puede tener un sustituyente sobre el anillo aromático tal como un grupo alquilo inferior e incluye, por ejemplo, un grupo fenilo, un grupo toliilo, grupo xililo y grupo naftilo. Además, el grupo aralquilo puede presentar un sustituyente sobre el anillo aromático tal como un grupo alquilo inferior e incluye, por ejemplo, un grupo bencilo, grupo fenetilo y grupo naftilmetilo.

20 Como grupo de hidrocarburo inerte bivalente que tiene un número de carbonos de 1-20 en R⁵ se prefiere un grupo alqueno que tiene un número de carbonos de 1-20. El grupo alqueno puede ser lineal, ramificado o cíclico, pero la cadena lineal resulta particularmente preferida. como grupo alqueno lineal se mencionan el grupo metileno, grupo etileno, grupo trimetileno, grupo tetrametileno, grupo pentametileno, grupo hexametileno, grupo octametileno, grupo decametileno y grupo dodecametileno.

Además, n es un número entero de 1-3, preferentemente 3. Cuando n es 2 ó 3, cada uno de R³O_s puede ser igual o diferente.

25 En el compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (III), como compuesto de hidrocarbiloxisilano que contiene un grupo (tio)etoxi se puede mencionar, por ejemplo, 2-glucidoxietil trimetoxisilano, 2-glucidoxietil trietoxisilano, (2-glucidoxietil)metil dimetoxisilano, 3-glucidoxipropil trimetoxisilano, 3-glucidoxipropil trietoxisilano, (3-glucidoxipropil)metil dimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil trietoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil (metil) dimetoxisilano y los obtenidos sustituyendo el grupo epoxi de estos compuestos con un grupo tioepoxi. Entre ellos, se prefieren de forma particular 3-glucidoxipropil trimetoxisilano y 3-glucidoxipropil trietoxisilano

30 Como compuesto de hidrocarbiloxi silano que contiene un grupo imina se puede mencionar N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(1-metiletiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-etiliden-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(4-N,N-dimetilaminobenciliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina, N-(ciclohexiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina así como también compuestos de trimetoxisililo, compuestos de metildietoxisililo, compuestos de etildietoxisililo, compuestos de metildimetoxisililo, compuestos de etildimetoxisililo y similares que corresponden a estos compuestos de trietoxisililo. Entre ellos, se prefieren de forma particular N-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina y N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina.

40 Como compuesto que contiene un grupo imina(amidina) se mencionan 1-[3-(trietoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, 1-[3-(trimetoxisilil)propil]-4,5-dihidroimidazol, N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, N-(3-isopropoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol y N-(3-metildietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol. Entre ellos, se prefiere N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol.

45 Además, otros compuestos de hidrocarbiloxi silano incluyen los siguientes. Es decir, como compuestos que contiene un éster de carboxilato se mencionan 3-metacriloxipropil trietoxisilano, 3-metacriloxipropil trimetoxisilano, 3-metacriloxipropil metildietoxisilano, 3-metacriloloxipropil triisopropoxisilano. Entre ellos, se prefiere 3-metacriloxipropil trimetoxisilano.

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

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

Por otra parte, R⁶ y R⁷ en la fórmula (IV) son como se ha mencionado para R³ y R⁴ en la fórmula (III), respectivamente.

55 Como compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por medio de la fórmula (IV) se mencionan, por ejemplo, tetrametoxisilano, tetraetoxi silano, tetra-n-propoxi silano, tetraisopropoxi silano, tetra-n-butoxi silano, tetraisobutoxi

silano, tetra-sec-butoxi silano, tetra-terc-butoxi silano, metiltrimetoxi silano, metiltrietoxi silano, metiltripropoxi silano, metiltriisopropoxi silano, etiltrimetoxi silano, etiltrietoxi silano, propiltrietoxi silano, butiltrimetoxi silano, feniltrimetoxi silano, feniltrietoxi silano, dimetildimetoxi silano, metilfenildimetoxi silano, viniltrimetoxi silano, viniltrietoxi silano, divinildimetoxi silano y divinildietoxi silano. Entre ellos, se prefiere de forma particular tetraetoxi silano.

- 5 Los compuestos de hidrocarbiloxisilano se pueden usar solos o en combinación de dos o más. De igual forma, se puede usar un condensado parcial del compuesto de hidrocarbiloxisilano.

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

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

25 Es preferible que el polímero basado en dieno conjugado modificado tenga un punto de transición vítrea (T_g) medido por calorimetría de barrido diferencial (DSC) no mayor que 0 °C. Cuando el punto de transición vítrea del polímero basado en dieno conjugado y modificado supera 0 °C, existe tendencia al deterioro de la baja formación de calor y de las características a baja temperatura de la composición de caucho.

La composición de caucho de la invención comprende el caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado anteriormente mencionado como componente de caucho (A). Además, el contenido de caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado en el componente de caucho (A) no es menor que 10 % en masa. Cuando el contenido del caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado en el componente (A) es menor que 10 % en masa, el efecto de mejora de la dispersabilidad de la sustancia de relleno de refuerzo (B) es pequeño y los efectos de mejora de la aptitud de procesado, baja formación de calor, características de fractura y resistencia al desgaste de la composición de caucho son pequeños. Además, en la composición de caucho de la invención, el componente de caucho (A) además del caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado puede incluir caucho natural (NR), copolímero de estireno-butadieno no modificado y (SBR), caucho de polibutadieno (BR), caucho de poliisopreno (IR), caucho de butilo (IIR) y copolímero de etileno-propileno. Entre ellos, se prefieren caucho natural y poli(caucho de isopreno). Estos componentes se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más.

La composición de caucho de acuerdo con la invención comprende no menos que 20 partes en masa de la sustancia de relleno de refuerzo (B) basada en 100 partes en masa del componente de caucho (A). Además, como sustancia de relleno de refuerzo (B) se prefieren negro de carbono y sílice. Cuando la cantidad de sustancia de relleno de refuerzo (B) sometida a formación de compuestos es menor que 20 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A), se deterioran las características de fractura y la resistencia al desgaste de la composición. En la composición de caucho de acuerdo con la invención, preferentemente la cantidad de negro de carbono sometida a formación de compuestos no es menor que 50 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). De igual forma, en la composición de caucho de acuerdo con la invención, la cantidad de sílice sometida a formación de compuestos preferentemente no es menor que 50 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad de negro de carbono o de sílice sometidos a formación de compuestos no es menor que 50 partes en masa, se pueden garantizar de forma suficiente las características de fractura y la resistencia al desgaste de la composición de caucho. Como negro de carbono se prefieren negros de carbono de calidades FEF, SRF, HAF, ISAF y SAF, siendo más preferidos los negros de carbono de calidad HAF, ISAF y SAF. Por otra parte, como sílice se prefiere sílice precipitada y sílice pirógena, prefiriéndose sílice precipitada.

La composición de caucho de acuerdo con la invención comprende de 5 a 60 partes en masa, preferentemente de 15 a 60 partes en masa, más preferentemente de 20 a 60 partes en masa de copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado que tiene un contenido de compuesto aromático de vinilo de 5 a 80 % en masa, un contenido de enlace de vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa y un peso molecular medio expresado en peso medido a través de cromatografía

de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de 5.000 a 300.000 basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad de copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado es menor que 5 partes en peso, la aptitud de procesado de la composición de caucho se ve deteriorada.

5 Es preciso que el copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado tenga un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en masa. Cuando el contenido de compuesto aromático de vinilo es menor que 5 % en masa o supera 80 % en masa, no se pueden establecer de forma suficiente y simultánea la mejora del módulo de almacenamiento (G') y la disminución de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) de la composición de caucho al tiempo que se garantiza la aptitud de procesado de la composición de caucho.

10 De igual forma, es preciso que el copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado tenga un contenido de enlace de vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa. Cuando el contenido de enlace de vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado es menor que 10 % en masa o supera 80 % en masa, no se pueden establecer de forma suficiente y simultánea la mejora del módulo de almacenamiento (G') y la disminución de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) de la composición de caucho al tiempo que se garantiza la aptitud de procesado de la composición de caucho.

15 Además, el copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado presenta un peso molecular medio expresado en peso convertido en poliestireno de 5.000 a 300.000, preferentemente de 20.000 a 200.000, más preferentemente de 50.000 a 150.000. Cuando el peso molecular medio expresado en peso es menor que 5.000, el módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho se ve deteriorado y la tangente de pérdida ($\tan \delta$) de la composición de caucho tiende a aumentar, mientras que cuando supera 300.000, la aptitud de procesado de la composición de caucho se ve deteriorada.

20 El copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado se obtiene por medio de copolimerización de un compuesto aromático de vinilo y un compuesto de dieno conjugado como monómero con un iniciador de polimerización. Como compuesto de vinilo aromático se mencionan estireno, p-metilestireno, m-metilestireno, p-terc-butilestireno, α -metilestireno, clorometil estireno, vinil tolueno. Entre ellos, es preferido estireno. Por otra parte, como compuesto de dieno conjugado se mencionan 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno. Entre ellos, se prefiere 1,3-butadieno.

25 Es preferible producir el copolímero (C) a través de polimerización aniónica mediante el uso de un compuesto de metal alcalino como iniciador de polimerización, y se puede producir de la misma forma que en la producción del caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado anteriormente mencionado a través de polimerización aniónica al tiempo que se ajustan de manera apropiada las cantidades de los monómeros y del iniciador de polimerización usado. Además, es preferible que el copolímero (C) se produzca a través de polimerización en disolución. Debido a que el polímero (C) presenta el contenido de compuesto aromático de vinilo de 5 a 80 % en masa, preferentemente el contenido del compuesto aromático de vinilo en la cantidad total de compuesto de dieno conjugado y compuesto aromático de vinilo en la disolución de reacción de polimerización se encuentra dentro del intervalo de 5 a 80 % en masa.

30 En la composición de caucho de la invención normalmente es posible someter a formación de compuestos aditivos que se usan en la industria de caucho tales como un anti-oxidante, un agente de acoplamiento de silano, un acelerador de vulcanizado, un coadyuvante de aceleración de vulcanizado, un agente de vulcanizado dentro del alcance de no dañar el objeto de la invención además del componente de caucho anterior (A), la sustancia de relleno de refuerzo (B) tal como negro de carbono, sílice y el copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado. Preferentemente, como estos aditivos se pueden usar los que se encuentran disponibles a nivel comercial. Se puede producir la composición de caucho sometiendo a formación de compuestos el componente de caucho (A) que contiene el caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado con la sustancia de relleno de refuerzo (B) y el copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado y, si fuese necesario, los aditivos escogidos de forma apropiada y moliendo, calentando y sometiendo a extrusión.

35 El neumático de acuerdo con la invención se caracteriza por el uso de la composición de caucho anterior, en la que preferentemente la composición de caucho se usa en el filamento. El neumático de acuerdo con la invención no se encuentra particularmente limitado con tal de que se use la composición de caucho anterior en cualquier miembro de caucho del neumático, y se pueda producir por medio del método usual. Además, como gas de inflado del neumático se puede usar aire corriente o aire que presenta una presión parcial de oxígeno regulada pero también se pueden usar gases inertes tales como nitrógeno, argón y helio.

55 Ejemplos

Se proporcionan los siguientes ejemplos para ilustrar la invención y no se pretende que se entiendan como limitaciones de la misma.

(Método de producción del polímero A)

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

(Método de producción del polímero B)

10 Se obtiene el polímero B de la misma forma que el polímero A exceptuando que se usan 0,48 mmol de hexameten imida de litio preparada in situ [HMI-Li; una proporción molar de hexameten imina (HMI) /litio (Li) = 0,9] en términos de un equivalente de litio.

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

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

(Método de producción del Polímero D)

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

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

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

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

(2) Microestructura y contenido de estireno enlazado

Se determina la microestructura del polímero por medio de un método de infrarrojo (método de Morello) y el contenido de estireno enlazado del polímero a partir de la proporción integral del espectro de RMN-¹H.

(3) Punto de transición vítrea

40 Se mide el punto de transición vítrea de cada polímero por medio del uso de un instrumento de calorímetro de barrido diferencial (DSC) de tipo 7 fabricado por PerkinElmer, Inc., enfriando cada polímero hasta -100 °C y posteriormente calentándolo con una tasa de aumento de la temperatura de 10 °C/min.

Tabla 1

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

*1 Tetracloruro de estaño
*2 N,N'-dimetilamino benzofenona
*3 Dimetilimidazolidinona
*4 N-metilpirrolidona
*5 N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanoamina
*6 N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol.

(Método de producción de líquido SBR 1)

Se añaden 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 13 g de estireno y 0,90 mmol de ditetrahidrofuril propano a un recipiente de vidrio a presión de 800 ml seco y purgado con nitrógeno, y posteriormente se añaden 0,90 mmol de n-butil litio (n-BuLi) y a continuación se lleva a cabo la reacción de polimerización a 50 °C durante 2 horas. La conversión es de aproximadamente 100 %. A continuación, se añaden 0,5 ml de una disolución de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) en isopropanol (concentración de BHT: 5% en masa) al sistema de polimerización para detener la reacción de polimerización y a continuación se seca de acuerdo con el modo normal para obtener el líquido SBR 1. El líquido resultante SBR 1 se analiza por medio de los métodos descritos anteriormente, el contenido de estireno enlazado (contenido de compuesto aromático de vinilo) es de 25 % en masa, el contenido de enlace de vinilo en la parte de butadieno (parte de compuesto de dieno conjugado) es de 65 % en masa y el peso molecular medio expresado en peso y convertido en poliestireno es de 80.000.

A continuación, se prepara una composición de caucho que presenta la receta de formación de compuesto que se muestra en la Tabla 2, mediante el uso de los polímeros A-I y del líquido SBR 1 o el aceite aromático, y se miden la tangente de pérdida ($\tan \delta$) y el módulo de almacenamiento (G') con respecto a la composición de caucho. Las Tablas 3-6 muestran los resultados.

(4) Tangente de pérdida ($\tan \delta$) y modulo de almacenamiento (G')

Se miden la $\tan \delta$ y el módulo de almacenamiento (G') a una temperatura de 50 °C, una frecuencia de 15 Hz y una tensión de 5 % mediante el uso de un dispositivo de medición viscoelástico fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y se muestran por medio del índice sobre la base de que la tangente de pérdida ($\tan \delta$) y el módulo de almacenamiento (G') de la composición de caucho que usa el polímero A en cada Tabla (es decir, la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 1 de la Tabla 3, la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 10 de la Tabla 4, la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 11 de la Tabla 5 y la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 20 de la Tabla 6) son respectivamente 100. Como para la tangente de pérdida ($\tan \delta$), cuanto menor sea el valor del índice, más excelente resulta la baja formación de calor. Por otra parte, para el módulo de almacenamiento (G'), cuanto mayor es el valor del índice, mayor es el módulo de almacenamiento.

Tabla 2

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

*7 Polímeros A-I producidos como se ha descrito anteriormente. Las Tablas 3-6 muestran el tipo de polímero usado.
 *8 ISAF, área superficial específica de absorción de nitrógeno (N_2SA) = 111 m²/g.
 *9 Nipsil AQ (nombre comercial) fabricado por Nippon Silica Industrial Co., Ltd.
 *10 Aceite aromático o el tipo de líquido SBR usado se muestra en las Tablas 3-6.
 *11 N(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina
 *12 Si 69 (nombre comercial) fabricado por Degussa Corporation, tetrasulfuro de bis (3-trietoxisililpropilo).
 *13 Disulfuro de mercaptobenzotiazilo
 *14 Difenil guanidina
 *15 N-t-butil-2-benzotiazol sulfenamida

Tabla 3

La receta de formación de compuesto de la composición de caucho es la formulación A (que contiene negro de carbono) en la que se someten a formación de compuesto 30 partes en masa del aceite aromático.									
	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo Comparativo 9
Polímero usado	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	Polímero G	Polímero H	Polímero I
Tangente de pérdida (tan δ)	100	101	98	90	104	97	100	104	102
Grado de mejora	estándar	-1	2	10	-4	3	0	-4	-2
Módulo de almacenamiento (G')	100	96	95	93	94	92	94	97	96
[índice]									

Tabla 4

La receta de formación de compuesto de la composición de caucho es la formulación A (que contiene negro de carbono) en la que se someten a formación de compuesto 30 partes en masa del líquido de SBR 1.									
	Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Polímero usado	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	Polímero G	Polímero H	Polímero I
Tangente de pérdida (tan δ)	100	90	89	83	95	89	92	96	91
Grado de mejora	estándar	10	11	17	5	11	8	4	9
Módulo de almacenamiento (G')	100	101	101	99	100	101	100	102	101
[índice]									

Tabla 5

La receta de formación de compuesto de la composición de caucho es la formulación B (que contiene sílice) en la que se someten a formación de compuesto 30 partes en masa del aceite aromático.										
	Ejemplo Comparativo 11	Ejemplo Comparativo 12	Ejemplo Comparativo 13	Ejemplo Comparativo 14	Ejemplo Comparativo 15	Ejemplo Comparativo 16	Ejemplo Comparativo 17	Ejemplo Comparativo 18	Ejemplo Comparativo 19	
Polímero usado	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	Polímero G	Polímero H	Polímero I	
Tangente de pérdida (tan δ)	100	98	98	97	100	97	98	97	97	97
Grado de mejora	estándar	2	2	3	0	3	2	3	3	3
Módulo de almacenamiento (G')	100	98	99	97	99	92	94	81	84	84
[índice]										

Tabla 6

La receta de formación de compuesto de la composición de caucho es la formulación B (que contiene sílice) en la que se someten a formación de compuesto 30 partes en masa del líquido SRB 1.										
	Ejemplo Comparativo 20	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	
Polímero usado	Polímero A	Polímero B	Polímero C	Polímero D	Polímero E	Polímero F	Polímero G	Polímero H	Polímero I	
Tangente de pérdida (tan δ)	100	92	98	92	95	89	92	85	82	82
Grado de mejora	estándar	8	2	8	5	11	8	15	18	18
Módulo de almacenamiento (G')	100	100	102	100	99	100	101	101	100	100
[índice]										

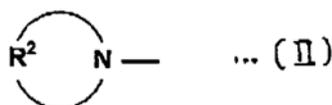
5 Como se puede observar a partir de las Tablas 3, 4, 5 y 6, las composiciones de caucho de los Ejemplos que usan los polímeros B-I (caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado) como componente de caucho (A) y el líquido SBR (copolímero (C) de bajo peso molecular) en lugar del aceite aromático presentan un grado de mejora de la baja formación de calor basado en las composiciones de caucho que usan el polímero A (polímero de base de dieno conjugado y modificado) como componente (A) mayor que el de las composiciones de caucho de los Ejemplos Comparativos 2-9 y 12-19 que usan los polímeros B-I como componente de caucho (A) y el aceite aromático, y además se evita de manera suficiente el deterioro del módulo de almacenamiento.

REIVINDICACIONES

- 1.- Una composición de caucho que comprende no menos que 20 partes en masa de una sustancia de relleno de refuerzo (B) y de 5 a 60 partes en masa de un copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado que tiene un contenido de compuesto de vinilo aromático de 5 a 80 % en masa, un contenido de enlace de vinilo en la parte de compuesto de dieno conjugado de 10 a 80 % en masa y un peso molecular medio expresado en peso medido a través de cromatografía de permeabilidad de gel y convertido en poliestireno de más que 50.000 a menos que 150.000, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A) y que contiene no más que 10 % en masa del caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado que tiene al menos un grupo funcional.
2. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el compuesto aromático de vinilo del copolímero (C) es estireno.
3. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en la que el compuesto de dieno conjugado del copolímero (C) es butadieno.
4. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el copolímero (C) es un caucho de copolímero de butadieno-estireno polimerizado en disolución.
5. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el grupo funcional del caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado presenta una afinidad para la sustancia de relleno de refuerzo (B).
6. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la sustancia de relleno de refuerzo (B) es negro de carbono y/o sílice.
7. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la cantidad de negro de carbono sometida a formación de compuesto no es menor que 50 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).
8. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 6, en la que la cantidad de sílice sometida a formación de compuesto no es menor que 50 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).
9. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que la cantidad de copolímero (C) de compuesto aromático de vinilo de bajo peso molecular-compuesto de dieno conjugado sometido a formación de compuesto no es menor que 20 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho (A).
10. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado es un copolímero de 1,3-butadieno y un compuesto aromático de vinilo o un homopolímero de 1,3-butadieno.
11. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el compuesto aromático de vinilo es estireno.
12. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado presenta un punto de transición vítrea (Tg) no mayor que 0 °C.
13. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el caucho de polímero basado en dieno conjugado y modificado se forma por medio de polimerización usando un compuesto orgánico de metal alcalino o un compuesto de metal de las tierras raras.
14. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 13, en la que el compuesto orgánico de metal alcalino es alquil litio.
15. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en la que el grupo funcional del caucho de polímero basado en dieno conjugado modificado es un grupo funcional que contiene nitrógeno.
16. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el grupo funcional que contiene nitrógeno es un grupo amino sustituido o no sustituido, grupo amida, grupo imino, grupo imidazol, grupo nitrilo o grupo piridilo.
17. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 15, en la que el grupo funcional que contiene nitrógeno se escoge entre el grupo que consiste en un grupo amino sustituido representado por medio de la fórmula (I) siguiente:

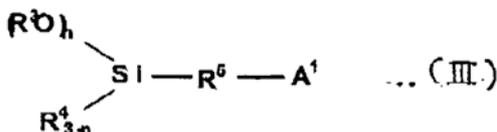


[en la que R¹ es de manera independiente un grupo alquilo que presenta un número de carbonos de 1-12, un grupo cicloalquilo o un grupo aralquilo] y un grupo amino cíclico representado por medio de la fórmula (II) siguiente:



5 [en la que R² es un grupo alquileo que tiene 3-16 grupos metileno, un grupo alquileo sustituido, un grupo oxialquileo o un grupo N-alquilamino-alquileo].

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

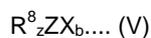


15 [en la que A¹ es un grupo monovalente que tiene al menos un grupo funcional escogido entre (tio)epoxi, (tio)isocianato, (tio)cetona, (tio)aldehído, imina, amida, triéster de ácido isocianúrico, hidrocarbiloéster de ácido (tio)carboxílico, una sal de metal de ácido (tio)carboxílico, anhídrido carboxílico, un haluro de ácido carboxílico y dihidrocarbiloéster de ácido carbónico; R³ y R⁴ son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbono de 1-20 o un grupo de hidrocarburo aromático monovalente que tiene un número de carbonos de 6-18; R⁵ es un enlace sencillo o un grupo de hidrocarburo inactivo bivalente que presenta un número de carbonos de 1-20; n es un número entero de 1-3; cuando existen OR³ plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluyen protón activo y sal de onio en la molécula] y un compuesto de hidrocarbiloxi silano representado por medio de la fórmula (IV) siguiente:



25 [en la que R⁶ y R⁷ son de manera independiente un grupo de hidrocarburo alifático monovalente que tiene un número de carbonos de 1-20 o un grupo de hidrocarburo aromático que tiene un número de carbonos de 6-18; p es un número entero de 0-2; cuando existen OR⁷ plurales, pueden ser iguales o diferentes; y no se incluyen el protón activo y la sal de onio en la molécula].

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



30 [en la que R⁸ se escoge de manera independiente entre el grupo que consiste en un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de 1-20, un grupo cicloalquilo que tiene un número de carbonos de 3-20, un grupo arilo que tiene un número de carbonos de 6-20 y un grupo aralquilo que tiene un número de carbonos de 7-20; Z es estaño o silicio; X es de manera independiente cloro o bromo; y a es 0-3 y b es 1-4 con la condición de que a + b = 4].

35 20. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 19, en la que el componente de caucho (A) contiene caucho natural y/o poli(caucho de isopreno).

21. Un neumático que usa la composición de caucho que se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 20.