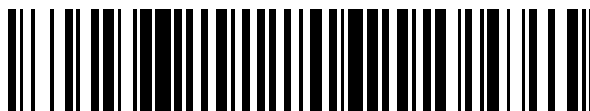


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 176**

51 Int. Cl.:

C08F 8/42 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 236/10 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.11.2002 E 02785979 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2012 EP 1462459**

54 Título: **Proceso para producir polímero modificado, polímero modificado obtenido mediante el proceso y composición de caucho**

30 Prioridad:

03.12.2001 JP 2001368916

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

08.04.2013

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**OZAWA, YOUICHI;
KONDOU, HAJIME y
ENDOU, NORIKO**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 400 176 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

Proceso para producir polímero modificado, polímero modificado obtenido mediante el proceso y composición de caucho

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un proceso para producir un polímero modificado, a un polímero modificado obtenido por medio del proceso anterior, a una composición de caucho y a un neumático. De manera más específica, la presente invención se refiere a un proceso para producir un polímero modificado que mejora las interacciones con sílice y negro de carbono cuando se usa para composiciones tanto de mezcla con sílice como de mezcla con negro de carbono y que aumenta la característica de fractura, la resistencia a la abrasión y la propiedad de baja acumulación de calor al mismo tiempo y puede exhibir una buena aptitud de procesado, a un polímero modificado que presenta las características descritas anteriormente, que se obtiene por medio del proceso descrito anteriormente, a una composición de caucho que comprende el polímero modificado anterior y a un neumático preparado usando la composición de caucho anterior.

Técnica anterior

15 En los últimos años, las necesidades sociales de ahorro energético están permitiendo un requisito en cuanto a que la reducción del consumo de combustible en los automóviles sea mayor. Con el fin de satisfacer dicho requisito, se requiere reducir la resistencia a la rodadura debida al comportamiento del neumático. Se ha investigado un método para reducir la resistencia a la rodadura del neumático mediante la optimización de la estructura del neumático, pero el método más común consiste en el empleo de un material que presente una propiedad de baja acumulación de calor como composición de caucho.

20 Con el fin de obtener dicha composición de caucho que presente una baja acumulación de calor, hasta la fecha se ha desarrollado un gran número de técnicas para mejorar la capacidad de dispersión de una sustancia de relleno usada en la composición de caucho. Entre ellos, un método particular en el cual se modifica el sitio activo polimerizable de un polímero de base de dieno obtenido por medio de polimerización aniónica usando un compuesto de litio, con un grupo funcional que presenta interacción con la sustancia de relleno.

25 El método considerado más representativo es un método en el que se usa negro de carbono como sustancia de relleno y en el que el sitio activo polimerizable se modifica con un compuesto de estaño (solicitud de patente japonesa N°. 87630/1993) y un método en el que se usa negro de carbono de la misma forma en el que se introduce un grupo amino en el extremo activo polimerizable (solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. 207342/1987).

30 Por otra parte, en los últimos años, han proliferado los requisitos no solo en cuanto a un comportamiento de bajo consumo de combustible sino también en cuanto al comportamiento sobre una superficie de asfalto mojado (en lo sucesivo denominado como comportamiento en mojado), en particular el comportamiento de frenada, como cuestión a tener en cuenta a medida que aumenta la seguridad en los vehículos. Por consiguiente, en lo que se refiere al comportamiento de la composición de caucho de la banda de rodadura, no solo se precisa una mera reducción de la resistencia a la rodadura sino también una elevada compatibilidad del comportamiento en mojado con un comportamiento de bajo consumo de combustible.

35 Se ha llevado a cabo un método que usa sílice en lugar de negro de carbono, que se había usado normalmente hasta el momento como sustancia de relleno y de refuerzo, para obtener una composición de caucho que proporciona un neumático con un buen comportamiento de bajo consumo de combustible y buen comportamiento en mojado al mismo tiempo.

40 No obstante, ha resultado evidente que cuando se usa sílice como sustancia de relleno de refuerzo, no es posible evitar una reducción notable en las características de resistencia a la fractura y resistencia a la abrasión de la composición de caucho en comparación con el negro de carbono. Además, la sílice presenta menor capacidad de dispersión, y la aptitud de procesado en cuanto al amasado constituye un gran problema en la producción actual de neumáticos.

45 Por consiguiente, con el fin de obtener una composición de caucho que presente una buena propiedad térmica, no sólo se usan negro de carbono o sílice por separado, sino que se usan negro de carbono y sílice en combinación, y además de ello, se requiere un polímero modificado de sitio activo que presente una amplia interacción con una variedad de las citadas sustancias de relleno y que pueda proporcionar las sustancias de relleno con una buena capacidad de dispersión y la composición de caucho con resistencia a la abrasión.

50 No obstante, la situación actual es que debido a que hasta el momento se ha desarrollado el polímero modificado de sitio activo bajo la consideración de que se usa una única sustancia de relleno, los polímeros modificados de sitio activo que presentan una interacción satisfactoria con varias sustancias de relleno, independientemente del tipo de sustancia de relleno, se han visto muy restringidos.

Por ejemplo, el compuesto de estaño descrito anteriormente presenta un gran efecto dispersante frente a negro de carbono pero un pequeño efecto dispersante frente a sílice, y además de ello, no exhibe efecto de refuerzo alguno. Además, se presenta un efecto dispersante de aminosilano frente a sílice en la solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. 151275/1997, pero sus efectos no son necesariamente satisfactorios.

5 Por otra parte, se ha descrito un método que usa un alcoxisilano que proporciona sílice con un efecto dispersante y un efecto de mejora de la propiedad de refuerzo (solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. 188501/1989, solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. 53513/1996 y solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. 53576/1996). No obstante, resulta evidente que debido a que el grupo
10 alcoxisililo no presenta interacción alguna con el negro de carbono, no cabe esperar efectos cuando se usa negro de carbono como sustancia de relleno de refuerzo. De igual forma, se aplica lo mismo a otros polímeros modificados de sitio activo, y se describe un método que usa, por ejemplo, aminoacrilamida (solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. 71687/1997 y solicitud de patente japonesa abierta a inspección pública N°. 208633/1997). No obstante, mientras que el presente método presenta un efecto de mejora de la capacidad de dispersión de sílice en
15 cierto modo, apenas se observa un efecto de mejora de la capacidad de dispersión de negro de carbono, y se observa el problema de que aumenta la pérdida por histéresis en los casos de una composición de caucho de un sistema en el que se usan negro de carbono y sílice en combinación y de una composición de caucho en la que se mezcla negro de carbono.

Además, se describe un polímero modificado obtenido por medio de introducción de un alcoxisilano que tienen un grupo dialquilamino en un extremo activo de un polímero obtenido por medio de polimerización aniónica usando
20 alquillitio o litoamida como iniciador de polimerización (solicitud de patente japonesa N°. 53763/1994 y solicitud de patente japonesa N°. 57767/1994). Cuando se usa este polímero modificado, se obtienen una propiedad de refuerzo correspondiente a sílice mezclada y un efecto dispersante fijo sobre sílice y negro de carbono así como también una buena aptitud de procesado, pero debido a que un grupo amino que se encuentra sustituido con un grupo dialquilo presenta menos efecto sobre el negro de carbono, en particular el sistema de mezcla que contiene gran cantidad de
25 negro de carbono no está dotado de un efecto satisfactorio en comparación con el caso en el que se usa el polímero modificado obtenido por medio del uso del agente de modificación de base de estaño. También se hace referencia a los documentos EP 1449857, EP 1113024, EP 1000970 y al documento WO 01/34688).

Por otra parte, normalmente, el polímero que tiene un sitio activo para producir el polímero modificado se obtiene por medio de polimerización aniónica de un compuesto de dieno conjugado solo o de un compuesto de dieno conjugado
30 con un compuesto vinílico aromático. No resulta sencillo, en términos de características de la polimerización aniónica, introducir un grupo funcional, tal como un grupo amino primario y una base de onio orgánica, que se espera resulten eficaces a la hora de mejorar las propiedades físicas, en un sitio activo del polímero anterior obtenido por medio de polimerización aniónica. Se requieren un tratamiento de pos-polimerización bajo condiciones rigurosas y un grupo protector costoso y, por tanto, su valor industrial resulta escaso.

35 En estos métodos, se introduce como máximo un grupo funcional en un sitio activo del polímero, y se tienen que usar dichas técnicas sintéticas complicadas, tal como el empleo de un iniciador de base y un macro-monómero, con el fin de introducir la pluralidad de grupos funcionales descritos anteriormente por molécula de polímero. Por consiguiente, no existen métodos que sean susceptibles de aplicación industrial. Además, para producir la composición de caucho, se intentan mejorar las propiedades físicas sometiendo los grupos funcionales descritos
40 anteriormente a tratamiento mecánico con un compuesto de hidrocarbilo y un polímero modificado de silano. En este caso, sus efectos resultan insatisfactorios, y además de ello, también surgen los problemas de que por un lado se consume un tiempo valioso en la máquina de amasado y por otro, la cantidad de evaporación de alcohol de la máquina de amasado aumenta en gran medida. De este modo, no existen métodos que resulten preferidos desde el punto de vista industrial.

45 En tales circunstancias, un objeto de la presente invención es proporcionar un proceso para producir un polímero modificado que mejore la interacción entre sílice y negro de carbono cuando se usan para las composiciones de caucho tanto de sílice mezclada como de negro de carbono mezclado y que eleve la característica de fractura, la resistencia a la abrasión y la propiedad de baja acumulación de calor al mismo tiempo y que exhiba una buena aptitud de procesado, un polímero modificado que presente las características anteriormente descritas, que se
50 obtenga por medio del proceso descrito anteriormente, una composición de caucho que comprenda el polímero modificado anteriormente y un neumático preparado por medio del uso de la composición de caucho anterior.

Descripción de la invención

Investigaciones profundas repetidas por los presentes inventores con el fin de lograr el objetivo descrito anteriormente han dado como resultado el descubrimiento de que el objetivo anterior se puede conseguir por medio
55 de un polímero modificado obtenido por medio de un método en el cual en primer lugar se introduce un residuo de compuesto de hidrocarbilo-silano en el sitio activo de un polímero que tiene un sitio activo y que este residuo de compuesto de hidrocarbilo-silano posteriormente es condensado con un compuesto de hidrocarbilo-silano. La presente invención ha sido completada en base a dicha consideración.

Es decir, la presente invención proporciona:

- 5 (1) un proceso para producir un polímero modificado, caracterizado por llevar a cabo una modificación primaria en la cual el compuesto de hidrocarbiloxisilano I se hace reaccionar con el sitio activo de un polímero que tiene un sitio activo de un tipo de metal orgánico en una molécula y posteriormente llevar a cabo una modificación secundaria en la cual el compuesto de hidrocarbiloxisilano II se hace reaccionar de manera adicional con el mismo, en el que el metal del sitio activo descrito anteriormente es al menos uno seleccionado entre metales alcalinos y metales alcalino térreos, estando sintetizado el polímero descrito anteriormente por medio de polimerización aniónica.
- (2) el proceso para producir un polímero modificado descrito en el punto (1) anterior, en el que el polímero descrito anteriormente se obtiene por medio de polimerización de un compuesto de dieno conjugado solo o de un compuesto de dieno conjugado con otros monómeros,
- 10 (3) el proceso para producir un polímero modificado que se describe en uno cualquiera de los puntos (1) a (2) anteriores, en el que se añade un agente que acelera la condensación al sistema de reacción en la modificación secundaria,
- (4) un polímero modificado que se obtiene por medio del proceso de producción que se describe en cualquiera de los puntos anteriores (1) a (3),
- 15 (5) una composición de caucho que comprende el polímero modificado que se describe en el punto (4) anterior,
- (6) la composición de caucho que se describe en el punto (5) anterior, que comprende 100 partes en peso de (A) un componente de caucho que contiene al menos 30% en peso del polímero modificado que se ha descrito en el punto (5) anterior y de 10 a 100 partes de (B) sílice y/o negro de carbono, y
- (7) un neumático caracterizado por usar la composición de caucho descrita en el punto (5) o (6) anterior.
- 20 Otras preferencias se explican en las reivindicaciones 4 a 8, 10 a 13 y 15 de las reivindicaciones adjuntas.

Realización más preferida que lleva a cabo la invención

En primer lugar, se explica el proceso de producción para un polímero modificado de acuerdo con la presente invención.

- 25 En el proceso de producción del polímero modificado de acuerdo con la presente invención, se lleva a cabo una modificación primaria en la cual se introduce el compuesto de hidrocarbiloxisilano I en el sitio activo de un polímero que tiene un sitio activo de un tipo de metal orgánico en una molécula, y posteriormente se lleva a cabo una modificación secundaria en la cual el compuesto de hidrocarbiloxisilano II se hace reaccionar con el mismo, en el que el metal del sitio activo descrito anteriormente es al menos uno seleccionado entre metales alcalinos y metales alcalino térreos y en el que el polímero descrito anteriormente está sintetizado por medio de polimerización aniónica.
- 30 Estas modificaciones primaria y secundaria hacen posible introducir el residuo de compuesto de hidrocarbiloxisilano en el sitio activo descrito anteriormente en una cantidad mayor que la equivalente.

35 El proceso de producción del polímero que tiene un sitio activo de un tipo de metal orgánico no está restringido de manera específica, y se pueden usar todos los métodos de polimerización en disolución, polimerización en fase gas y polimerización en bloque. En particular, se prefiere el método de polimerización en disolución. La forma de polimerización puede ser cualquiera de un sistema por lotes o un sistema continuo.

El metal del sitio activo descrito anteriormente es uno seleccionado entre metales alcalinos y metales alcalino térreos, y el metal de litio resulta particularmente preferido.

- 40 En el método de polimerización en disolución descrito anteriormente, se obtiene el polímero objetivo por medio de polimerización, por ejemplo un compuesto de dieno conjugado solo o un compuesto de dieno conjugado con un compuesto vinílico aromático que usa un compuesto de litio como iniciador de polimerización.

Además, resulta eficaz también activar un átomo de halógeno presente en el polímero por medio de un compuesto de metal orgánico en presencia de un monómero que contiene halógeno. Por ejemplo, resulta eficaz también someter una parte de bromo de un copolímero que contiene una unidad de isobutileno, una unidad de parametilestileno y una unidad de parabromometilestileno a litiación con el fin de convertirla en un sitio activo.

- 45 El sitio activo descrito anteriormente puede estar meramente presente en una molécula del polímero y no estar restringida de manera específica. Cuando se prepara el polímero por medio de polimerización aniónica usando un compuesto de metal alcalino y/o un compuesto de metal alcalino térreo como iniciador de polimerización, el sitio activo descrito anteriormente se encuentra ubicado normalmente al final del polímero.

- 50 El compuesto de dieno conjugado descrito anteriormente incluye, por ejemplo, 1,3-butadieno; isopreno, 1,3-pentadieno; 2,3-dimetilbutadieno; 2-fenil-1,3-butadieno; y 1,3-hexadieno. Se pueden usar solos o en combinación de dos o más de sus tipos, y entre ellos, 1,3-butadieno e isopreno son particularmente preferidos.

El compuesto vinílico aromático usado para la copolimerización con estos compuestos de dieno conjugados incluye, por ejemplo, estireno; α -metilestireno; 1-vinilnaftaleno; 3-viniltolueno; etilvinilbenceno; divinilbenceno; 4-ciclohexilbenceno; y 2,4,6-trimetilestireno. Se pueden usar solos o en combinación de dos o más de sus tipos, y entre ellos, estireno resulta particularmente preferido.

- 5 Además, cuando el compuesto de dieno conjugado y el compuesto vinílico aromático se usan como monómeros para llevar a cabo la copolimerización, se usan 1,3-butadieno y estireno de forma particularmente apropiada ya que son excelentes en términos de practicidad tal como facilidad de obtención de los monómeros y las características de polimerización aniónica que es una propiedad vital.

- 10 Cuando se usa el método de la polimerización en disolución, preferentemente la concentración de monómero en el disolvente es de 5 a 50% en peso, más preferentemente de 10 a 30% en peso. Cuando el compuesto de dieno conjugado y el compuesto vinílico aromático se usan para llevar a cabo la copolimerización, el compuesto vinílico aromático presente en la mezcla monomérica cargada tiene un contenido que se encuentra dentro del intervalo de preferentemente 3 a 50% en peso, más preferentemente de 5 a 45% en peso.

- 15 El compuesto de litio del iniciador de polimerización no está restringido de manera específica, y preferentemente se usan hidrocarbilitio y compuesto de amida de litio. Cuando se usa hidrocarbilitio, se obtiene un polímero de base de dieno conjugado que presenta un grupo de hidrocarbilo en el extremo que inicia la polimerización y en el que el otro extremo es un sitio activo de polimerización. Cuando se usa el compuesto de amida de litio, se obtiene un polímero de base de dieno conjugado que presenta un grupo que contiene nitrógeno en un extremo de inicio de la polimerización y en el que el otro extremo es un sitio activo de polimerización.

- 20 Preferentemente, el hidrocarbilitio descrito anteriormente es un compuesto que tiene un grupo hidrocarbilo que presenta de 2 a 20 átomos de carbono e incluye, por ejemplo, etillitio, n-propillitio, isopropillitio, n-butillitio, sec-butillitio, terc-octillitio, n-decillitio, fenillitio, 2-naftillitio, 2-butil-fenillitio, 4-fenilbutillitio, ciclohexillitio, ciclopentillitio y productos de reacción de diisopropenilbenceno con butillitio. Entre ellos, se prefiere n-butillitio.

- 25 Por otra parte, el compuesto de amida de litio incluye, por ejemplo, hexametenimida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametenimida de litio, dodecametenimida de litio, dimetilamida de litio, dietilamida de litio, dibutilamida de litio, dipropilamida de litio, diheptilamida de litio, dihexilamida de litio, dioctilamida de litio, di-2-etilhexilamida de litio, didecilamida de litio, N-metilpiperazida de litio, etilpropilamida de litio, etilbutilamida de litio, metilbutilamida de litio, etilbencilamida de litio y metilfenetilamida de litio. Entre ellos, se prefieren las amidas de litio cíclicas tales como hexametenimida de litio, pirrolidida de litio, piperidida de litio, heptametenimida de litio y dodecametenimida de litio, en términos de efecto de interacción frente a negro de carbono y capacidad de inicio de la polimerización, y hexametenimida de litio y pirrolidida de litio resultan particularmente apropiadas.

- 30 En estos compuestos de amida de litio, normalmente, se usan los compuestos preparados por adelantado a partir de aminas secundarias y compuestos de litio para la polimerización en muchos casos, y se pueden preparar también en el sistema de polimerización (in situ). Se selecciona la cantidad de uso del iniciador de polimerización anterior dentro del intervalo de preferentemente 0,2 a 20 milimoles por cada 100 g del monómero.

- 35 El proceso para producir el polímero de base de dieno conjugado por medio de polimerización aniónica usando los compuestos del litio descritos anteriormente como iniciador de polimerización no está restringido de forma específica, y se pueden usar los métodos conocidos de forma convencional.

- 40 De manera específica, el polímero de base de dieno conjugado deseado se obtiene por medio de polimerización aniónica del compuesto de dieno conjugado o del compuesto de dieno conjugado con el compuesto vinílico aromático usando el compuesto de litio descrito anteriormente como iniciador de polimerización en presencia de un agente de aleatorización usado si se desea en un disolvente orgánico que resulta inactivo para la reacción, por ejemplo, un disolvente de base de hidrocarburo tal como compuestos de hidrocarburo alifáticos, alicíclicos y aromáticos.

- 45 Preferentemente, el disolvente de base de hidrocarburo descrito anteriormente es un disolvente que tiene de 3 a 8 átomos de carbono, y que es capaz de ser, por ejemplo, propano, n-butano, isobutano, n-pentano, isopentano, n-hexano, ciclohexano, propeno, 1-buteno, isobuteno, trans-2-buteno, cis-2-buteno, 1-penteno, 2-penteno, 1-hexeno, 2-hexeno, benceno, tolueno, xileno y etilbenceno. Se pueden usar solos o en forma de mezcla de dos o más de sus tipos.

- 50 El agente de aleatorización usado, si se desea, es un compuesto que presenta acciones tales como controlar una micro-estructura de un polímero de dieno conjugado, por ejemplo, un enlace 1,2 de una parte de butadieno de un copolímero de butadieno-estireno y un enlace 3,4- de un polímero de isopreno y controlar la distribución de composición de una unidad monomérica de un copolímero de compuesto de dieno conjugado-compuesto vinílico aromático, por ejemplo, la aleatorización de una unidad de butadieno y una unidad de estireno en un copolímero de butadieno-estireno. Este agente de aleatorización no se encuentra restringido de manera específica, y se pueden seleccionar compuestos opcionales de manera apropiada a partir de los compuestos conocidos de forma pública que se han usado normalmente hasta la fecha como agentes de aleatorización. De

proporcionar metales alcalinos, metales alcalino térreos, Al, Sn y Zn como metales en las sales de metal de tio(carboxilatos).

5 Preferentemente, se puede proporcionar un grupo alquileo de 1 a 20 átomos de carbono como grupo de hidrocarburo inactivo divalente representado por medio de R1. Este grupo alquileo puede ser lineal, ramificado o cíclico, y el grupo lineal resulta particularmente apropiado. Los ejemplos del grupo de alquileo lineal anterior incluyen metileno, etileno, trimetileno, tetrametileno, pentametileno, hexametileno, octametileno, decametileno y dodecametileno.

10 Se pueden proporcionar como R2 y R2 un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo alquileo que tiene de 2 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que tiene de 6 a 18 átomos de carbono y un grupo aralquilo que tiene de 7 a 18 átomos de carbono. En este caso, el grupo alquilo y el grupo alquileo, cada uno descritos anteriormente, pueden ser lineales, ramificados o cíclicos, y sus ejemplos incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, pentilo, hexilo, octilo, decilo, dodecilo, ciclopentilo, ciclohexilo, vinilo, propenilo, alilo, hexenilo, octenilo, ciclopentenilo y ciclohexenilo.

15 El grupo arilo anterior puede presentar un sustituyente tal como un grupo alquilo inferior sobre un anillo aromático, y sus ejemplos incluyen fenilo, toliilo, xililo y naftilo. Además, el grupo aralquilo anterior puede presentar un sustituyente tal como un grupo alquilo inferior sobre un anillo aromático, y sus ejemplos incluyen bencilo, fenetilo y naftilmetilo.

El término n es un número entero de 0 a 2, preferentemente 0, y el protón activo y la sal de onio no tienen que estar presentes en la presente molécula.

20 Preferentemente, se pueden proporcionar, como compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por medio de la Fórmula (I) anterior, por ejemplo, compuestos de hidrocarbiloxisilano que contienen un grupo (tio)epoxi tales como 2-glucidoxietiltrimetoxisilano, 2-glucidoxietiltriethoxisilano, (2-glucidoxietil)metildimetoxisilano, 3-glucidoxipropiltrimetoxisilano, 3-glucidoxipropiltriethoxisilano, (3-glucidoxipropil)metildimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltrimetoxisilano, 2-(3,4-epoxiciclohexil)etiltriethoxisilano y 2-(3,4-epoxiciclohexil)etil(metil)dimetoxisilano y compuestos obtenidos mediante sustitución de los grupos epoxi de estos compuestos por un grupo tioepoxi. Entre ellos, 3-glucidoxipropiltrimetoxisilano y 3-glucidoxipropiltriethoxisilano resultan particularmente apropiados.

30 Preferentemente, se pueden proporcionar, como compuesto de hidrocarbiloxisilano que contiene un grupo imina, N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina, N-(1-metiliden)-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 y compuestos de trimetoxisililo, compuestos de metildietoxisililo, compuestos de etildietoxisililo, compuestos de metildimetoxisililo y compuestos de etildimetoxisililo, cada uno correspondiente a los compuestos de trietoxisililo anteriores. Entre ellos, resultan particularmente apropiados N-(1-metilpropiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina y N-(1,3-dimetilbutiliden)-3-(trietoxisilil)-1-propanamina. Otros ejemplos de compuesto que contiene un grupo imina (amidina) incluyen 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.

40 Además, otros compuestos de hidrocarbiloxisilano incluyen compuestos que contienen un grupo carboxilato. De manera específica, incluyen 3-metacrililoiloxipropiltriethoxisilano, 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano, 3-metacrililoiloxipropilmetildietoxisilano y 3-metacrililoiloxipropiltriisopropoxisilano. Entre ellos, se prefiere 3-metacrililoiloxipropiltrimetoxisilano.

45 De igual forma, el compuesto de hidrocarbiloxisilano incluyen compuestos de hidrocarbiloxisilano que contienen un grupo isocianato. De manera específica, incluyen 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropilmetildietoxisilano y 3-isocianatopropiltriisopropoxisilano. Entre ellos, se prefiere 3-isocianatopropiltriethoxisilano.

Además, el compuesto de hidrocarbiloxisilano incluye compuestos que contienen un grupo de anhídrido carboxílico. De manera específica, incluyen anhídrido 3-trietoxisililpropilsuccínico, anhídrido 3-trimetoxisililpropilsuccínico y anhídrido 3-metildietoxisililpropilsuccínico. Entre ellos, se prefiere anhídrido 3-trietoxisililpropilsuccínico.

50 Además, se pueden proporcionar 2-cianoetiltriethoxisilano y 2-trimetoxisililpiridina como otros compuestos de hidrocarbiloxisilano.

Se pueden usar estos compuestos de hidrocarbiloxisilano (I) solos o en combinación de dos o más de sus tipos.

55 A continuación, en el método de modificación descrito anteriormente, por ejemplo se usa el compuesto de hidrocarbiloxisilano representado por medio de la Fórmula (II) y resulta apto para ser usado como compuesto de hidrocarbiloxisilano I para la modificación primaria, para reaccionar con el sitio activo del polímero:

representado por medio de la Fórmula (I) preferentemente con el sitio activo anterior y funciona como el compuesto de hidrocarbiloxisilano I para la modificación primaria. Por otra parte, si se añade el agente que acelera la condensación descrito posteriormente tras la modificación primaria, los compuestos de hidrocarbiloxisilano representados por medio de la Fórmula (III) descritos anteriormente y el compuesto de hidrocarbiloxisilano que no ha reaccionado representado por medio de la Fórmula (I) descrito anteriormente funcionan como el compuesto de hidrocarbiloxisilano II para la modificación secundaria.

En la segunda modificación, se incluyen también en el alcance de la presente invención que el residuo del compuesto de hidrocarbiloxisilano I descrito anteriormente introducido en el sitio activo del polímero se condensa con el compuesto de hidrocarbiloxisilano añadido como compuesto de hidrocarbiloxisilano I para, de este modo, introducir el residuo del compuesto de hidrocarbiloxisilano en el sitio activo anterior en una cantidad de más de un equivalente.

Esto se consigue fácilmente, por ejemplo, mediante la adición de un agente que acelera la condensación descrito anteriormente tras la modificación primaria para condensar el residuo de compuesto de hidrocarbiloxisilano introducido en el sitio activo del polímero con el compuesto de hidrocarbiloxisilano que no ha reaccionado. De manera apropiada, se usan los compuestos de hidrocarbiloxisilano representados por medio de las Fórmulas (I) y (II) y/o sus productos parcialmente condensados como compuesto de hidrocarbiloxisilano usado en el presente caso, y se pueden usar solos o en combinación. En la realización anterior, la modificación secundaria continua sin la adición del compuesto de hidrocarbiloxisilano II para la modificación secundaria tras la modificación primaria, y el compuesto de hidrocarbiloxisilano II para la modificación secundaria se puede añadir junto con el agente que acelera la condensación tras la modificación primaria.

En la reacción de modificación descrita anteriormente en la presente invención (que significa la modificación primaria y la modificación secundaria), se pueden usar bien la reacción en disolución o la reacción en fase sólida, y la reacción en disolución (que se permite que contenga los monómeros sin reaccionar usados en la polimerización) resulta apropiada. El modo de la presente reacción de modificación no está restringido de manera específica, y se puede llevar a cabo por medio de un reactor de tipo por lotes o se puede llevar a cabo en un sistema continuo usando un aparato tal como un reactor continuo de multi-etapas y un dispositivo de mezcla interior. Es importante llevar a cabo la reacción de modificación anterior antes de llevar a cabo el tratamiento de eliminación del disolvente, el tratamiento con agua y el tratamiento térmico tras finalizar la reacción de polimerización.

La reacción de modificación se lleva a cabo preferentemente a una temperatura de 20 °C o superior. La temperatura de polimerización del polímero de base de dieno conjugado se puede usar como tal, y su intervalo más preferido incluye de 30 a 120 °C. Si se rebaja la temperatura de reacción, se muestran tendencias tales como un aumento muy pronunciado de la viscosidad del polímero, un deterioro de la capacidad de dispersión del producto de reacción y un retardo en la velocidad de reacción de la reacción de modificación secundaria. Por otra parte, si se eleva la temperatura de reacción, es probable que el sitio activo de polimerización tienda a la desactivación.

En esta reacción de modificación, el residuo de compuesto de hidrocarbiloxisilano introducido en el sitio activo del polímero se condensa con el compuesto de hidrocarbiloxisilano II o el compuesto de hidrocarbiloxisilano I preferentemente en presencia del agente que acelera la condensación. Normalmente, se puede usar, como agente que acelera la condensación anterior, una combinación de compuesto de metal conocido como catalizador de curado para la reticulación en frío (RTV) de tipo de curado de condensación de alcoxi de silicio y agua, y preferentemente se proporciona una combinación de carboxilato de estaño y/o alcóxido de titanio y agua. Se puede añadir agua al sistema de reacción en forma de una solución de un disolvente orgánico tal como alcohol que es compatible con agua o se puede añadir y dispersar directamente en una solución de hidrocarburo usando varios métodos de ingeniería química.

El compuesto de metal usado como agente que acelera la condensación es preferentemente un compuesto de estaño que tiene un número de oxidación de 2 representado por medio de la Fórmula (V):



(en la que R^{12} representa un grupo alquilo que tiene de 2 a 19 átomos de carbono), un compuesto de estaño que tiene un número de oxidación de 4 representado por medio de la Fórmula (VI):



(en la que R^{13} representa un grupo de hidrocarburo alifático que tiene de 1 a 30 átomos de carbono; x es un número entero de 1 a 3 e y es 1 ó 2; A^4 representa un grupo seleccionado entre un grupo carboxilo que tiene de 2 a 30 átomos de carbono, un grupo dionilo- α,γ que tiene de 5 a 20 átomos de carbono, un grupo hidrocarboxilo que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo siloxi que está tri-sustituido con un grupo de hidrocarbilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y/o un grupo hidrocarbiloxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; y B^1 representa un grupo hidroxilo o halógeno) y un compuesto de titanio representado por medio de la Fórmula (VII):



(en la que A⁵ representa un grupo seleccionado entre un grupo alcoxi que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo siloxi que está tri-sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y/o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; B² representa un grupo dionilo- α,γ que tiene de 5 a 20 átomos de carbono; y z es 2 ó 4).

5 De manera más específica, se pueden usar de manera apropiada dicarboxilatos de estaño divalente, dicarboxilatos de dihidrocarbilestaño tetravalente (incluyen sales de ácido bis(hidrocarbildicarboxílico)), bis(dicetonato- α,γ), alcoxi haluro, hidróxido de monocarboxilato, alcoxi(trihidrocarbilsil óxido), alcoxi(dihidrocarbilsil alcoxilóxido), bis(trihidrocarbilsil óxido) y bis(dihidrocarbilsil alcoxilóxido). Preferentemente, el grupo hidrocarbilo unido a estaño presenta 4 o más átomos de carbono, en particular preferentemente de 4 a 8 átomos de carbono.

10 El compuesto de titanio descrito anteriormente incluye tetralcóxido de titanio que tiene un número de oxidación de 4, dialcoxibis(dicetonato- α,γ) y tetraquis(trihidrocarbilsil óxido) y en particular se usa de manera apropiada tetraquis(trihidrocarbilsil óxido).

15 De manera apropiada, se usa agua como tal o en forma de una disolución de alcohol y similar o una micela dispersada en un disolvente de hidrocarburo, y además de ello, también se puede usar de manera eficaz, si fuese necesario, la humedad que, de manera potencial, se encuentra presente en los compuestos que pueden liberar agua en el sistema de reacción, tal como el agua adsorbida sobre la superficie de la materia sólida y el agua hidratada presente en el hidrato. Por consiguiente, como realización preferida, se proporciona también el uso de un compuesto que puede liberar agua de forma sencilla tal como un materia sólida que tiene agua adsorbida y un hidrato en combinación con el compuesto de metal descrito anteriormente.

20 Estos dos componentes que constituyen el agente que acelera la condensación se pueden añadir por separado al sistema de reacción o se pueden mezclar inmediatamente antes de ser usados y añadidos en forma de mezcla, pero no resulta preferido almacenar la mezcla durante un periodo de tiempo prolongado ya que tiene lugar la descomposición del compuesto de metal.

25 Preferentemente, la cantidad de uso del agente que acelera la condensación anterior está seleccionada de manera que las proporciones molares tanto de metal como de la fuente de protón en el compuesto de metal descrito anteriormente, en base a la cantidad total de enlace de hidrocarbilsiloxilano presente en el sistema, sean de 0,1 o más.

30 Ambos números molares de metal presente en el compuesto de metal descrito anteriormente y el agua que resulta eficaz para la reacción son preferentemente de 0,1 o más, en términos de una proporción molar basada en la cantidad total de grupo hidrocarbilsiloxilano presente en el sistema. Su límite superior se varía de acuerdo con los fines y las condiciones de reacción y preferentemente se encuentra presente de 0,5 a 3 equivalentes molares de agua eficaz, basado en la cantidad de grupo de hidrocarbilsiloxilano unido al sitio activo del polímero en la etapa anterior al tratamiento de condensación.

35 En la presente invención, se pueden añadir antioxidantes conocidos públicamente y agentes de detención corta para la terminación de la reacción de polimerización, si se desea, en una etapa posterior a la introducción del residuo de compuesto de hidrocarbilsiloxilano en el sitio activo de la reacción de modificación. Además, se puede añadir un agente que inhibe la condensación tal como ésteres de ácido carboxílico superiores de alcoholes polihídricos al sistema de reacción tras la finalización de la reacción de modificación.

40 Se llevan a cabo pos-tratamientos conocidos convencionalmente tales como eliminación de disolvente, después del tratamiento de modificación de la manera descrita anteriormente, y de este modo se puede obtener el polímero modificado deseado. Se puede analizar el grupo modificado con sitio activo de cadena de polimerización por medio de cromatografía líquida de alta eficacia (HPLC) y espectroscopía de resonancia magnética nuclear (RMN).

45 Preferentemente, el polímero modificado anteriormente presenta una viscosidad de Mooney (ML₁₊₄, 100 °C) de 10 a 150, más preferentemente de 15 a 70. Si la viscosidad de Mooney es menor de 10, no se obtienen de manera suficiente las propiedades físicas de caucho que incluyen la característica de fractura. Por otra parte, si se excede de 150, se deteriora la aptitud de procesado, y resulta difícil mezclar el polímero con los componentes de mezcla.

La presente invención proporciona también el polímero modificado obtenido de la manera descrita anteriormente.

50 Cuando se usa el polímero modificado de la presente invención como componente de caucho en las composiciones de caucho mezclada con sílice o mezcladas con negro de carbono, se puede incrementar la interacción por un lado frente a sílice y por otro frente a negro de carbono, se puede elevar la característica de ruptura, la resistencia a la abrasión y la propiedad de baja acumulación de calor al mismo tiempo y exhibir una buena aptitud de procesado.

55 La composición de caucho de la presente invención contiene el polímero modificado obtenido por medio del proceso descrito anteriormente, y normalmente se usa la composición que comprende 100 partes en peso de (A) un componente de caucho que contiene al menos 30% en peso de polímero modificado anteriormente y de 10 a 100 partes en peso de (B) sílice y/o de negro de carbono.

En la composición de caucho de la presente invención, preferentemente 30% en peso del polímero modificado descrito anteriormente se encuentra presente como componente de caucho del componente (A). Si esta cantidad es menor que 30% en peso, resulta menos probable la obtención de la composición de caucho que presenta las propiedades físicas deseadas, y no se logran los objetivos de la presente invención en determinados casos. El polímero modificado presente en el componente de caucho presente un contenido de preferentemente más de 35% en peso o más, en particular de manera apropiada de 40 a 100 % en peso.

Se pueden usar los polímeros modificados anteriores solos o en combinación de dos o más de sus tipos. El componente de caucho usado en combinación con el polímero modificado anteriormente incluye caucho natural y caucho sintético de base de dieno, y el caucho sintético de base de dieno incluye, por ejemplo, copolímeros de butadieno-estireno (SBR), polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), caucho de butilo (IIR), copolímeros de etileno-propileno y sus mezclas. Además, se pueden proporcionar parcialmente un compuesto con una estructura ramificada mediante el uso de un agente de modificación multi-funcional, por ejemplo, un agente de modificación tal como tetracloruro de estaño.

En la composición de caucho de la presente invención, preferentemente se usan sílice y/o negro de carbono como sustancia de relleno y de refuerzo del componente (B).

La sílice anteriormente descrita no se encuentra restringida de manera específica y, de manera opcional, puede estar seleccionada entre compuestos que hasta el momento se han usado de manera convencional como sustancia de relleno y de refuerzo para el caucho.

La sílice anterior incluye, por ejemplo, sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro), silicato de calcio y silicato de aluminio, y entre ellos, se prefiere sílice húmeda en la cual el efecto de mejora de la característica de ruptura y un efecto compatible con la propiedad de adherencia en húmedo resultan los más notables. Por otra parte, el negro de carbono no se encuentra restringido de manera específica y, de manera opcional, puede estar seleccionada entre compuestos hasta el momento se han usado de manera convencional como sustancia de relleno y de refuerzo para el caucho. Este negro de carbono incluye, por ejemplo, FEF, SRF, HAF, ISAF y SAF. Se prefiere el negro de carbono que presenta un número de adsorción de yodo (IA) de 60 mg/g o más y una absorción de ftalato de dibutilo (DBP) de 80 ml/100 g o más. Tiene lugar un efecto de mejora de diferentes propiedades físicas mediante el uso del negro de carbono anterior, y se prefieren de forma particular HAF, ISAF y SAF que resultan excelentes en cuanto a resistencia a la abrasión.

Preferentemente, la cantidad de mezcla de la sustancia de relleno y de refuerzo del componente (B) anterior es de 10 a 100 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho del componente (A). Si la cantidad de mezcla de la sustancia de relleno y de refuerzo del componente (B) anterior es menor de 10 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho del componente (A), resulta menos probable la condición de exhibir de manera suficiente un efecto de mejora de la propiedad de refuerzo y otras propiedades físicas. Por otra parte, si se supera 100 partes en peso, se provoca una reducción en la aptitud de procesado. Considerando la propiedad de refuerzo, las otras propiedades físicas y la aptitud de procesado, preferentemente la cantidad de mezcla del componente (B) anterior se encuentra dentro del intervalo de 20 a 60 partes en peso.

En la composición de caucho de la presente invención, cuando se usa sílice como sustancia de relleno y de refuerzo del componente (B), se puede mezclar un agente de acoplamiento de silano con el fin de elevar más la propiedad de refuerzo. El agente de acoplamiento de silano incluye, por ejemplo, tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), trisulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trietoxisililetilo), tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trietoxisililetilo), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltriethoxisilano, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 2-trietoxisililetil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropilbenzotiazol, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropilbenzotiazolilo, monosulfuro de 3-trietoxisililpropilmetacrilato, monosulfuro de 3-trietoxisililpropilmetacrilato, tetrasulfuro de bis(3-dietoximetilsililpropilo), 3-mercaptopropildimetoximetilsilano, tetrasulfuro de dimetoximetilsililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo y tetrasulfuro de dimetoximetilsililpropil-benzotiazol. Entre ellos, tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) y tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropilbenzotiazolilo resultan apropiados en términos de efecto de mejora de la propiedad de refuerzo. Estos agentes de acoplamiento de silano se pueden usar solos o en combinación de dos o más de sus tipos.

En la composición de caucho de la presente invención, se usa como componente de caucho el polímero modificado en el cual se introduce un grupo funcional que presenta elevada afinidad frente a sílice en el sitio activo molecular y, por tanto, se puede reducir la cantidad de mezcla del agente de acoplamiento de silano más que en los casos comunes. La cantidad preferida de mezcla del agente de acoplamiento de silano se varía de acuerdo con el tipo de agente de acoplamiento de silano, y está seleccionada dentro de un intervalo de preferentemente 1 a 20% en peso, basado en la sílice. Si esta cantidad es menor de 1% en peso, es menos probable que se exhiba de forma suficiente el efecto del agente de acoplamiento de silano. Por otra parte, si se supera 20% en peso, es probable que surja la formación de gel del componente de caucho. La cantidad de mezcla preferida del agente de acoplamiento de silano se encuentra dentro del intervalo de 5 a 15% en peso, en términos de efectos del agente de acoplamiento de silano

y prevención de la formación de gel.

Normalmente, se usan diferentes sustancias químicas en la industria del caucho, por ejemplo, se pueden añadir agentes de vulcanizado, agentes que aceleran el vulcanizado, aceites de proceso, antioxidantes, conservantes de corcho, óxido de cinc y ácido esteárico a la composición de caucho de la presente invención, con la condición de que los objetivos de la presente invención no se vean alterados.

El agente de vulcanizado descrito anteriormente incluye azufre, y preferentemente su cantidad es de 0,1 a 10,0 partes en peso, más preferentemente de 1 a 5,0 partes en peso en términos de azufre por cada 100 partes en peso del componente de caucho. Si es menor de 0,1 partes en peso, es probable que el caucho vulcanizado vea reducida su resistencia a la ruptura, resistencia a la abrasión y propiedad de baja acumulación de calor. Por otra parte, si se supera 10,0 partes en peso, se produce una pérdida de elasticidad del caucho.

El agente que acelera el vulcanizado en la presente invención no se encuentra restringido de manera específica, y se pueden proporcionar por ejemplo, agentes que aceleran el vulcanizado de base de benzotiazol tal como M(2-mercaptobenzotiazol), DM (disulfuro de dibenzotiazol), CZ (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida) y una base de guanidina tal como DPG (difencilguanidina). Preferentemente, su cantidad de uso es de 0,1 a 5,0 partes en peso, más preferentemente de 0,2 a 3,0 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho.

El aceite de proceso que se puede usar en la composición de caucho de la presente invención incluye, por ejemplo, una base de parafina, un base de nafteno y una base aromática. Se usa la base aromática para los casos en las que la resistencia a la tracción y la resistencia a la abrasión se considera importante, y la base de nafteno o la base de parafina para los casos en los que la pérdida por histéresis y la característica de baja acumulación de calor se consideran importantes. Preferentemente, la cantidad de uso es de 0 a 100 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho, y si supera 100 partes en peso, existe tendencia a que la resistencia a la tracción y la propiedad de baja acumulación de calor del caucho vulcanizado se vean deterioradas.

La composición de caucho de la presente invención se obtiene por medio de amasado, haciendo uso de una máquina de amasado, tal como un rodillo y un dispositivo de mezcla interna, y se vulcaniza tras el procesado en molde y se puede usar con fines tales como aislamiento de vibración de caucho, cinturones, tubos de goma y otros productos industriales así como también usos como neumático tales como bandas de rodadura, dibujos de rodadura, paredes laterales, caucho para el revestimiento de carcasas, caucho para el revestimiento de cinturones, sustancias de relleno para talones de neumático, caucho para el revestimiento de talones y telas de recubrimiento para llantas. En particular, se puede usar de manera apropiada para bandas de rodadura.

El neumático de la presente invención se usa por medio de un método convencional que emplea la composición de caucho de la presente invención. Es decir, se procesa la composición de caucho de la presente invención que contiene, en caso de ser necesario, diferentes sustancias químicas de la forma que se ha descrito anteriormente, para dar lugar a los respectivos miembros en una etapa en la cual la composición de caucho no se vulcaniza, y se apilan y moldean por medio de una máquina de moldeo de neumáticos haciendo uso de un método convencional, a través del cual se moldea un neumático no vulcanizado. Se calienta este neumático no vulcanizado y se comprime en una máquina de vulcanizado para obtener el neumático.

El neumático de la presente invención obtenido de la forma descrita anteriormente presenta un valor bueno de bajo consumo de combustible resulta particularmente excelente en cuanto a característica de ruptura y resistencia a la abrasión y, además de ello, la composición de caucho anterior presenta una buena aptitud de procesado, de manera que la productividad también resulta excelente.

Ejemplos

A continuación, se describe la presente invención de manera más específica haciendo referencia a los ejemplos siguientes. No obstante, la presente invención no se encuentra limitada a los ejemplos.

Se midieron las propiedades físicas del polímero por medio de los métodos descritos a continuación.

Propiedades físicas del polímero

Se midieron el peso molecular medio expresado en número (Mn) y el peso molecular medio expresado en peso (Mw) del polímero por medio de cromatografía de permeabilidad de gel (GPC: HLC-8020 fabricado por Toso Co., Ltd., columna: GMH-XL (dos columnas en serie) fabricado por Toso Co., Ltd.) y se usó el índice de refracción diferencial (RI) para el cálculo de los mismos en términos de poliestireno, usando poliestireno monodispersado como estándar.

Se determinó la micro-estructura en la parte de butadieno del polímero por medio de un método de infra-rojos (método de Molero) y se calculó el contenido unitario de estireno a partir de la proporción integral en el espectro de RMN-¹H.

Se midió la viscosidad de Mooney del polímero a 100 °C por medio de un dispositivo de ensayo de tipo RLM-01

fabricado por Toso Seiki Co., Ltd.

Además, se midieron las propiedades físicas del caucho vulcanizado por medio de los siguientes métodos y se midió la viscosidad de Mooney de la composición de caucho de la siguiente forma.

Propiedades físicas del caucho vulcanizado

5 (1) Propiedad de baja acumulación de calor

Se midió la $\tan \delta$ (50 °C) a una temperatura de 50 °C, una distorsión de 5% y una frecuencia de 15 Hz por medio de un aparato de medición de viscoelasticidad (fabricado por Rhematrix Co. Ltd.). Cuando menor es el valor de $\tan \delta$ (50 °C), mejor es la propiedad de baja acumulación de calor.

(2) Característica de factura (resistencia a la tracción)

10 Se midió la resistencia a la tracción hasta rotura (T_b) de acuerdo con JIS K6301-1955.

(3) Resistencia a la abrasión

15 Se usó un dispositivo de abrasión de tipo Lanborn para medir la cantidad de abrasión a una tasa de deslizamiento de 60% a temperatura ambiente, y se observó por medio de un índice en términos de índice de resistencia a la abrasión, en el que el índice de abrasión de un control se fijó en un valor de 100. Cuando mayor es el índice, mejor es la resistencia a la abrasión.

Viscosidad de Mooney de la composición de caucho

Se midió la viscosidad de Mooney ($ML_{1+4}/130$ °C) a 130 °C en base a JIS K6300-1994.

Se usaron las materias primas secas y refinadas para la polimerización, a menos que se describa lo contrario.

Ejemplo 1 de Producción Comparativo: producción de un polímero no modificado

20 Se introdujeron 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 10 g de estireno y 0,34 milimoles de 2,2-ditetrahidrofurilpropano en un recipiente de vidrio de graduación de presión de 800 ml que se sometió a secado y se sustituyó con nitrógeno, se añadieron 0,38 milimoles de n-butillitio (BuLi) sobre el mismo, seguido de una polimerización a 50 °C durante 1,5 horas. La tasa de conversión de la polimerización fue de casi 100%.

25 A continuación, se añadieron 0,5 ml de una disolución de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) de 5% en peso en isopropanol al sistema de polimerización para terminar la polimerización, y se secó el producto por medio de un método convencional con el fin de obtener de este modo el polímero A. La Tabla 1 muestra los valores analíticos del polímero obtenido de este modo.

Ejemplo 2 de Producción Comparativo: producción de polímero modificada de una etapa

30 Se introdujeron 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 10 g de estireno y 0,38 milimoles de 2,2-ditetrahidrofurilpropano en un recipiente de vidrio de graduación de presión de 800 ml que se sometió a secado y se sustituyó con nitrógeno, se añadieron 0,42 milimoles de n-butillitio (BuLi) sobre el mismo, seguido de una polimerización a 50 °C durante 1,5 horas. La tasa de conversión de la polimerización fue de casi 100%.

35 Se añadieron 0,352 milimoles de tetraetoxisilano al sistema de polimerización, y posteriormente se llevó a cabo la modificación de reacción a 50 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se añadieron 0,5 ml de una solución de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) de 5% en peso en isopropanol al sistema de polimerización para terminar la polimerización, y se secó el producto por medio de un método convencional para obtener de este modo el polímero B. La Tabla 1 muestra los valores analíticos del polímero obtenido de este modo.

Ejemplos 3 a 7 de Producción Comparativos: producción de polímeros modificados de una etapa

40 Se obtuvieron desde Polímero C a Polímero G de la misma forma que en el Ejemplo 2 de Producción Comparativo, exceptuando que en el Ejemplo 2 de Producción Comparativo se sustituyó tetraetoxisilano por los agentes de modificación del tipo mostrado en la Tabla 1 que fue un agente de modificación. La Tabla 1 muestra los valores analíticos de los respectivos polímeros obtenidos de este modo.

Ejemplo de Producción 1: producción de polímero modificado de dos etapas

45 Se introdujeron 300 g de ciclohexano, 40 g de 1,3-butadieno, 10 g de estireno y 0,38 milimoles de 2,2-ditetrahidrofurilpropano en un recipiente de vidrio de graduación de presión de 800 ml que se sometió a secado y se sustituyó con nitrógeno, se añadieron 0,42 milimoles de n-butillitio (BuLi) sobre el mismo, seguido de una polimerización a 50 °C durante 1,5 horas. La tasa de conversión de la polimerización fue de casi 100%.

- 5 Se añadieron 0,38 milimoles de tetraetoxisilano al sistema de polimerización, y posteriormente se llevó a cabo la modificación de reacción de la primera etapa a 50 °C durante 30 minutos. Posteriormente, se añadieron 0,38 milimoles de N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol, 2,28 milimoles de bis(2-etilhexanoato) de estaño y 2,28 milimoles de agua al sistema de polimerización y a continuación se llevó a cabo la reacción de modificación de la segunda etapa a 50 °C durante 60 minutos. En este caso, se añadieron 0,5 ml de una disolución de 2,6-di-t-butil-p-cresol (BHT) de 5% en peso en isopropanol para terminar la polimerización, y a continuación se secó el producto por medio de un método convencional para obtener de este modo el polímero H. La Tabla 1 muestra los valores analíticos del polímero obtenido de este modo.

Ejemplos de Producción 2 a 14: producción de polímeros modificados de dos etapas

- 10 Se obtuvieron desde el Polímero I a Polímero U de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1, exceptuando que en el Ejemplo de Producción 1, se modificaron los agentes de modificación de tetraetoxisilano y/o N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol por los agentes de modificación que se muestran en la Tabla 1. La Tabla 1 muestra los valores analíticos de los polímeros obtenidos de este modo.

Ejemplo de Producción 15: producción de polímeros modificados de dos etapas

- 15 Se obtuvo el Polímero V de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1, exceptuando que en el Ejemplo de Producción 1, se sustituyó bis(2-etilhexanoato) de estaño por tetraquis(óxido de 2-etilhexilo) titanio, que fue un agente de aceleración de la condensación. La Tabla 1 muestra los valores analíticos del polímero obtenido de este modo.

Ejemplo de Producción 16: producción de polímeros modificados de dos etapas

- 20 Se obtuvo el Polímero W de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1, exceptuando que en el Ejemplo de Producción 1, se sustituyó n-butillitio por hexametenimida de litio (proporción de hexametenimida/Li = 0,9) de 0,42 milimoles en términos de equivalente de litio que se preparó en el sistema de polimerización, que fue un iniciador de polimerización. La Tabla 1 muestra los valores analíticos de los polímeros obtenidos de este modo.

Ejemplo 8 de Producción Comparativo: producción de polímero modificado de una etapa

- 25 Se obtuvo el Polímero X de la misma forma que en el Ejemplo 2 de Producción Comparativo, exceptuando que en el Ejemplo 2 de Producción Comparativo, se sustituyó n-butillitio por hexametenimida de litio (proporción de hexametenimida/Li = 0,9) de 0,42 milimoles en términos de equivalente de litio que se preparó en el sistema de polimerización, que fue un iniciador de polimerización. La Tabla 1 muestra los valores analíticos de los polímeros obtenidos de este modo.

30

Tabla 1-1

			Ejemplo de Producción Comparativo				
			1	2	3	4	5
Tipo de polímero			A	B	C	D	E
Iniciador de polimerización		Tipo	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi
		Cantidad (mmoles)	0,38	0,42	0,42	0,42	0,42
Primera modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	-	TEOS	TTC	TEOSPDI	DMBTESPA
		Cantidad (mmoles)		0,352	0,352	0,352	0,352
Segunda modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	-	-	-	-	-
		Cantidad (mmoles)	-	-	-	-	-
	Agente de condensación	Tipo	-	-	-	-	-
		Cantidad (mmoles)	-	-	-	-	-
Característica	Peso molecular ($\times 10^4$)	Mw de base	23,0	20,8	21,5	20,1	19,0
		Mw Total	23,0	42,5	67,0	31,0	26,8
	Micro estructura (% en peso)	Contenido de la unidad de estireno	20,0	19,8	20,0	19,5	20,1
		Contenido del grupo de vinilo	57	57	56	58	54
Viscosidad de Mooney ($ML_{1+4}/100\text{ }^\circ\text{C}$)			24	52	78	33	32

Tabla 1-2

		Ejemplo de Producción Comparativo		Ejemplo de Producción			
		6	7	1	2	3	
Tipo de polímero		F	G	H	I	J	
Iniciador de polimerización		Tipo	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi	
		Cantidad (mmoles)	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
Primera modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	GPMOS	GPEOS	TEOS	TEOS	TEOS
		Cantidad (mmoles)	0,352	0,352	0,38	0,38	0,38
Segunda modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	-	-	TEOSPDl	DMBTESPA	APTES
		Cantidad (mmoles)	-	-	0,38	0,38	0,38
	Agente de condensación	Tipo	-	-	BEHAS	BEHAS	BEHAS
		Cantidad (mmoles)	-	-	2,28	2,28	2,28
Característica	Peso molecular ($\times 10^4$)	Mw de base	20,4	20,6	21,0	20,6	20,2
		Mw Total	29,4	29,1	47,1	43,6	44,1
	Micro estructura (% en peso)	Contenido de la unidad de estireno	20,6	21,0	19,8	20,3	20,1
		Contenido del grupo de vinilo	55	58	56	57	57
Viscosidad de Mooney ($ML_{1+4}/100\text{ }^\circ\text{C}$)		38	36	55	54	53	

Tabla 1-3

		Ejemplo de Producción					
		4	5	6	7	8	
Tipo de polímero		K	L	M	N	O	
Iniciador de polimerización		Tipo	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi
		Cantidad (mmoles)	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
Primera modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS	TEOS
		Cantidad (mmoles)	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Segunda modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	DMAPTMS	MAPTMS	HMTES	OTMSAC	APTMS
		Cantidad (mmoles)	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
	Agente de condensación	Tipo	BEHAS	BEHAS	BEHAS	BEHAS	BEHAS
		Cantidad (mmoles)	2,28	2,28	2,28	2,28	2,28

ES 2 400 176 T3

			Ejemplo de Producción				
			4	5	6	7	8
Tipo de polímero			K	L	M	N	O
Característica	Peso molecular (x10 ⁴)	Mw de base	21,1	20,9	20,5	19,9	20,3
		Mw Total	43,1	41,8	45,6	42,8	44,6
	Micro estructura (% en peso)	Contenido de la unidad de estireno	19,8	19,9	19,5	20,6	19,5
		Contenido del grupo de vinilo	56	56	56	58	57
Viscosidad de Mooney (ML ₁₊₄ /100 °C)			53	54	53	55	54

Tabla 1-4

			Ejemplo de Producción				
			9	10	11	12	13
Tipo de polímero			P	Q	R	S	T
Iniciador de polimerización		Tipo	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi	BuLi
		Cantidad (mmoles)	0,42	0,42	0,42	0,42	0,42
Primera modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	TEOS	TEOSPDI	TEOS	DMBTESPA	GPMOS
		Cantidad (mmoles)	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
Segunda modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	TMSEP	TEOSPDI	AEAPEOS	TEOSPDI	TEOSPDI
		Cantidad (mmoles)	0,38	0,38	0,38	0,38	0,38
	Agente de condensación	Tipo	BEHAS	BEHAS	BEHAS	BEHAS	BEHAS
		Cantidad (mmoles)	2,28	2,28	2,28	2,28	2,28
Característica	Peso molecular (x10 ⁴)	Mw de base	20,7	21,0	20,0	20,5	21,0
		Mw Total	45,1	33,7	41,6	28,0	31,4
	Micro estructura (% en peso)	Contenido de la unidad de estireno	20,2	20,4	20,0	20,0	20,1
		Contenido del grupo de vinilo	56	57	57	58	58
Viscosidad de Mooney (ML ₁₊₄ /100 °C)			55	38	51	39	40

Tabla 1-5

		Ejemplo de Producción			Ejemplo de Producción Comparativo
		14	15	16	
Tipo de polímero		U	V	W	X
Iniciador de polimerización		Tipo	BuLi	BuLi	BuLi
		Cantidad (mmoles)	0,42	0,42	0,42

			Ejemplo de Producción			Ejemplo de Producción Comparativo
			14	15	16	8
Tipo de polímero			U	V	W	X
Primera modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	GPEOS	TEOS	TEOS	TEOS
		Cantidad (mmoles)	0,38	0,38	0,38	0,352
Segunda modificación de etapa	Agente de modificación	Tipo	TEOSPDI	TEOSPDI	TEOSPDI	-
		Cantidad (mmoles)	0,38	0,38	0,38	-
	Agente de condensación	Tipo	BEHAS	TEHO	BEHAS	-
		Cantidad (mmoles)	2,28	2,28	2,28	-
Característica	Peso molecular (x10 ⁴)	Mw de base	20,7	21,2	19,3	19,8
		Mw Total	30,5	45,0	42,7	40,9
	Micro estructura (% en peso)	Contenido de la unidad de estireno	19,7	20,6	20,2	19,8
		Contenido del grupo de vinilo	56	57	57	57
Viscosidad de Mooney (ML ₁₊₄ /100 °C)			42	58	39	34
<p>Observaciones:</p> <p>Mw de base: peso molecular medio expresado en peso (Mw) antes de la reacción de modificación</p> <p>Mw total: peso molecular medio expresado en peso (Mw) tras la reacción de modificación de primera etapa</p> <p>BEHAS: bis(2-etilhexanoato) de estaño</p> <p>TEHO: tetraquis(óxido de 2-etilhexil) titanio</p> <p>HMI: hexametiliminolitio sintetizado en el sistema de polimerización</p> <p>TEOS: tetraetoxisilano</p> <p>TTC: tetracloruro de estaño</p> <p>TEOSPDI: N-(3-trietoxisililpropil)-4,5-dihidroimidazol</p> <p>DMBTSPA: N-(1,3-dimetilbutiliden-3-trietoxisilil)-1-propanamina</p> <p>GPMOS: 3-glucidoxipropiltrimetoxisilano</p> <p>GPEOS: 3-glucidoxipropiltriethoxisilano</p> <p>APTES: 3-aminopropiltriethoxisilano</p> <p>DMAPTMS: 3-(N,N-dimetilamino)propiltrimetoxisilano</p> <p>MAPTMS: 3-(N-metilamino)propiltrimetoxisilano</p> <p>HMTES: hidroximetiltriethoxisilano</p> <p>OTMSAC: cloruro de octadecildimetil(3-trimethoxisililpropil)-amonio</p> <p>APTMOs: aminofeniltrimetoxisilano</p> <p>TMSEP: 2-(trimethoxisililetil)piridina</p> <p>AEAPEOS: 2-(6-aminoetil)-3-aminopropil-trimethoxisilano</p>						

Ejemplos 1 a 16 y Ejemplos Comparativos 1 a 8

5 Se usaron los polímeros preparados en los Ejemplos de Producción 1 a 16 y en los Ejemplos 1 a 8 de Producción Comparativos para preparar las composiciones de caucho mezcladas con sílice y las composiciones de caucho mezcladas con negro de carbono de acuerdo con la composición 1 y la composición 2, cada una de ellas mostrada en la Tabla 2, por medio de los métodos que se muestran a continuación, y se midió la viscosidad de Mooney de las composiciones de caucho y posteriormente se sometieron a vulcanizado en condiciones de 160 °C durante 15 minutos. Se midieron las propiedades físicas de los cauchos vulcanizados, y los resultados se muestran en la Tabla 3.

Composición 1 mezclada con sílice:

ES 2 400 176 T3

Se mezclaron sílice, aceite de aroma, ácido esteárico, un agente de acoplamiento y un antioxidante 6C con 100 partes en peso del polímero del tipo mostrado en la Tabla 3 de acuerdo con la composición 1 mostrada en la Tabla 2 para preparar un lote maestro, y posteriormente se mezclaron óxido de cinc, un agente de aceleración del vulcanizado DPG, DM, NS y azufre, para preparar la composición de caucho mezclada con sílice.

5 Composición 2 mezclada con negro de carbono:

Se mezclaron negro de carbono, aceite de aroma, ácido esteárico, un agente de acoplamiento y un antioxidante 6C con 100 partes en peso del polímero del tipo mostrado en la Tabla 3 de acuerdo con la composición 2 mostrada en la Tabla 2 para preparar un lote maestro, y posteriormente se mezclaron óxido de cinc, un agente de aceleración del vulcanizado DPG, DM, NS y azufre, para preparar la composición de caucho mezclada con negro de carbono.

10

Tabla 2

		Composición 1 (partes en peso)	Composición 2 (partes en peso)	
Primera etapa	Polímero	100	100	
	Negro de carbono	-	50	
	Sílice	55	-	
	Aceite de aroma	10	10	
	Ácido esteárico	2	2	
	Agente de acoplamiento	5,5	-	
	Antioxidante 6C	1	1	
Segunda etapa	Óxido de cinc	3	3	
	Agente de aceleración del vulcanizado	DPG	1	0,5
		DM	1	0,5
		NS	1	0,5
Azufre	1,5	1,5		
Observaciones: Sílice: [Nipsil AQ (nombre comercial)] fabricada por Nippon Silica Ind. Co., Ltd. Negro de carbono: [Seast KH (N339) (nombre comercial)] fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd. Agente de acoplamiento: agente de acoplamiento de silano [Si69 (nombre comercial)] fabricado por Degussa Co., Ltd., tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo). Antioxidante 6C: N-(1,3-dimetiletilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina Agente de aceleración del vulcanizado DPG: difenilguanidina Agente de aceleración del vulcanizado DM: disulfuro de mercaptobenzotiazilo Agente de aceleración del vulcanizado NS: N-t-butil-2-benzotiazilsulfenamida				

Tabla 3-1

		Ejemplo Comparativo				
		1	2	3	4	5
Tipo de polímero		A	B	C	D	E
Composición de caucho mezclada con sílice	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	58	63	62	62	69
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	18,5	19,8	18,6	22,5	21,8
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,138	0,131	0,141	0,093	0,098
	Resistencia a la abrasión	100	107	95	124	124

		Ejemplo Comparativo				
		1	2	3	4	5
Tipo de polímero		A	B	C	D	E
Composición de caucho mezclada con negro de carbono	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	52	59	63	61	66
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	20,7	21,7	22,5	22,7	22,4
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,151	0,145	0,127	0,122	0,124
	Resistencia a la abrasión	100	102	110	117	115

(La resistencia a la abrasión en un valor que se muestra por medio de un índice, en el que el valor del Ejemplo Comparativo 1 se fija en 100).

Tabla 3-2

		Ejemplo Comparativo		Ejemplo		
		6	7	1	2	3
Tipo de polímero		F	G	H	I	J
Composición de caucho mezclada con sílice	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	64	63	66	71	65
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	20,4	20,6	22,4	22	22,3
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,125	0,127	0,081	0,085	0,084
	Resistencia a la abrasión	110	108	136	133	130
Composición de caucho mezclada con negro de carbono	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	60	58	64	68	62
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	21,4	21,6	22,9	23	22,6
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,141	0,143	0,108	0,111	0,113
	Resistencia a la abrasión	103	102	127	125	124

5 (La resistencia a la abrasión en un valor que se muestra por medio de un índice, en el que el valor del Ejemplo Comparativo 1 se fija en 100).

Tabla 3-3

		Ejemplo				
		4	5	6	7	8
Tipo de polímero		K	L	M	N	O
Composición de caucho mezclada con sílice	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	62	63	66	67	64

ES 2 400 176 T3

		Ejemplo				
		4	5	6	7	8
Tipo de polímero		K	L	M	N	O
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	21,9	22,4	22,2	22,5	22,6
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,089	0,086	0,088	0,083	0,088
	Resistencia a la abrasión	127	129	132	128	128
Composición de caucho mezclada con negro de carbono	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	60	61	-	63	64
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	22,7	22,5	-	22,4	22,3
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,118	0,115	-	0,114	0,116
	Resistencia a la abrasión	121	123	-	122	123

(La resistencia a la abrasión en un valor que se muestra por medio de un índice, en el que el valor del Ejemplo Comparativo 1 se fija en 100).

Tabla 3-4

		Ejemplo				
		9	10	11	12	13
Tipo de polímero		P	Q	R	S	T
Composición de caucho mezclada con sílice	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	68	70	72	74	71
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	21,9	22,6	22,3	22,3	22,7
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,083	0,076	0,085	0,080	0,079
	Resistencia a la abrasión	132	140	132	136	138
Composición de caucho mezclada con negro de carbono	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	63	68	67	70	67
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	22,6	23,1	22,6	22,9	23,2
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,113	0,103	0,109	0,107	0,106
	Resistencia a la abrasión	124	131	122	128	128

(La resistencia a la abrasión en un valor que se muestra por medio de un índice, en el que el valor del Ejemplo Comparativo 1 se fija en 100).

Tabla 3-5

		Ejemplo			Ejemplo Comparativo
		14	15	16	8
Tipo de polímero		U	V	W	X
Composición de caucho mezclada con sílice	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	70	69	72	68
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	22,5	21,9	22,7	23,1
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,081	0,085	0,071	0,089
	Resistencia a la abrasión	137	132	144	125
Composición de caucho mezclada con negro de carbono	Viscosidad de Mooney [ML ₁₊₄ /130 °C]	69	68	70	68
	Resistencia a la tracción [T _b] (MPa)	22,7	22,7	23,5	23,0
	Propiedad de baja acumulación de calor [tan δ]	0,108	0,111	0,098	0,117
	Resistencia a la abrasión	126	123	134	120

5 (La resistencia a la abrasión en un valor que se muestra por medio de un índice, en el que el valor del Ejemplo Comparativo 1 se fija en 100).

Se puede comprobar a partir de los resultados descritos anteriormente que los polímeros modificados de la presente invención (Ejemplos 1 a 16) inhiben un aumento de la viscosidad de Mooney y elevan de manera pronunciada la propiedad de bajo calentamiento y la resistencia a la abrasión sin dañar las características de fractura tanto en el caso de mezcla con sílice como en el caso de mezcla con negro de carbono.

10 **Aplicación industrial**

De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un polímero modificado que mejora las interacciones con sílice y con negro de carbono cuando se usa en composiciones de caucho ya sean mezcladas con sílice o ya sean mezcladas con negro de carbono y que eleva la característica de fractura, la resistencia a la abrasión y la propiedad de baja acumulación de calor al mismo tiempo y que puede exhibir una buena aptitud de procesado.

15

hidroxilo o átomos de halógeno) y el alcóxido de titanio descrito anteriormente es un compuesto de titanio representado por medio de la Fórmula (VIII):



5 (en la que A^5 representa un grupo seleccionado entre un grupo alcoxi que tiene de 3 a 20 átomos de carbono y un grupo siloxi que está tri-sustituido con un grupo alquilo que tiene de 1 a 20 átomos de carbono y/o un grupo alcoxi que tiene de 1 a 20 átomos de carbono; B^2 representa un grupo dionilo- α,γ que tiene de 5 a 20 átomos de carbono; y z es 2 ó 4).

12. El proceso para producir un polímero modificado como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que el compuesto de dieno conjugado descrito anteriormente es 1,3-butadieno o isopreno.

10 13. El proceso para producir un polímero modificado como se ha descrito anteriormente en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 12, en el que el compuesto de vinilo aromático es estireno.

14. Un polímero modificado obtenido por medio del proceso de producción como se ha descrito anteriormente en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

15 15. El polímero modificado que se ha descrito anteriormente en la reivindicación 14, en el que la viscosidad de Mooney ($ML_{1+4}/100\text{ }^\circ\text{C}$) es de 10 a 150.

16. Una composición de caucho que comprende el polímero modificado que se ha descrito en las reivindicaciones 14 o 15.

20 17. La composición de caucho que se define en la reivindicación 16, que comprende 100 partes en peso de (A) un componente de caucho que contiene al menos 30% en peso del polímero modificado que se ha descrito anteriormente en la reivindicación 15 ó 16 y de 10 a 100 partes en peso de (B) sílice y/o negro de carbono.

18. Un neumático que se caracteriza por usar la composición de caucho que se describe en la reivindicación 16 ó 17.