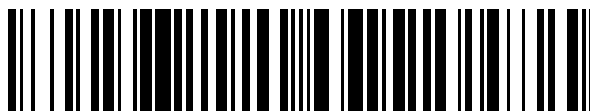


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 459 920**

51 Int. Cl.:

C08C 19/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08C 1/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.11.2009 E 09824895 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.02.2014 EP 2348055**

54 Título: **Caucho natural modificado y método para la producción de caucho natural modificado y composición de caucho y neumático utilizando ésta**

30 Prioridad:

10.11.2008 JP 2008287352

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

12.05.2014

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

MATSUI, TAKAHIKO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 459 920 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

Caucho natural modificado y método para la producción de caucho natural modificado y composición de caucho y neumático utilizando ésta

Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a un caucho natural modificado y a una composición de caucho preparada utilizando éste, específicamente a un caucho natural modificado obtenido al introducir un grupo polar en un extremo molecular de caucho natural, a una composición de caucho preparada utilizando éste, la que es excelente en una propiedad de pérdida baja de histéresis y en una resistencia a la abrasión, y a un neumático preparado al utilizar ésta.

10 Antecedentes de la Técnica

En los últimos años, se requiere cada vez más una reducción en el consumo de combustible de los coches, y se requieren neumáticos que tengan una resistencia a la rodadura pequeña. En consecuencia, se requiere una composición de caucho que sea excelente en una propiedad de pérdida baja de histéresis y en una baja acumulación de calor tal como una composición de caucho utilizada para una banda de rodadura y similares en un neumático. Además se requieren excelente resistencia a la abrasión y excelente resistencia a la tracción además de una propiedad de pérdida baja de histéresis en una composición de caucho para una banda de rodadura. En contraste con esto, ésta es efectiva para mejorar una propiedad de pérdida baja de histéresis, resistencia a la abrasión y resistencia a la tracción de una composición de caucho para aumentar la afinidad de cargas tales como negro de humo y sílice con un componente de caucho en la composición de caucho.

20 Para aumentar la afinidad de las cargas con un componente de caucho en una composición de caucho para mejorar el efecto de refuerzo ejercido por la carga, se han desarrollado por ejemplo, cauchos sintéticos los que se han mejorado en afinidad con las cargas al modificar un extremo de la cadena molecular y cauchos sintéticos los que se han mejorado en afinidad con las cargas por copolimerización con monómeros que contienen grupos funcionales.

25 Por otra parte, con respecto al caucho natural, se conocen técnicas en las que por ejemplo, se añade un monómero basado en vinilo a un látex de caucho natural y se somete a polimerización de injerto (véanse los documentos de patentes 1 a 6), y los cauchos naturales injertados obtenidos por las técnicas se utilizan en la práctica en aplicaciones de adhesivos y similares. Sin embargo, debido a que tales cauchos naturales injertados se injertan con una gran cantidad (20 a 50% en masa) de un compuesto de vinilo como un monómero, incrementan la viscosidad significativamente cuando se mezclan con cargas tales como negro de humo y sílice por lo que su facilidad de procesamiento empeora. Además, como se introduce una gran cantidad del compuesto de vinilo en una cadena molecular de caucho natural, se cambian las características del propio caucho natural y empeoran las excelentes características físicas (viscoelasticidad, curva tensión-deformación en un ensayo de tracción y similares) las que son intrínsecas al caucho natural. En consecuencia, incluso el uso de los cauchos naturales injertados obtenidos mediante estas técnicas no posibilita la mejora de la afinidad de los mismos con cargas para aumentar un efecto de refuerzo en ellos. Además, se propone el uso de un caucho natural epoxidizado para mejorar una resistencia al agrietamiento por flexión y una resistencia de un neumático (véase el documento de patente 7).

35 Por el contrario, se describe una técnica en la que un monómero que contiene un grupo polar se añade al látex de caucho natural para someter el monómero que contiene un grupo polar a la polimerización de injerto con una molécula de caucho natural en el látex de caucho natural y en el que el caucho natural modificado coagulado y secado se utiliza como un componente de caucho para aumentar por tanto la afinidad del componente de caucho con las cargas para mejorar la propiedad de refuerzo de la composición de caucho y aumentar una propiedad de pérdida baja de histéresis, una propiedad de resistencia a la abrasión y de resistencia a la tracción de la composición de caucho (véase el documento de patente 8). En los últimos años, sin embargo, se requiere aumentar aún más una propiedad de pérdida baja de histéresis y una propiedad de abrasión de una composición de caucho.

45 Documento de patente 1: Solicitud de Patente Publicada Japonesa Hei 5 No. 287121

Documento de patente 2: Solicitud de Patente Publicada Japonesa Hei 6 No. 329702

Documento de patente 3: Solicitud de Patente Publicada Japonesa Hei 9 No. 25468

Documento de patente 4: Solicitud de Patente Publicada Japonesa No. 2000-319339

Documento de patente 5: Solicitud de Patente Publicada Japonesa No. 2002-138266

50 Documento de patente 6: Solicitud de Patente Publicada Japonesa No. 2002-348559

Documento de patente 7: Solicitud de Patente Publicada Japonesa No. 2007-56205

Documento de patente 8: Publicación Internacional No. 2004-106397

Descripción de la invención

Problemas a resolver por la invención

5 Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de caucho que sea excelente en una propiedad de pérdida baja de histéresis (baja acumulación de calor) y en una propiedad de abrasión en gran medida, no existente hasta la fecha, y un neumático preparado al utilizar la composición de caucho. Además, otro objeto de la presente invención es proporcionar un caucho natural modificado, que sea apropiado como un componente de caucho para la composición de caucho y un proceso de producción del mismo.

Medios para resolver el problema

10 Investigaciones importantes repetidas por los presentes inventores han llevado a la conclusión que se pueden obtener los objetos descritos anteriormente al utilizar una composición de caucho en la que se utiliza como un componente de caucho un caucho natural modificado que tiene un grupo polar presente en un extremo molecular, y por tanto se da por completada la presente invención.

15 La polimerización de injerto de un monómero que contiene un grupo polar con una molécula de caucho natural en un látex de caucho natural posibilita la introducción del grupo polar en una cadena principal de la molécula de caucho natural, pero al considerar el movimiento de una cadena molecular, un grupo funcional presente en un extremo molecular puede aumentar más la interacción con las cargas. Esto se debe a que un polímero tiene usualmente una cadena libre en un extremo aun cuando sea constreñido por el refuerzo y la reticulación, de forma que pueda moverse libremente. Además, esto es de esperar a partir del hecho que un extremo modificado de un caucho sintético exhibe un efecto de modificación elevado.

20 Tal como se describió anteriormente, la polimerización de injerto de un monómero que contiene un grupo polar con una molécula de caucho natural en un látex de caucho natural posibilita la introducción del grupo polar en una cadena principal de la molécula de caucho natural, pero en este caso, una posición en la que se introduce el grupo polar no es necesariamente el extremo molecular.

25 Se enlazan una proteína y un fosfolípido a un extremo molecular del caucho natural. En la presente invención se prefiere hidrolizar el fosfolípido y entonces condensar con dicho caucho natural un compuesto de ácido carboxílico que tenga un grupo polar, aldehído que tenga un grupo polar o isocianato que tenga un grupo polar para obtener de este modo un caucho natural modificado en el que está presente un grupo polar en un extremo molecular. El uso del caucho natural modificado así obtenido en el que esté presente un grupo polar en un extremo molecular como un componente de caucho de una composición de caucho proporciona una composición de caucho la que proporciona 30 cargas con alta capacidad de dispersión y permite que la carga ejerza suficientemente un efecto de refuerzo, y que es mejorada una propiedad de pérdida baja de histéresis y una resistencia a la abrasión, en lugar de una composición de caucho que contiene un caucho natural modificado, que es modificado por un monómero convencional que contiene un grupo polar y en el que los grupos polares están presentes en varias partes de una molécula de caucho natural.

35 El neumático de la presente invención es un neumático que se prepara al utilizar la composición de caucho para cualquiera de los componentes del neumático.

Efectos de la Invención

40 Según la presente invención, se obtiene un caucho natural modificado en el que se introduce un grupo polar en un extremo molecular del caucho natural, y una composición de caucho que se prepara al utilizar el mismo resulta excelente en una propiedad de pérdida baja de histéresis y una propiedad de abrasión. Un neumático preparado al utilizar la composición de caucho para un componente del neumático es excelente debido en una baja acumulación de calor y durabilidad.

Modo de realización de la presente invención

45 El látex de caucho natural utilizado como una materia prima para el caucho natural modificado de la presente invención no se debe restringir específicamente y se puede utilizar cualquier látex, látex tratado con amoníaco, látex centrifugado, látex deproteneizado tratado con un agente tensioactivo y una enzima y látex obtenido al combinarlos. El látex de materia prima en el que se eleva una pureza se utiliza preferiblemente para reducir las reacciones colaterales.

50 Usualmente, se enlazan una proteína y un fosfolípido a un extremo molecular del caucho natural anterior, y se estima que las propias proteínas y los propios fosfolípidos presentes en los extremos se enlazan aun más y se asocian para formar una estructura altamente ramificada. Los fosfolípidos que forman la estructura ramificada anterior se hidrolizan.

El fosfolípido se puede hidrolizar mediante un método público conocido y se le puede aplicar un método descrito, por ejemplo, en la Publicación Internacional WO2004/052935.

Un método para hidrolizar el fosfolípido incluye un método en el que se añade álcali a un látex de caucho natural o el látex de caucho natural se somete a tratamiento enzimático con lipasa y/o fosfolipasa.

El álcali incluye hidróxido de sodio, hidróxido de potasio. La lipasa y la fosfolipasa no se deben restringir específicamente y se puede utilizar cualquiera de los que se originan en bacterias, los que se originan en bacterias micóticas y los que se originan en levaduras. La lipasa y la fosfolipasa tienen 100 (U/g) o más, preferiblemente 1.000 (U/g) o más, más preferiblemente 10.000 (U/g) o más y aún preferiblemente 100.000 (U/g) o más. La lipasa y fosfolipasa incluyen Lipasa M "Amano" 10 (producida por Amano Enzyme Inc), Lipasa OF (producida por Meito Sangyo Co., Ltd), Fosfolipasa A1 (producida por Daiichi Sanyo Company, Limited), que son productos comerciales.

Una cantidad adicional de la lipasa y/o la fosfolipasa antes descrita en el tratamiento enzimático está en el intervalo de preferiblemente 0,005 a 10 partes en masa, particularmente preferiblemente 0,01 a 1,0 parte en masa basada en 100 partes en masa de un componente sólido en el látex de caucho natural. Si la cantidad adicionada está en los intervalos descritos anteriormente, el fosfolípido contenido en el látex de caucho natural se descompone apropiadamente.

Si una cantidad de adición (cantidad total) de la lipasa y fosfolipasa es menor que 0,005 parte en masa, la reacción de descomposición del fosfolípido se habrá llevado a cabo de manera insuficiente. Si ésta excede 10 partes en masa, los ácidos grasos contenidos en el caucho natural estarán casi descompuestos y la cristalinidad del caucho inducida por el esfuerzo se reduce lo que resulta en una reducción en una resistencia a la tracción y en una resistencia a la abrasión.

Al añadir la enzima anterior, capaz de utilizarse al igual que otros aditivos, por ejemplo, un agente de control del pH son fosfatos tales como el fosfato primario de potasio, el fosfato secundario de potasio y el fosfato de sodio, acetatos tales como el acetato de potasio y el acetato de sodio, ácidos tales como el ácido sulfúrico, ácido acético, ácido clorhídrico, ácido nítrico, ácido fórmico, ácido cítrico, ácido succínico o sales de éstos, o amoníaco, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de sodio, y hidrogenocarbonato de sodio.

El tratamiento enzimático descrito anteriormente se lleva a cabo a una temperatura de 70°C o inferior, preferiblemente 60°C o inferior y más preferiblemente 50°C o inferior. Si la temperatura de tratamiento enzimático excede 70°C, se reduce la estabilidad del látex de caucho natural, y el látex se coagula durante el tratamiento enzimático. Después de coagulado, se reduce el efecto de descomposición ejercido por la enzima.

Además, el tratamiento enzimático del látex de caucho natural se lleva a cabo preferiblemente en combinación con un tensioactivo. Los tensioactivos no iónicos, tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos y tensioactivos anfóteros se pueden utilizar como tensioactivos, y en particular se utilizan preferiblemente los tensioactivos no iónicos y los tensioactivos aniónicos

Como tensioactivos no iónicos apropiados, están por ejemplo, los éteres de polioxialquilenos, ésteres de polioxialquilenos, ésteres de ácidos grasos de alcoholes polihídricos, ésteres de ácidos grasos de azúcares, poliglicósidos de alquilo.

Por ejemplo, como los tensioactivos aniónicos son apropiados los tensioactivos basados en ácidos carboxílicos, tensioactivos basados en ácidos sulfónicos, tensioactivos basados en ésteres de ácido sulfúrico, tensioactivos basados en ésteres de ácido fosfórico.

Los tensioactivos basados en ácidos carboxílicos incluyen por ejemplo, sales de ácidos grasos, sales de ácidos policarboxílicos, sales de ácido rodínico, sales de ácidos diméricos, sales de ácidos poliméricos, sales de ácidos grasos de aceite de pino. Los tensioactivos basados en ácidos sulfónicos incluyen, por ejemplo, sales de ácido alquilbencenosulfónico, sales de ácido alquilsulfónico, sales de ácido alquilnaftalenosulfónico, sales de ácido naftalenosulfónico, sales de ácido difenilétersulfónico. Los tensioactivos basados en éster de ácido sulfúrico incluyen, por ejemplo sales de éster de ácido alquilsulfúrico, sales de éster de ácidos polioxialquilenalquilsulfúrico, sales de éster de ácidos polioxialquilenalquifenilsulfúrico, sales de éster de ácidos tristirenatofenolsulfúrico, sales de éster de ácido polioxialquilenodistirenatofenolsulfúrico. Los tensioactivos basados en éster de ácido fosfórico incluyen sales de éster de ácido alquilsulfúrico, sales de éster de ácido polioxialquilenofosfórico.

El látex de caucho natural sometido al tratamiento enzimático de la forma antes descrita es controlado en pH y utilizado para la reacción con el compuesto que contiene un grupo polar tal cual o después de concentrar el componente de caucho mediante un separador centrífugo.

El caucho natural de fosfolípido hidrolizado obtenido mediante el método descrito anteriormente se hidroliza a un lípido enlazado en un extremo de una cadena molecular de caucho natural y se le proporciona un grupo hidroxilo. La condensación del grupo hidroxilo con el compuesto que tiene un grupo polar que se hace reaccionar con un grupo hidroxilo posibilita la rápida introducción del grupo polar en un extremo de la molécula de caucho natural.

Los ejemplos específicos del grupo polar incluyen un grupo amino, un grupo imino, un grupo nitrilo, un grupo amonio, un grupo imido, un grupo amida, un grupo hidraza, un grupo azo, un grupo diazo, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo epoxi, un grupo oxicarbonilo, un grupo tiol, un grupo heterocíclico que

contiene nitrógeno, un grupo heterocíclico que contiene oxígeno, un grupo que contiene estaño, un grupo alcoxisililo. Los grupos polares anteriores se pueden enlazar con negro de humo, sílice, que son cargas.

5 El compuesto que tiene un grupo polar que se hace reaccionar con un grupo hidroxilo incluye compuestos que tienen un grupo carboxilo, un grupo aldehído, un grupo carbonilo, un grupo alcoxilo, un grupo hidroxilo, un grupo isocianato, adicionalmente a los grupos polares antes mencionados, y particularmente se utilizan preferiblemente ácidos carboxílicos que contienen grupos polares.

10 El compuesto que tiene un grupo amino como el grupo polar incluye compuestos que tienen en una molécula al menos un grupo amino seleccionado a partir de grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Entre los compuestos anteriores que tienen grupos amino, se prefieren particularmente los compuestos que contienen grupos amino terciarios. Los compuestos que contienen grupos amino se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más clases de estos anteriores.

En este contexto, los compuestos que contienen grupos amino primarios incluyen por ejemplo, ácido 7-aminoheptanoico, β -alanina.

Los compuestos que contienen grupos amino secundarios incluyen por ejemplo, ácido 7-(etilamino)-heptanoico.

15 Los compuestos que contienen grupos amino terciarios incluyen por ejemplo, ácido 7-(dietilamino)-heptanoico.

20 Un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno puede estar contenido en lugar del grupo amino, y el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno incluye por ejemplo, pirrol, histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina, melamina. El grupo heterocíclico que contiene nitrógeno puede incluir otros heteroátomos en un anillo. Un compuesto que tiene un grupo piridilo incluye por ejemplo, ácido isonicotínico.

Los compuestos que contienen grupos nitrilo descritos anteriormente incluyen por ejemplo, ácido 7-cianoheptanoico y los compuestos anteriores que contienen grupos nitrilo se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de éstos.

25 Los compuestos que contienen grupos hidroxilo incluyen compuestos que tienen al menos un grupo hidroxilo en una molécula. El ácido carboxílico que contiene grupos hidroxilo incluye por ejemplo, ácido 6-hidroxihexanoico. Los compuestos que contienen grupos hidroxilo se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de éstos.

Los compuestos que contienen grupos carboxilo incluyen ácido pimérico. Los compuestos que contienen grupos carboxilo se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de los mencionados antes.

30 Los compuestos que tienen un grupo epoxi incluyen ácido 6-(oxirano-2-il)hexanoico. Los compuestos que tienen un grupo epoxi se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de los mencionados antes.

El compuesto que contiene un grupo polar que es soluble en un disolvente se puede añadir tal cual o en forma de una solución. También, el compuesto que es ligeramente soluble en un disolvente se añade preferiblemente después de ser emulsionado.

35 En la reacción de un ácido carboxílico con un grupo hidroxilo, se puede añadir un agente de condensación como agente acelerador de la reacción. Se pueden utilizar como agentes de condensación los agentes de condensación basados en carbodiimida, agentes de condensación basados en triazina, agentes de condensación basados en fosfonio, agentes de condensación basados en benzotriazol, agentes de condensación basados en imidazol, y ácidos carboxílicos halogenados que contienen grupos polares. Para ser específicos, esto incluye por ejemplo,

EDC (hidrocloruro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodilmida),

40 DMT-MM (cloruro de 4-(4,4-dimetoxi-1.3.5-triazina-2-il)-4-metilmorfolinio),

BOP (hexafluorofosfato de benzotriazol-1-il-oxi-tris(dimetilamino)fosfonio),

PYOB (hexafluorofosfato de benzotriazol-1-il-oxi-tripirrolidinofosfonio),

HBTU (hexafluorofosfato de o-(benzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronio), 1,2-benzoisotiazolina-3-ona.

45 Además, se añaden preferiblemente para aumentar la actividad del agente de condensación: HOBt (1-hidroxibenzotriazol), DMAP (4-dimetilaminopiridina), HOSU (N-hidroxisuccinimida), HOAT (1-hidroxí-7-azabenzotriazol), TBTU (tetrafluoroborato de o-(benzotriazol-1-il)-N,N,N',N'-tetrametiluronio). Entre ellos, es deseable la combinación de EDC y DMAP ya que la reacción se acelera a un alto rendimiento.

50 El agente de condensación y el agente acelerador que son solubles en un disolvente se pueden añadir tal cual o en forma de una solución. También, los compuestos que son ligeramente solubles en un disolvente se añaden preferiblemente después de ser emulsionados.

Para hacer reaccionar el compuesto que contiene un grupo polar anterior que reacciona con un grupo hidroxilo con una molécula del caucho natural en el que se hidroliza el fosfolípido, el compuesto que contiene el grupo polar y el agente de condensación para acelerar la reacción se añaden a una solución preparada al disolver el caucho natural anterior en un disolvente tal como tolueno y agitando a una temperatura dada, con lo que el compuesto que contiene un grupo polar se condensa con un extremo de la molécula de caucho natural. Además del compuesto que contiene el grupo polar, se puede añadir un emulsionante al caucho natural de fosfolípido hidrolizado con anterioridad al disolvente, o el compuesto que contiene el grupo polar se puede emulsionar mediante un emulsionante y entonces añadirlo al disolvente. El emulsionante que se puede utilizar para emulsionar la solución de caucho natural de fosfolípido hidrolizado y/o el compuesto que contiene el grupo polar no se debe restringir específicamente e incluye tensioactivos no iónicos tales como polioxietilenaureil éter.

Para mejorar una propiedad de pérdida baja de histéresis y una resistencia a la abrasión sin deteriorar la facilidad de procesamiento de la composición de caucho, es importante que el compuesto que contiene el grupo polar se introduzca uniformemente en las moléculas correspondientes del caucho natural. En consecuencia, la reacción de modificación antes descrita se lleva a cabo preferiblemente mientras se agita, y se carga un recipiente de reacción con los componentes de reacción tales como por ejemplo, el caucho natural de fosfolípido hidrolizado, el compuesto que contiene el grupo polar, haciéndolos reaccionar de 20 a 60°C y durante de 2 a 12 horas mediante el compuesto que contiene el grupo polar, por lo que se obtiene el caucho natural modificado en el que el compuesto que contiene el grupo polar se condensa con, y se añade a, las moléculas del caucho natural.

Un contenido del grupo polar del caucho natural modificado está en el intervalo de preferiblemente 0,0005 a 0,2% en masa, más preferiblemente de 0,005 a 0,1% en masa basado en el componente de caucho en el caucho natural modificado. Si un contenido de un grupo polar del caucho natural modificado es menor que 0,0005% en masa, no se puede mejorar suficientemente en ciertos casos una propiedad de pérdida baja de histéresis y una resistencia a la abrasión. También, si un contenido de un grupo polar del caucho natural modificado excede 0,2% en masa, se cambian en gran medida las excelentes características físicas intrínsecas al caucho natural tales como viscoelasticidad, una característica S-S (del inglés stress-strain, una curva tensión-deformación en un ensayo de tracción), y se dañan las excelentes características físicas intrínsecas al caucho natural. Adicionalmente a esto, la facilidad de procesamiento de la composición de caucho es susceptible en gran medida al empeoramiento.

El caucho natural modificado obtenido de la manera antes descrita se precipita de nuevo utilizando un disolvente deficiente tal como alcohol y agua, se recupera y se lava y entonces se seca mediante un secador tal como un secador al vacío, un secador de aire y un secador de tambor, con lo que se obtiene un caucho natural modificado en estado sólido. En este contexto, el disolvente deficiente de reprecipitación utilizado para recuperar el caucho natural modificado no se debe restringir específicamente e incluye agua, alcoholes tales como etanol y 2-propanol, acetona y disolventes unidos de los propios disolventes deficientes.

La composición de caucho de la presente invención puede contener un caucho natural no modificado y diversos cauchos sintéticos como un componente del caucho, adicionalmente al caucho natural modificado descrito anteriormente.

La composición de caucho de la presente invención según el fin previsto se puede componer apropiadamente con ingredientes de composición utilizados usualmente en la industria del caucho, incluyendo cargas tales como negro de humo y sílice, aceleradores de vulcanización, agentes de acoplamiento de silano, antioxidantes, óxido de zinc, ácido esteárico y similares, adicionalmente al componente de caucho descrito anteriormente. Además, la composición de caucho de la presente invención se puede producir por mezcla mediante una máquina mezcladora tal como un molino de rodillos y una mezcladora interna.

El neumático de la presente invención se caracteriza por utilizar la composición de caucho descrita anteriormente para cualquiera de las partes del neumático, y en este contexto, la parte del neumático es preferiblemente una banda de rodadura. Los neumáticos preparados al utilizar la composición de caucho para una banda de rodadura son particularmente excelentes en una propiedad de pérdida baja de histéresis (baja acumulación de calor) y una propiedad de abrasión. El neumático de la presente invención no debe tener específicamente restricción alguna siempre y cuando la composición de caucho se utilice para cualquiera de las partes del neumático y éste se pueda producir de acuerdo a un proceso ordinario. Se pueden utilizar como gases de llenado del neumático los gases inertes tales como nitrógeno, argón y helio adicionalmente al aire usual o al aire controlado a una presión parcial de oxígeno.

Ejemplos

La presente invención se explicará a continuación en detalle con referencia a los ejemplos y ejemplos comparativos, pero la presente invención no se debe restringir en forma alguna a los ejemplos mostrados a continuación.

Producción de caucho natural modificado:

Ejemplo de Producción 1

Se añadieron 1,5 g de Levenol WX (producido por Kao Corporation) como un tensioactivo a 1.000 g de un látex preparado al añadir agua a una especie clon GT-1 de látex de caucho natural obtenido al tratarlo con NH₃ al 0,4% en masa para obtener 15% en masa de un componente seco de caucho (DRC, del inglés *Dried Rubber Component*) y la mezcla se dispersó suficientemente por agitación. A continuación, se añadieron a ésta 0,15 g de lipasa (Lipase M "Amano" 10, producida por Amano Enzyme Inc) y la mezcla se dispersó suficientemente por agitación y entonces se dejó reposar durante 15 horas.

El látex anterior se sometió a separación por centrifugación a 7.500 rpm mediante un separador de látex (producido por Saito Separator Limited) para así obtener un látex condensado con una concentración de caucho seco de 60% en masa.

A continuación, se añadió ácido fórmico al látex para controlar el pH de éste a 4,7, con lo que se coaguló. Este sólido se trató cinco veces mediante una crepera y se convirtió en migas al pasarlo a través de un triturador, y entonces se secó a 110°C durante 210 minutos mediante un secador de aire caliente para obtener un caucho natural.

Se disolvieron 150 g de caucho natural en tolueno y se añadieron a la solución 0,13 g de ácido 7-aminoheptanoico para hacerlos reaccionar a temperatura ambiente durante 3 horas mientras se agitaba, con lo que se obtuvo caucho natural A modificado al que se añadió un grupo polar.

Ejemplo de Producción 2

La producción se llevó a cabo en las mismas condiciones que el Ejemplo de Producción 1 para obtener caucho natural B modificado, excepto que en el Ejemplo de Producción 1, se añadieron 0,14 g de EDC (hidrocloruro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodimida) y 0,08 g de DMAP (N,N-dimetil-4-aminopiridina) después de añadir 0,13 g de ácido 7-aminoheptanoico.

Ejemplos de Producción 3 a 16

Las producciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones para obtener los cauchos naturales C a P modificados, excepto que se añadieron 0,08 g de β-alanina en el Ejemplo de Producción 3; se añadieron 0,16 g de ácido 7-etilaminoheptanoico en el Ejemplo de Producción 4; se añadieron 0,14 g de ácido 7-cianoheptanoico en el Ejemplo de Producción 5; se añadieron 0,14 g de ácido 7-oxooctanoico en el Ejemplo de Producción 6; se añadieron 0,34 g de ácido 4-tributilestaño-butanoico en el Ejemplo de Producción 7; se añadieron 0,17 g de ácido 4-trimetilsililbenzoico en el Ejemplo de Producción 8; se añadieron 0,17 g de ácido 5-(acetilcarbamoil)pentanoico en el Ejemplo de Producción 9; se añadieron 0,13 g de ácido 6-hidraznilhexanoico en el Ejemplo de Producción 10; se añadieron 0,14 g de ácido 5-(2-metildiazenil)pentanoico en el Ejemplo de Producción 11; se añadieron 0,12 g de ácido 6-hidroxihexanoico en el Ejemplo de Producción 12; se añadieron 0,14 g de ácido pimélico en el Ejemplo de Producción 13; se añadieron 0,11 g de ácido isonicotínico en el Ejemplo de Producción 14; se añadieron 0,24 g de ácido 5-(trietoxisilil)pentanoico en el Ejemplo de Producción 15; y se añadieron 0,15 g de cloruro de 7-aminoheptanoico en el Ejemplo de Producción 16 cada uno en lugar de añadir 0,13 g de ácido 7-aminoheptanoico en el Ejemplo de Producción 2.

Ejemplos de Producción 17 al 18

Las producciones se llevaron a cabo en las mismas condiciones para obtener los cauchos naturales Q y R modificados, excepto que se añadieron 0,15 g de Fosfolipasa A1 (producida por Daiichi Sankyo Co, Ltd.) en el Ejemplo de Producción 17; y se añadieron 12 g de una solución acuosa de hidróxido de sodio al 5% en el Ejemplo de Producción 18, cada uno en lugar de añadir 0,15 g de lipasa en el Ejemplo de Producción 2.

Ejemplo de Producción 19

Se añadieron 1,5 g de Levenol WX (producido por Kao Corporation) como tensioactivo a 1.000 g de un látex preparado al añadir agua a una especie de clon GT-1 de látex de caucho natural obtenido al tratarlo con NH₃ al 0,4% en masa para obtener 15% en masa de DRC, y la mezcla se dispersó suficientemente por agitación. A continuación, se añadieron a ésta 0,15 g de lipasa (Lipase M "Amano" 10, producida por Amano Enzyme Inc) y la mezcla se dispersó suficientemente por agitación y entonces se dejó reposar durante 15 horas.

El látex se sometió a separación por centrifugación a una velocidad de 7.500 rpm mediante un separador de látex (producido por Saito Separator Limited) para así obtener un látex condensado con una concentración de caucho seco de 60% en masa.

El látex se añadió mediante goteo a tolueno mientras se agitaba y dispersaba suficientemente, y entonces se le añadieron 0,13 g de ácido 7-amino-heptanoico, 0,14 g de EDC (hidrocloruro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodimida) y 0,08 g de DMAP (N,N-dimetil-4-aminopiridina) para hacerle reaccionar a temperatura ambiente durante 3 horas mientras se agitaba. Se llevó a cabo la reprecipitación de éste al utilizar una solución mezclada de metanol y 2-propanolol para recuperar el componente de caucho, y los disolventes se evaporaron, después de lo que se obtuvo un caucho natural S modificado con un grupo polar añadido.

Ejemplo de Producción 20

5 Se añadieron 1,5 g de Levenol WX (producido por Kao Corporation) como tensioactivo a 1.000 g de un látex preparado al añadir agua a una especie de clon GT-1 de látex de caucho natural obtenido al tratarlo con NH₃ al 0,4% en masa para obtener 15% en masa de DRC y la mezcla se dispersó agitándola suficientemente. A continuación, se añadieron a ésta 0,15 g de lipasa (Lipase M "Amano" 10, producida por Amano Enzyme Inc) y la mezcla se dispersó agitándola suficientemente y entonces se dejó reposar durante 15 horas.

El látex se sometió a separación por centrifugación a 7.500 rpm mediante un separador de látex (producido por Saito Separator Limited) para así obtener un látex condensado con una concentración de caucho seco de 60% en masa.

10 A éste se añadieron 0,5 g de 1,2-bencisotiazilina-3-ona y 5,0 g de un tensioactivo ("SS-4ON", producido por Kao Corporation) y se añadió ácido fórmico a éste mediante goteo para controlar el pH de 7,0 del mismo.

A éste se añadieron 0,13 g de ácido 7-aminoheptanoico, 0,14 g de EDC (hidrocloruro de 1-etil-3-(3-dimetilaminopropil)carbodiimida) y 0,08 g de DMAP (N,N-dimetil-4-aminopiridina) para hacerlas reaccionar a temperatura ambiente durante 3 horas mientras se agitaba, con lo que se obtuvo un látex de caucho natural modificado con un grupo polar añadido

15 A continuación, se añadió ácido fórmico al látex para controlar el pH a 4,7 de éste, con lo que este se coaguló. Esta materia sólida se trató cinco veces mediante una crepera y se convirtió en migas al pasarla por un triturador, y entonces se secó a 110°C durante 210 minutos mediante un secador de aire caliente para obtener un caucho natural T modificado.

Ejemplo de Producción 21

20 Se añadió ácido fórmico a 1.000 g de un látex preparado al añadir agua a una especie de clon GT-1 de látex de caucho natural obtenido al tratarlo con NH₃ al 0,4% en masa para controlar el pH del látex a 4,7, con lo que este se coaguló. Este sólido se trató cinco veces mediante una crepera y se convirtió en migas al pasarla por un triturador, y entonces se secó a 110°C durante 210 minutos mediante un secador de aire caliente para obtener un caucho natural U modificado.

25 Las etapas de la producción de los Ejemplos de Producción 1 al 20 se muestran en la siguiente Tabla 1, y los tipos de monómeros que contienen grupos polares y las cantidades de adición a los cauchos naturales A a S modificados obtenidos anteriormente se muestran en la siguiente Tabla 2.

Tabla 1

Ejemplos de producción 1 a 18

Látex

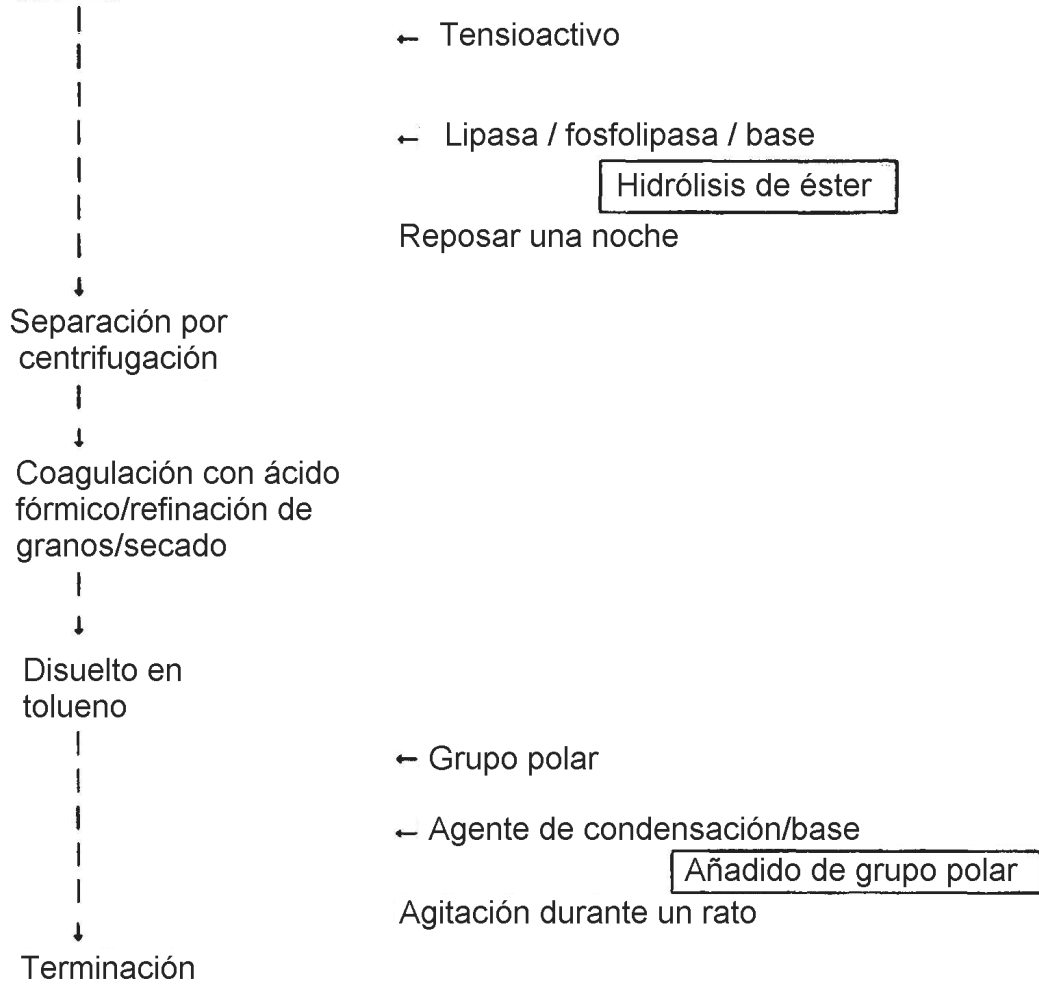


Tabla 1 (continuación de la página anterior)

Ejemplo de producción 19

Látex



← Tensioactivo

← Lipasa

Hidrólisis de éster

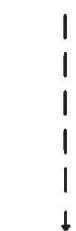
Reposar una noche

Separación por centrifugación



Adición por goteo

Disuelto en tolueno



← Grupo polar

← Agente de condensación/base

Añadido de un grupo polar

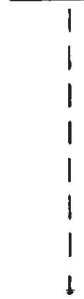
Agitar durante un rato

Terminación

Tabla 1 (continuación de la página anterior)

Ejemplo de producción 20

Látex



← Tensioactivo

← Lipasa

Hidrólisis de éster

Reposar una noche

Separación por centrifugación



← Grupo polar

← Agente de condensación/base

Añadido de un grupo polar

Agitar durante un rato

Coagulación con ácido fórmico/refinación de granos/secado

Terminación

Tabla 2

Ejemplo de Producción	Caucho Natural	Monómero que contiene un grupo polar	Cantidad de adición (g)
1	Caucho natural A modificado	Ácido 7-aminoheptanoico	0,13
2	Caucho natural B modificado	Ácido 7-aminoheptanoico	0,13
3	Caucho natural C modificado	β-alanina	0,08
4	Caucho natural D modificado	Ácido 7-etilamino-heptanoico	0,16
5	Caucho natural E modificado	Acido 7-cianoheptanoico	0,14
6	Caucho natural F modificado	Ácido 7-oxooctanoico	0,14
7	Caucho natural G modificado	Acido 4-tributilestañoibutanoico	0,34
8	Caucho natural H modificado	Ácido 4-trimetilsililbenzoico	0,17
9	Caucho natural I modificado	Ácido 5- (acetilcarbamoíl)pentanoico	0,17
10	Caucho natural J modificado	Ácido 6-hidrazinilhexanoico	0,13
11	Caucho natural K modificado	Ácido 5- (2-metil-diazenil)pentanoico	0,14
12	Caucho natural L modificado	Ácido 6-hidroxihexanoico	0,12
13	Caucho natural M modificado	Ácido pimélico	0,14
14	Caucho natural N modificado	Ácido isonicotínico	0,11

ES 2 459 920 T3

Ejemplo de Producción	Caucho Natural	Monómero que contiene un grupo polar	Cantidad de adición (g)
15	Caucho natural O modificado	Ácido 5-(trietoxisilil)pentanoico	0,24
16	Caucho natural P modificado	Cloruro de 7- aminoheptanoico	0,15
17	Caucho natural Q modificado	Ácido 7-aminoheptanoico	0,13
18	Caucho natural R modificado	Ácido 7-aminoheptanoico	0,13
19	Caucho natural S modificado	Ácido 7-aminoheptanoico	0,13
20	Caucho natural T modificado	Ácido 7-aminoheptanoico	0,13

Ejemplos 1 al 20 y Ejemplo Comparativo 1

Se añadieron los ingredientes de la composición a los cauchos naturales A a T modificados y al caucho natural U en una fórmula mostrada en una composición 1 de la Tabla 3, y las composiciones se mezclaron mediante un molino Plast para preparar las composiciones de caucho.

5 Ejemplos 21 a 40 y Ejemplo Comparativo 2

Se añadieron los ingredientes de la composición a los cauchos naturales A a T modificados y al caucho natural U en una fórmula mostrada en la composición 2 de la Tabla 3, y las composiciones se mezclaron mediante un molino Plast para preparar las composiciones de caucho.

10 La viscosidad Mooney, resistencia a la tracción (Tb), tan δ y una resistencia a la abrasión de las composiciones de caucho preparadas por las fórmulas mostradas de las composiciones 1 y 2 descritas anteriormente se midieron y evaluaron mediante los métodos a continuación. Los resultados de las composiciones de caucho según la composición 1 se muestran en la Tabla 4, y los resultados de las composiciones de caucho según la composición 2 se muestran en la Tabla 5.

(1) Viscosidad Mooney:

15 Se midió la viscosidad Mooney ML₁₊₄ a 130°C de la composición de caucho de acuerdo con JIS K6300-1994.

(2) Resistencia a la tracción:

Se llevó a cabo un ensayo de tracción de un caucho vulcanizado obtenido al vulcanizar la composición de caucho a 145°C durante 33 minutos según el ensayo JIS K6301-1995 para medir la resistencia a la tracción (Tb). Se muestra que cuando mayor es la resistencia a la tracción, mejor resistencia a la fractura.

20 (3) tan δ :

Se midió la pérdida de tangente (tan δ) de un caucho vulcanizado obtenido al vulcanizar la composición de caucho a 145°C durante 33 minutos a una temperatura de 50°C, una distorsión del 5% y una frecuencia de 15 Hz mediante un equipo de medición de la viscoelasticidad (producido por Rheometric Scientific, Inc.). Se muestra que cuando menor es tan δ mejor es una propiedad de pérdida baja de histéresis.

25 (4) Resistencia a la abrasión:

30 Se utilizó un caucho vulcanizado obtenido al vulcanizar la composición de caucho a 145°C durante 33 minutos para medir la magnitud de la abrasión a temperatura ambiente y la velocidad de deslizamiento de 60% mediante un equipo de ensayo de abrasión Lambourn y los valores se muestran mediante un índice respectivamente, en donde se estableció en 100 el número inverso de la magnitud de abrasión en el Ejemplo Comparativo 1 en la Tabla 4, y se estableció en 100 el número inverso de la magnitud de abrasión obtenida en el Ejemplo Comparativo 2 de la Tabla 5. Se muestra que cuando mayor es el valor del índice, menor es la cantidad de abrasión y mejor la resistencia a la abrasión.

Tabla 3

Composición	1	2
	phr	phr
Caucho natural modificado *1	100	100
Negro de humo No. 339	50	
Sílice*2		55

ES 2 459 920 T3

Composición	1	2
	phr	phr
Agente de acople de silano*3		5,5
Aceite aromático	5	10
Ácido esteárico	2	2
Antioxidante 6C*4	1	1
Óxido de Zinc	3	3
Acelerador de vulcanización DZ*5	0,8	
Acelerador de vulcanización DPG*6		1
Acelerador de vulcanización DM*7		1
Acelerador de vulcanización NS*8		1
Azufre	1	1.5

*1: Los tipos de cauchos naturales modificados o el caucho natural utilizado se muestran en las Tabla 4 y Tabla 5

*2: Nipsil AQ producido por Tosoh Silica Corporation

*3: Si69 producido por Degusta AG., tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo)

*4: N-(1.3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina

5 *5: N,N'-dicloroexil-2-benzotiazolilsulfenamida

*6: difenilguanidina

*7: disulfuro de dibenzotiacilo

*8: N-t-butil-2-benzotiazilsulfenamida

Tabla 4
Composición 1

10

	Ejemplo							
	1	2	3	4	5	6	7	8
Caucho natural modificado	A	B	C	D	E	F	G	H
Viscosidad Mooney ML ₁₊₄ (130°C)	64	63	64	71	65	71	70	67
Tb (MPa)	25,7	25,4	26,4	26,7	25,1	25,7	25,1	26,5
tan δ	0,170	0,159	0,158	0,163	0,160	0,162	0,164	0,155
Índice de resistencia a la abrasión	105	108	109	108	108	108	107	110

	Ejemplo							
	9	10	11	12	13	14	15	16
Caucho natural modificado	I	J	K	L	M	N	O	P
Viscosidad Mooney ML ₁₊₄ (130°C)	62	64	68	66	71	65	72	72
Tb (MPa)	26,0	25,7	25,9	25,9	26,2	26,6	26,9	26,3
tan δ	0,163	0,161	0,155	0,157	0,167	0,162	0,170	0,168
Índice de resistencia a la abrasión	108	108	110	109	107	108	103	106

	Ejemplo				Ejemplo Comparativo 1
	17	18	19	20	
Caucho natural modificado	Q	R	S	T	U
Viscosidad Mooney ML ₁₊₄ (130°C)	65	69	65	64	64
Tb (MPa)	26,5	26,3	25,7	25,1	25,1
tan δ	0,171	0,156	0,164	0,171	0,188
Índice de resistencia a la abrasión	105	109	107	101	100

Tabla 5
Composición 2

	Ejemplo							
	21	22	23	24	25	26	27	28
Caucho natural modificado	A	B	C	D	E	F	G	H
Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄ 130°C)	89	83	83	92	85	92	91	85
Tb (MPa)	25,4	24,8	25,9	26,2	24,6	25,2	24,7	25,9
tan δ	0,125	0,115	0,115	0,118	0,116	0,117	0,128	0,113
Índice de resistencia a la abrasión	110	116	116	115	116	115	103	116

	Ejemplo							
	29	30	31	32	33	34	35	36
Caucho natural modificado	I	J	K	L	M	N	O	P
Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄ 130°C)	83	84	86	85	93	86	90	94
Tb (MPa)	25,5	25,2	25,4	25,3	25,7	26,1	26,2	25,9
tan δ	0,118	0,116	0,113	0,114	0,120	0,117	0,112	0,121
Índice de resistencia a la abrasión	115	116	116	116	114	115	117	113

	Ejemplo				Ejemplo Comparativo 2
	37	38	39	40	
Caucho natural modificado	Q	R	S	T	U
Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄ 130°C)	89	88	87	75	94
Tb (MPa)	26,1	25,8	25,2	24,9	25,1
tan δ	0,122	0,114	0,118	0,124	0,135
Índice de resistencia a la abrasión	112	116	115	108	100

- 5 De la comparación de los Ejemplos 1 al 40 con los Ejemplos Comparativos 1 al 2 se puede determinar que las composiciones de caucho preparadas al utilizar cauchos naturales A a S modificados obtenidos al condensar y añadir los compuestos que contienen grupos polares a las moléculas de caucho natural, tienen un efecto considerable de mejora de una propiedad de pérdida baja de histéresis y de resistencia a la abrasión.

Aplicabilidad Industrial

- 10 Las composiciones de caucho preparadas al utilizar los cauchos naturales modificados de la presente invención son composiciones de caucho, que son excelentes en una propiedad de pérdida baja de histéresis y de resistencia a la abrasión, y se pueden utilizar apropiadamente para componentes de neumáticos, particularmente para bandas de rodadura.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un caucho natural modificado preparado al hidrolizar un fosfolípido de una molécula de caucho natural y añadir entonces a éste un compuesto que contiene un grupo polar para introducir el grupo polar en la molécula de caucho natural.
- 5 2.- Un caucho natural modificado preparado al hidrolizar un fosfolípido de una molécula de caucho natural y condensar entonces en éste un compuesto que contiene un grupo polar para introducir el grupo polar en la molécula de caucho natural.
- 3.- El caucho natural modificado tal como se describe en la reivindicación 2, en donde el compuesto que contiene un grupo polar es un compuesto que tiene un grupo que reacciona con un grupo hidroxilo.
- 10 4.- El caucho natural modificado tal como se describe en la reivindicación 3, en donde el grupo que reacciona con un grupo hidroxilo es un grupo carboxilo, un grupo aldehído, un grupo carbonilo, un grupo alcoxilo, un grupo hidroxilo o un grupo isocianato.
- 5.- El caucho natural modificado tal como se describe en la reivindicación 4, en donde el grupo que reacciona con un grupo hidroxilo es un grupo carboxilo.
- 15 6.- El caucho natural modificado tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 3 a 5, que se obtiene al hacer reaccionar el compuesto que contiene el grupo polar con un grupo hidroxilo contenido en el caucho natural de fosfolípido hidrolizado.
- 7.- El caucho natural modificado tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde éste tiene un grupo polar en un extremo del caucho natural.
- 20 8.- El caucho natural modificado tal como se describe en la reivindicación 7, en donde éste tiene el grupo polar introducido en un extremo del caucho natural mediante un enlace éster.
- 9.- El caucho natural modificado tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 8, en donde el grupo polar del compuesto que contiene un grupo polar es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un grupo amino, un grupo imino, un grupo nitrilo, un grupo amonio, un grupo imido, un grupo amida, un grupo hidrazo, un grupo azo, un grupo diazo, un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo epoxi, un grupo oxicarbonilo, un grupo tiol, un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, un grupo heterocíclico que contiene oxígeno, un grupo que contiene estaño y un grupo alcoxisililo.
- 25 10.- El caucho natural modificado tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a la 9, en donde una cantidad de adición del compuesto que contiene un grupo polar es 0,0005 a 0,20% en masa basado en el componente de caucho natural en el látex de caucho natural.
- 30 11.- Un proceso de producción de un caucho natural modificado, que comprende:
añadir una enzima degradante del fosfolípido o un álcali a un látex de caucho natural para hidrolizar un fosfolípido de una molécula de caucho natural y
entonces condensar y añadir a éste un compuesto que contiene un grupo polar para introducir el grupo polar en la molécula de caucho natural.
- 35 12.- El proceso de producción de un caucho natural modificado tal como se describe en la reivindicación 11, en donde la enzima degradante del fosfolípido es lipasa y/o fosfolipasa.
- 13.- El proceso de producción de un caucho natural modificado tal como se describe en la reivindicación 12, en donde una cantidad de adición de la lipasa y/o fosfolipasa es de 0,005 a 10 partes en masa basada en 100 partes en masa de un componente sólido en el látex de caucho natural.
- 40 14.- El proceso de producción de un caucho natural modificado tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 13, en donde el tratamiento enzimático se lleva a cabo a una temperatura de 70°C o inferior.
- 15.- El proceso de producción de un caucho natural modificado tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 11 a 14, en donde adicionalmente al tratamiento enzimático se lleva a cabo el tratamiento con un tensioactivo.
- 45 16.- El proceso de producción de un caucho natural modificado tal como se describe en la reivindicación 11, en donde después de hidrolizar el fosfolípido de la molécula de caucho natural, se lleva a cabo la reacción de condensación del compuesto que contiene un grupo polar con un agente de condensación.
- 50 17.- El proceso de producción de un caucho natural modificado tal como se describe en la reivindicación 16, en donde el agente de condensación es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en agentes de

condensación basados en carbodimida, agentes de condensación basados en triazina, agentes de condensación basados en fosfonio, agentes de condensación basados en benzotriazol, agentes de condensación basado en imidazol y ácidos carboxílicos halogenados que contienen un grupo polar.

5 18.- Una composición de caucho preparada al utilizar el caucho natural modificado tal como se describe en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10.

19.- Un neumático caracterizado por que utiliza la composición de caucho tal como se describe en la reivindicación 18 para cualquiera de los componentes del neumático.