

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 597 039**

51 Int. Cl.:

<b>C08L 7/00</b>	(2006.01)
<b>B60C 1/00</b>	(2006.01)
<b>C08F 136/22</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/04</b>	(2006.01)
<b>C08L 47/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 9/06</b>	(2006.01)
<b>C08L 21/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **21.09.2012 PCT/JP2012/074169**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **04.04.2013 WO13047348**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2012 E 12835338 (0)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016 EP 2762524**

54 Título: **Composición de caucho y neumático**

30 Prioridad:

**30.09.2011 JP 2011218122**

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

**13.01.2017**

73 Titular/es:

**KURARAY CO., LTD. (50.0%)  
1621, Sakazu  
Kurashiki-shi, Okayama 710-0801, JP y  
AMYRIS, INC. (50.0%)**

72 Inventor/es:

**KUWAHARA, SHIGENAO;  
HIRATA, KEI y  
KODA, DAISUKE**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 597 039 T3**

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

## DESCRIPCIÓN

Composición de caucho y neumático

### Campo de la técnica

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho que contiene un componente de caucho y polifarneseno, y un neumático que usa la composición de caucho.

### Antecedentes de la técnica

10 Se requiere que los neumáticos tengan no sólo una buena estabilidad direccional sobre una superficie de carretera seca (comportamiento de agarre en seco) y una buena estabilidad direccional sobre una superficie de carretera mojada (comportamiento de agarre en húmedo), sino también un comportamiento a baja temperatura, tal como estabilidad direccional en condiciones de baja temperatura o sobre una superficie de carretera cubierta de nieve (comportamiento de agarre sobre hielo), es decir, se requiere que los neumáticos tengan una estabilidad de marcha con un nivel alto en amplias condiciones ambientales.

15 En general, con el fin de mejorar un comportamiento de agarre sobre hielo de una composición de caucho para neumáticos, es eficaz aumentar el área de contacto entre la composición de caucho y el hielo-nieve. Por esta razón, se requiere que la composición de caucho muestre una excelente flexibilidad en condiciones de baja temperatura. Con el fin de impartir una buena flexibilidad a la composición de caucho, se conoce convencionalmente el método de reducir la cantidad de negro de carbón formulado en la composición de caucho o el método de ajustar el tamaño medio de las partícula del negro de carbón formulado en el intervalo de desde aproximadamente 100 a aproximadamente 200 nm. En estos métodos convencionales, las composiciones de caucho se pueden mejorar en su comportamiento de agarre sobre hielo al impartir flexibilidad a las mismas, es decir, mediante la reducción del módulo elástico de las mismas en condiciones de baja temperatura. Sin embargo, por otra parte, estos métodos tienden a sufrir de un problema tal que las composiciones de caucho se deterioran en su comportamiento de agarre en seco debido a la histéresis o a la reducción del módulo elástico en un intervalo de temperaturas habituales.

20 Por otra parte, con el fin de mejorar el comportamiento de agarre en seco, se conocen el método de usar un caucho con una alta temperatura de transición vítrea (Tg), por ejemplo, un caucho de estireno-butadieno en las composiciones de caucho, o el método de formular una gran cantidad de negro de carbón con un tamaño medio de las partículas de desde aproximadamente 5 a aproximadamente 100 nm en las composiciones de caucho. Sin embargo, estos métodos, tienden a sufrir del problema que las composiciones de caucho se deterioran en su capacidad de procesamiento durante la producción debido al aumento de viscosidad de las mismas, así como en su flexibilidad en condiciones de baja temperatura, es decir, las composiciones de caucho se deterioran en su comportamiento de agarre sobre hielo debido al aumento en el módulo de elasticidad de las mismas.

25 Así, la capacidad de procesamiento durante la producción y el comportamiento de agarre sobre hielo de las composiciones de caucho para neumáticos tienen una relación contradictoria con el comportamiento de agarre en seco de las mismas, y por lo tanto se considera que las composiciones de caucho apenas mejoran en ambas propiedades de una manera bien equilibrada.

30 En el Documento de Patente 1, relativo a una composición de caucho que se puede mejorar en estas propiedades de una manera bien equilibrada, se describe la composición de caucho para bandas de rodadura de neumáticos que se formula con un polímero líquido tal como polibutadieno líquido.

35 Mientras tanto, los Documentos de Patente 2 y 3 describen el polímero obtenido mediante la polimerización del  $\beta$ -farneseno, pero carecen de un estudio adecuado sobre las aplicaciones prácticas del mismo.

### Listado de citas

#### Bibliografía de Documentos de Patente

Documento de Patente 1: JP 07-053784A

Documento de Patente 2: WO 2010/027463A

45 Documento de Patente 3: WO 2010/027464A

### Resumen de la invención

#### Problema técnico

50 La composición de caucho para bandas de rodadura como la descrita en el Documento de Patente 1 se mejora en su comportamiento de agarre sobre hielo y en su comportamiento de agarre en seco de una manera bien equilibrada. Sin embargo, la mejora es todavía insuficiente, y por lo tanto existe todavía una fuerte demanda para composiciones de caucho que sean aún mejores en estas propiedades.

La presente invención se ha realizado a la vista de los anteriores problemas convencionales. Un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de caucho que sea capaz de satisfacer la totalidad de una capacidad de procesamiento durante la producción, un comportamiento de agarre sobre hielo y un comportamiento de agarre en seco a un nivel alto, y un neumático obtenido usando la composición de caucho.

5 Solución al problema

Como resultado de intensivas y extensivas investigaciones, los presentes inventores han encontrado que cuando se usa un polímero de dieno conjugado con una estructura específica, se puede mejorar la composición de caucho resultante en la totalidad de una capacidad de procesamiento durante la producción, un comportamiento de agarre sobre hielo y un comportamiento de agarre en seco. La presente invención se ha logrado sobre la base del hallazgo anterior.

Es decir, la presente invención se refiere a los siguientes aspectos.

[1] Una composición de caucho que incluye (A) al menos un componente de caucho seleccionado del grupo que consiste en un caucho sintético y un caucho natural; (B) un polímero de farneseno con un peso molecular promedio en peso de no menos de 2.000 y menos de 25.000; y (C) negro de carbón, y

15 [2] Un neumático que incluye al menos parcialmente la composición de caucho anterior.

Efectos ventajosos de la invención

Según la presente invención, se proporciona una composición de caucho que es capaz de satisfacer la totalidad de una capacidad de procesamiento durante la producción, un comportamiento de agarre sobre hielo y un comportamiento de agarre en seco a un nivel alto, y un neumático obtenido usando la composición de caucho.

20 **Descripción de las realizaciones**

[Composición de caucho]

La composición de caucho de la presente invención incluye (A) al menos un componente de caucho seleccionado del grupo que consiste en un caucho sintético y un caucho natural; (B) un polímero de farneseno con un peso molecular promedio en peso de no menos de 2.000 y menos de 25.000; y (C) negro de carbón.

25 <Componente de Caucho (A)>

(1) Caucho sintético

Ejemplos del caucho sintético usados en la presente invención incluyen un caucho de estireno-butadieno (en adelante denominado ocasionalmente simplemente como "SBR", por sus siglas en inglés), un caucho de isopreno, un caucho de butadieno, un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un caucho de etileno propileno dieno, un caucho de copolímero de butadieno y acrilonitrilo, y un caucho de cloropreno. Entre estos cauchos sintéticos se prefieren un SBR, un caucho de isopreno y un caucho de butadieno. Estos cauchos sintéticos se pueden usar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

(SBR (A-1))

Como SBR (A-1), se pueden usar los generalmente usados en las aplicaciones de neumáticos. Más específicamente, el SBR (A-1) tiene preferiblemente un contenido de estireno de desde 0,1 al 70 % en masa y más preferiblemente del 5 al 50 % en masa.

Además, el SBR (A-1) tiene preferiblemente un contenido de vinilo de desde 0,1 al 60 % en masa y más preferiblemente del 0,1 al 55 % en masa.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del SBR (A-1) es preferiblemente de 100.000 a 2.500.000, más preferiblemente de 150.000 a 2.000.000 y aún más preferiblemente de 200.000 a 1.500.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del SBR (A-1) está comprendido dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante se puede mejorar en su capacidad de procesamiento y su resistencia mecánica.

Mientras tanto, en la presente memoria descriptiva, el peso molecular promedio en peso es el valor medido por el método descrito a continuación en los Ejemplos.

45 La temperatura de transición vítrea (Tg) del SBR usado en la presente invención, medida por análisis térmico diferencial, es preferiblemente de -95°C a 0°C, y más preferiblemente de -95°C a -5°C. Cuando la Tg del SBR se ajusta al intervalo especificado anteriormente, es posible suprimir el aumento de la viscosidad del SBR y mejorar la propiedad de manipulación del mismo.

<< Método para producir SBR (A-1) >>

El SBR (A-1) que se puede usar en la presente invención se puede producir mediante la copolimerización de estireno y butadieno. El método de producción del SBR no está particularmente limitado, y el SBR se puede producir por cualquiera de un método de polimerización en emulsión, un método de polimerización en disolución, un método de polimerización en fase de vapor y un método de polimerización en masa. Entre estos métodos de polimerización, son especialmente preferidos un método de polimerización en emulsión y un método de polimerización en disolución.

(i) Caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (E-SBR)

El E-SBR (por sus siglas en inglés) se puede producir mediante un método de polimerización en emulsión ordinario. Por ejemplo, una cantidad predeterminada de un monómero de estireno y una cantidad predeterminada de un monómero de butadieno se emulsionan y dispersan en presencia del agente emulsionante y luego se someten a polimerización en emulsión usando un iniciador de polimerización por radicales.

Como agente emulsionante, en la presente invención se puede usar una sal de ácido graso de cadena larga con 10 o más átomos de carbono o una sal del ácido resínico. Ejemplos específicos del agente emulsionante incluyen sales de potasio y sales de sodio de ácidos grasos tales como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico.

Como dispersante para la anterior polimerización en emulsión, se puede usar generalmente agua. El dispersante también puede contener un disolvente orgánico soluble en agua tal como metanol y etanol a menos que el uso de tal disolvente orgánico proporcione alguna influencia adversa sobre la estabilidad de la polimerización.

Ejemplos del iniciador de la polimerización por radicales incluyen persulfatos tales como persulfato de amonio y persulfato de potasio, peróxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno.

Con el fin de ajustar adecuadamente el peso molecular del E-SBR obtenido, se puede usar un agente de transferencia de cadena. Ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen mercaptanos tales como mercaptano de t-dodecilo y mercaptano de n-dodecilo; y tetracloruro de carbono, ácido tioglicólico, diterpeno, terpinoleno,  $\gamma$ -terpineno y un dímero del  $\alpha$ -metil estireno.

La temperatura usada en la polimerización en emulsión se puede determinar apropiadamente según el tipo de iniciador de polimerización por radicales usado en la misma, y es generalmente preferiblemente de 0 a 100°C, y más preferiblemente de 0 a 60°C. El método de polimerización puede ser un método de polimerización en continuo o un método de polimerización por lotes. La reacción de polimerización se puede detener mediante la adición al sistema de reacción de un agente de terminación.

Ejemplos del agente de terminación incluyen compuestos de amina tales como isopropil hidroxilamina, dietil hidroxilamina e hidroxilamina; compuestos a base de quinona tales como hidroquinona y benzoquinona; y nitrito de sodio.

Después de terminar la reacción de polimerización, si es necesario, se puede añadir un antioxidante. Además, después de terminar la reacción de polimerización, si es necesario, se pueden eliminar los monómeros sin reaccionar del látex resultante. Después de eso, se agrega el polímero obtenido mediante la adición al mismo de una sal tal como cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de potasio como un coagulante y, si es necesario, mientras se ajusta un valor de pH del sistema de coagulación mediante la adición al mismo de un ácido tal como ácido nítrico y ácido sulfúrico, y luego se separa el disolvente dispersante de la disolución de reacción para recuperar el polímero como un granulado. El granulado así recuperado se lava con agua y se deshidrata, y luego se seca usando un secador de banda o similar para obtener del E-SBR. Mientras tanto, después de coagular el polímero, el látex se puede mezclar previamente con un aceite extensor en la forma de una dispersión emulsionada para recuperar el polímero en forma de un caucho extendido con aceite.

(ii) Caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución (S-SBR)

El S-SBR (por sus siglas en inglés) se puede producir mediante un método de polimerización en disolución ordinario. Por ejemplo, el estireno y el butadieno se polimerizan en un disolvente usando un metal activo aniónico polimerizable, si es necesario, en presencia de un compuesto polar.

Ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos tales como n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e iso-octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno. Estos disolventes se pueden usar generalmente en un intervalo tal que un monómero se disuelve en el mismo a una concentración del 1 al 50 % en masa.

Ejemplos del metal activo aniónico polimerizable incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio; metales alcalinotérreos tales como berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; y metales de tierras raras a base de lantánidos tales como lantano y neodimio. Entre estos metales activos, se prefieren los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos, y los más preferidos son los metales alcalinos. Los metales alcalinos se usan más preferiblemente en forma de un compuesto orgánico de metal alcalino.

Ejemplos específicos del compuesto orgánico de metal alcalino incluyen compuestos orgánicos de monolitio, tales como n-butilo de litio, sec-butilo de litio, t-butilo de litio, hexilo de litio, fenilo de litio y estilbena de litio; compuestos orgánicos polifuncionales de litio tales como dilitiometano, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dilitio-2-etil ciclohexano y 1,3,5-trilitiobenceno; y naftaleno de sodio y naftaleno de potasio. Entre estos compuestos orgánicos de metales alcalinos, se prefieren los compuestos orgánicos de litio, y los más preferidos son los compuestos orgánicos de monolitio. La cantidad de compuesto orgánico de metal alcalino usado se puede determinar apropiadamente según el peso molecular requerido del S-SBR.

El compuesto orgánico de metal alcalino se puede usar en la forma de una amida orgánica de metal alcalino permitiendo que una amina secundaria tal como dibutil amina, dihexil amina y dibencil amina reaccione con el mismo.

El compuesto polar usado en la polimerización en disolución no está particularmente limitado siempre que el compuesto no cause la desactivación de la reacción y se pueda usar normalmente para el control de la microestructura de los restos del butadieno y para el control de la distribución del estireno en una cadena de copolímero del mismo. Ejemplos del compuesto polar incluyen compuestos de éter tales como éter de dibutilo, tetrahidrofurano y éter dietílico de etilenglicol; aminas terciarias tales como tetrametil etilendiamina y trimetilamina; y alcóxidos de metal alcalino y compuestos de fosfina.

La temperatura usada en la anterior reacción de polimerización es generalmente de -80 a 150°C, preferiblemente de 0 a 100°C, y más preferiblemente de 30 a 90°C. El método de polimerización puede ser un método por lotes o un método en continuo. También, con el fin de mejorar una capacidad de copolimerización al azar entre el estireno y el butadieno, el estireno y el butadieno se suministran preferiblemente a una disolución de reacción de una manera continua o intermitente de tal manera que la relación de composición entre el estireno y el butadieno en el sistema de polimerización se encuentra dentro de un intervalo específico.

La reacción de polimerización se puede detener mediante la adición de un alcohol tal como metanol e isopropanol como un agente de terminación al sistema de reacción. Además, antes de añadir el agente de terminación, se puede añadir un agente de acoplamiento tal como tetracloruro de estaño, tetraclorosilano, tetrametoxisilano, tetraglicidil-1,3-bisaminometil ciclohexano y 2,4-diisocianato de tolieno, que sea capaz de reaccionar con un extremo activo de la cadena del polímero, y un agente de modificación de extremo de cadena, tal como 4,4'-bis(dietilamino) benzofenona y N-vinil pirrolidona. La disolución de la reacción de polimerización obtenida después de la terminación de la reacción de polimerización se puede someter directamente a secado o separación por arrastre de vapor para eliminar el disolvente de la misma, recuperando de ese modo el S-SBR, según se desee. Mientras tanto, antes de eliminar el disolvente, la disolución de la reacción de polimerización se puede mezclar previamente con un aceite extendedor para recuperar el S-SBR en la forma de un caucho extendido con aceite.

[Caucho de estireno-butadieno modificado (SBR Modificado)]

En la presente invención, también se puede usar un SBR modificado producido mediante la introducción de un grupo funcional en el SBR. Ejemplos del grupo funcional para ser introducidos incluyen un grupo amino, un grupo alcoxisililo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi y un grupo carboxilo.

En el SBR modificado, el sitio del polímero en el que se introduce el grupo funcional puede ser un extremo de cadena o una cadena lateral del polímero.

(Caucho de isopreno (A-2))

El caucho de isopreno puede ser un caucho de isopreno disponible comercialmente que se puede obtener mediante polimerización usando un catalizador a base de Ziegler tal como los catalizadores a base de trialquilo de aluminio - tetrahaluro de titanio, catalizadores a base de cobalto - cloruro de dietilo de aluminio, catalizadores a base de níquel - trifluoruro de boro - trialquilo de aluminio y catalizadores a base de níquel - cloruro de dietilo de aluminio; un catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos tales como catalizadores a base de ácido Lewis - sal de neodimio de ácido orgánico - trietilo de aluminio; y un compuesto orgánico de metal alcalino tal como el usado de manera similar para la producción del S-SBR. Entre estos cauchos de isopreno, se prefieren los cauchos de isopreno obtenidos mediante polimerización usando el catalizador a base de Ziegler debido a un alto contenido del isómero cis en los mismos. Además, también se pueden usar aquellos cauchos de isopreno con un ultra alto contenido de isómero cis que se producen usando el catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos.

El caucho de isopreno tiene un contenido de vinilo del 50 % en masa o menos, preferiblemente 40 % en masa o menos, y más preferiblemente 30 % en masa o menos. Cuando el contenido de vinilo del caucho de isopreno es más del 50 % en masa, la composición de caucho resultante tiende a deteriorarse en su comportamiento de resistencia a la rodadura. El límite inferior del contenido de vinilo del caucho de isopreno no está particularmente limitado. La temperatura de transición vítrea del caucho de isopreno puede variar dependiendo del contenido de vinilo del mismo, y es preferiblemente -20°C o menos y más preferiblemente -30°C o menos.

El peso molecular promedio en peso del caucho de isopreno es preferiblemente de 90.000 a 2.000.000 y más preferiblemente de 150.000 a 1.500.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del caucho de isopreno está

comprendido dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante puede exhibir una buena capacidad de procesamiento y una buena resistencia mecánica.

5 El caucho de isopreno puede tener parcialmente una estructura ramificada o puede contener parcialmente un grupo funcional polar usando un agente modificador de tipo polifuncional, por ejemplo, un agente modificador tal como tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio, un alcoxilano que contiene un grupo epoxi en una molécula del mismo, y un alcoxilano que contiene un grupo amino.

(Caucho de butadieno (A-3))

10 El caucho de butadieno puede ser un caucho de butadieno disponible comercialmente que se puede obtener mediante polimerización usando un catalizador a base de Ziegler tales como los catalizadores a base de trietilaluminio de aluminio - tetrahaluro de titanio, catalizadores a base de cobalto - cloruro de dietilo de aluminio, catalizadores a base de níquel - trifluoruro de boro - trietilaluminio y catalizadores a base de níquel - cloruro dietilo de aluminio; un catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos tales como catalizadores a base de ácido de Lewis - sal de neodimio de ácido orgánico - trietilaluminio; y un compuesto orgánico de metal alcalino como el usado de manera similar para la producción del S-SBR. Entre estos cauchos de butadieno, se prefieren los cauchos de butadieno obtenidos mediante polimerización usando el catalizador a base de Ziegler debido a un alto contenido de isómero cis de los mismos. Además, también se pueden usar aquellos cauchos de butadieno con un ultra alto contenido de isómero cis que se producen usando el catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos.

20 El caucho de butadieno tiene un contenido de vinilo del 50 % en masa o menos, preferiblemente 40 % en masa o menos, y más preferiblemente 30 % en masa o menos. Cuando el contenido de vinilo del caucho de butadieno es de más del 50 % en masa, la composición de caucho resultante tiende a deteriorarse en su comportamiento de resistencia a la rodadura. El límite inferior del contenido de vinilo del caucho de butadieno no está particularmente limitado. La temperatura de transición vítrea del caucho de butadieno puede variar dependiendo del contenido de vinilo del mismo, y es preferiblemente -40°C o menos, y más preferiblemente -50°C o menos.

25 El peso molecular promedio en peso del caucho de butadieno es preferiblemente de 90.000 a 2.000.000 y más preferiblemente de 150.000 a 1.500.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del caucho de butadieno está comprendido dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante puede exhibir una buena capacidad de procesamiento y una buena resistencia mecánica.

30 El caucho de butadieno puede tener parcialmente una estructura ramificada o puede contener parcialmente un grupo funcional polar usando un agente modificador de tipo polifuncional, por ejemplo, un agente modificador tal como tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio, un alcoxilano que contiene un grupo epoxi en una molécula del mismo, y un alcoxilano que contiene un grupo amino.

35 Como componente de caucho diferente al SBR, al caucho isopreno y al caucho de butadieno, se pueden usar uno o más cauchos seleccionados del grupo que consiste en un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un caucho de etileno-propileno, un caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo y un caucho de cloropreno. El método de producción de estos cauchos no está particularmente limitado, y en la presente invención también se pueden usar cualesquiera cauchos adecuados disponibles comercialmente.

40 En la presente invención, cuando se usa al menos uno de SBR, caucho de isopreno, caucho de butadieno, otro caucho sintético y caucho natural en combinación con el polímero (B) de farneseno mencionado a continuación, es posible mejorar la capacidad de procesamiento de la composición del caucho resultante, la capacidad de dispersión del negro de carbón en la misma y el comportamiento de la resistencia a la rodadura de la misma.

45 Cuando se usa una mezcla de dos o más tipos de cauchos sintéticos, la combinación de los cauchos sintéticos se puede seleccionar opcionalmente a menos que los efectos de la presente invención se influyan de manera adversa. Además, varias propiedades de la composición del caucho resultante, tales como el comportamiento de la resistencia a la rodadura y la resistencia al desgaste se pueden controlar adecuadamente mediante la selección de una combinación adecuada de los cauchos sintéticos.

(2) Caucho natural

50 Ejemplos del caucho natural incluyen TSR tales como SMR, SIR y STR (por sus siglas en inglés); cauchos naturales usados habitualmente en la industria del neumático, tales como RSS (por sus siglas en inglés); cauchos naturales de alta pureza; y cauchos naturales modificados, tales como cauchos naturales epoxidados, cauchos naturales hidroxilados, cauchos naturales hidrogenados y cauchos naturales injertados. Entre estos cauchos naturales, se prefieren SMR20, STR20 y RSS#3 desde los puntos de vista de una menor variación en la calidad y una buena disponibilidad. Estos cauchos naturales se pueden usar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

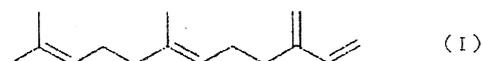
55 El componente de caucho (A) incluye al menos un caucho seleccionado del grupo que consiste en un caucho sintético y un caucho natural. Cuando se usan el caucho sintético y el caucho natural, se puede determinar opcionalmente la relación de composición entre el caucho sintético y el caucho natural.

<Polímero (B) de farneseno>

La composición de caucho de la presente invención contiene un polímero (B) de farneseno con un peso molecular promedio en peso de no menos de 2.000 y menos de 25.000 (en lo sucesivo simplemente como "polímero (B)").

5 El polímero de farneseno usado en la presente invención puede ser un polímero de  $\alpha$ -farneseno o un polímero de  $\beta$ -farneseno representado por la siguiente fórmula (I). Desde el punto de vista de la facilidad de producción del polímero, se prefiere el polímero de  $\beta$ -farneseno.

10 Mientras tanto, en la presente memoria descriptiva, el polímero (B) de farneseno significa un polímero que contiene una unidad constitucional derivada del farneseno en una cantidad de preferiblemente el 90 % en masa o más, más preferiblemente 95 % en masa o más, aún más preferiblemente 98 % en masa o más, adicionalmente aún más preferiblemente 99 % en masa o más, y lo más preferiblemente 100 % en masa. El polímero de farneseno también puede contener una unidad constitucional derivada de otros monómeros tales como butadieno e isopreno.



15 Cuando el peso molecular promedio en peso del polímero (B) es menor de 2.000, el neumático resultante tiende a deteriorarse en su resistencia mecánica, y el polímero (B) tiende a segregarse de la composición de caucho, dando lugar a una pobre estabilidad de la calidad de la composición de caucho. Por otro lado, cuando el peso molecular promedio en peso del polímero (B) es 25.000 o más, la composición de caucho resultante tiende a deteriorarse en su comportamiento de agarre en seco.

20 Por ejemplo, el peso molecular promedio en peso del polímero (B) es preferiblemente 2.100 o más, más preferiblemente 2.500 o más y aún más preferiblemente 3.000 o más, y también es preferiblemente 20.000 o menos, más preferiblemente 18.000 o menos y aún más preferiblemente 15.000 o menos.

Más específicamente, el peso molecular promedio en peso del polímero (B) es preferiblemente de 2.000 a 20.000 y más preferiblemente de 2.000 a 15.000. Mientras tanto, el peso molecular promedio en peso del polímero (B) como se usa en la presente memoria es el valor medido por el método descrito a continuación en los Ejemplos.

25 La viscosidad en estado fundido (medida a 38°C) del polímero (B) es preferiblemente de 0,1 a 3,5 Pa·s, más preferiblemente de 0,1 a 2 Pa·s y aún más preferiblemente de 0,1 a 1,5 Pa·s. Cuando la viscosidad en estado fundido del polímero está comprendida dentro del intervalo especificado anteriormente, el neumático obtenido usando la composición de caucho de la presente invención se puede mejorar en su comportamiento de agarre sobre hielo y en su comportamiento de agarre en seco, y además la composición de caucho resultante se puede amasar fácilmente y se puede mejorar en su capacidad de procesamiento. Mientras tanto, en la presente memoria descriptiva, la viscosidad en estado fundido del polímero (B) es el valor medido por el método descrito a continuación en los Ejemplos.

30 La distribución del peso molecular (Mw/Mn) del polímero (B) es preferiblemente de 1,0 a 2,0, más preferiblemente de 1,0 a 1,5 y aún más preferiblemente de 1,0 a 1,3. Cuando la distribución del peso molecular (Mw/Mn) del polímero (B) está comprendida dentro del intervalo especificado anteriormente, el polímero resultante puede presentar adecuadamente una menor variación en la viscosidad del mismo.

35 En la presente invención, el polímero (B) se formula preferiblemente en una cantidad de desde 0,1 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 30 partes en masa, aún más preferiblemente de 1 a 20 partes en masa y adicionalmente más preferiblemente de 3 a 15 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad del polímero (B) formulado está comprendida dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante se puede mejorar en su comportamiento de agarre sobre hielo y en su comportamiento de agarre en seco.

40 El polímero (B) se puede producir por los métodos descritos en los Documentos de Patente de Números WO 2010/027463A y WO 2010/027464A o similares. Entre estos métodos, se prefieren un método de polimerización en emulsión y un método de polimerización en disolución, y uno más preferido es un método de polimerización en disolución.

(Método de polimerización en emulsión)

45 El método de polimerización en emulsión para producir el polímero (B) puede ser cualquier método adecuado conocido convencionalmente. Por ejemplo, se emulsiona una cantidad predeterminada de un monómero de farneseno y se dispersa en presencia de un agente emulsionante, y luego la emulsión resultante se somete a polimerización en emulsión usando un iniciador de polimerización por radicales.

Como el agente emulsionante, se puede usar, por ejemplo, una sal de ácido graso de cadena larga con 10 o más átomos de carbono o una sal de ácido resínico. Ejemplos específicos del agente emulsionante incluyen sales de

potasio y sales de sodio de ácidos grasos tales como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico.

5 Como el dispersante para la polimerización en emulsión, se puede usar generalmente agua, y el dispersante también puede contener un disolvente orgánico soluble en agua tal como metanol y etanol a menos que el uso de tal disolvente orgánico proporcione alguna influencia adversa sobre la estabilidad de la polimerización.

Ejemplos del iniciador de la polimerización por radicales incluyen persulfatos tales como persulfato de amonio y persulfato de potasio; y peróxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno.

10 Con el fin de ajustar el peso molecular del polímero resultante (B), se puede usar un agente de transferencia de cadena. Ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen mercaptanos tales como mercaptano de t-dodecilo y mercaptano de n-dodecilo; y tetracloruro de carbono, ácido tioglicólico, diterpeno, terpinoleno,  $\gamma$ -terpineno y un dímero del  $\alpha$ -metil estireno.

15 La temperatura usada en la polimerización en emulsión se puede determinar apropiadamente según el tipo de iniciador de polimerización por radicales usado en la misma, y es generalmente preferiblemente de 0 a 100°C, y más preferiblemente de 0 a 60°C. El método de polimerización puede ser un método de polimerización en continuo o un método de polimerización por lotes. La reacción de polimerización se puede detener mediante la adición al sistema de reacción de un agente de terminación.

Ejemplos del agente de terminación incluyen compuestos de amina tales como isopropil hidroxilamina, dietil hidroxilamina e hidroxilamina; compuestos a base de quinona tales como hidroquinona y benzoquinona; y nitrito de sodio.

20 Después de terminar la reacción de polimerización, si es necesario, se puede añadir un antioxidante. Además, después de terminar la reacción de polimerización, si es necesario, se pueden eliminar los monómeros sin reaccionar del látex resultante. Después de eso, el polímero resultante (B) se coagula mediante la adición al mismo de una sal tal como cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de potasio como coagulante y, si es necesario, mientras se ajusta el valor del pH del sistema de coagulación mediante la adición al mismo de un ácido tal como  
25 ácido nítrico y ácido sulfúrico, y luego se separa el disolvente dispersante de la disolución de reacción para recuperar el polímero (B). El polímero así recuperado se lava con agua y se deshidrata y luego se seca para obtener el polímero (B). Mientras tanto, después de coagular el polímero, si es necesario, se puede mezclar previamente el látex con un aceite extensor en la forma de una dispersión emulsionada para recuperar el polímero (B) en la forma de un caucho extendido con aceite.

30 (Método de polimerización en disolución)

El método de polimerización en disolución para producir el polímero (B) puede ser cualquier método adecuado y conocido convencionalmente. Por ejemplo, se puede polimerizar un monómero de  $\beta$ -farneseno en un disolvente usando un catalizador a base de Ziegler, un catalizador a base de metaloceno o un metal activo aniónico polimerizable, si es necesario, en presencia de un compuesto polar.

35 Ejemplos del disolvente usado en la polimerización en disolución incluyen hidrocarburos alifáticos tales como n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e iso-octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metil ciclopentano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

40 Ejemplos del metal activo aniónico polimerizable incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio; metales alcalinotérreos tales como berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; y metales de tierras raras a base de lantánidos tales como lantano y neodimio. Entre estos metales activos, se prefieren los metales alcalinos y los metales alcalinotérreos, y los más preferidos son los metales alcalinos. Los metales alcalinos se usan más preferiblemente en la forma de un compuesto orgánico de metal alcalino.

45 Ejemplos específicos del compuesto orgánico de metal alcalino incluyen compuestos orgánicos de monolitio tales como metilo de litio, etilo de litio, n-butilo de litio, sec-butilo de litio, t-butilo de litio, hexilo de litio, fenilo de litio y estilbena de litio; compuestos orgánicos polifuncionales de litio tales como dilitiometano, dilitionaftaleno, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dilitio-2-etil ciclohexano y 1,3,5-trilitiobenceno; y naftaleno de sodio y naftaleno de potasio. Entre estos compuestos orgánicos de metales alcalinos, se prefieren los compuestos orgánicos de litio, y los más preferidos son los compuestos orgánicos de monolitio. La cantidad de compuesto orgánico de metal alcalino usado se puede determinar apropiadamente según el peso molecular necesario del polímero de farneseno, y es  
50 preferiblemente de 0,01 a 3 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de farneseno.

El compuesto orgánico de metal alcalino se puede usar en la forma de una amida orgánica de metal alcalino, permitiendo que una amina secundaria tal como una dibutil amina, dihexil amina y dibencil amina reaccione con el mismo.

55 El compuesto polar se puede usar en la polimerización por aniones para controlar una microestructura de los restos de farneseno sin causar la desactivación de la reacción. Ejemplos del compuesto polar incluyen compuestos de éter

tales como éter de dibutilo, tetrahidrofurano y éter dietílico de etilenglicol; aminas terciarias tales como tetrametiletilendiamina y trimetilamina; y alcóxidos de metal alcalino y compuestos de fosfina.

La temperatura usada en la reacción de polimerización anterior es generalmente de -80 a 150°C, preferiblemente de 0 a 100°C, y más preferiblemente de 10 a 90°C. El método de polimerización puede ser un método por lotes o un método en continuo.

La reacción de polimerización se puede detener mediante la adición de un agente de terminación tal como metanol e isopropanol al sistema de reacción. La disolución de la reacción de polimerización resultante se puede verter en un disolvente pobre, tal como metanol para precipitar el polímero (B). Alternativamente, la disolución de la reacción de polimerización se puede lavar con agua, y luego se separa un sólido de la misma y se seca para aislar el polímero (B) de la misma.

<Negro de carbón (C)>

La composición de caucho de la presente invención contiene negro de carbón (C) además del componente de caucho (A) y del polímero (B) desde el punto de vista de mejorar el comportamiento de agarre sobre hielo y el comportamiento de agarre en seco del neumático obtenido usando la composición de caucho. El tamaño promedio de las partículas del negro de carbón (C) usado en la presente invención es preferiblemente de 5 a 100 nm, más preferiblemente de 5 a 70 nm y aún más preferiblemente de 5 a 60 nm. Cuando el tamaño medio de las partículas del negro de carbón (C) es 5 nm o más, la composición de caucho resultante se puede mejorar en su capacidad de dispersión, mientras que cuando el tamaño medio de las partículas del negro de carbón (C) es 100 nm o menos, la composición de caucho resultante puede exhibir suficiente resistencia mecánica y dureza.

Mientras tanto, el tamaño medio de las partículas del negro de carbón (C) se puede determinar mediante el cálculo de un valor medio de los diámetros de las partículas del negro de carbón medidos usando un microscopio electrónico de transmisión.

Ejemplos del negro de carbón (C) que se pueden usar en la presente invención incluyen los negros de carbono tales como negro de horno, negro de canal, negro térmico, negro de acetileno y negro Ketjen. Entre estos negros de carbono, desde los puntos de vista de una alta velocidad de curado y una resistencia mecánica mejorada de la composición de caucho, se prefiere el negro de horno.

Ejemplos del negro de horno disponible comercialmente como negro de carbón (C) con un tamaño medio de las partículas de 5 a 500 nm incluyen "DIABLACK" disponible en Mitsubishi Chemical Corp., y "SEAST" disponible de Tokai Carbon Co., Ltd. Ejemplos del negro de acetileno disponible comercialmente como negro de carbón (C) con un tamaño medio de las partículas de desde 5 a 500 nm incluyen "DENKABLACK" disponible de Denki Kagaku Kogyo K. K. Ejemplos del negro de Ketjen disponible comercialmente como negro de carbón (C) con un tamaño medio de las partículas de 5 a 500 nm incluye "ECP600JD" disponible de Lion Corp.

El negro de carbón (C) se puede someter a un tratamiento ácido con ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o un ácido mixto de los mismos o se puede someter a un tratamiento térmico en presencia de aire para un tratamiento de oxidación de la superficie del mismo, desde el punto de vista de mejorar la capacidad de humectación o la capacidad de dispersión del negro de carbón (C) en el componente de caucho (A) y en el polímero (B). Además, desde el punto de vista de la mejora de la resistencia mecánica de la composición de caucho de la presente invención, el negro de carbón se puede someter a un tratamiento térmico a una temperatura de desde 2.000 a 3.000°C en presencia de un catalizador de grafitización. Como el catalizador de grafitización, se puede usar adecuadamente boro, óxidos de boro (tales como, por ejemplo, B<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, B<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, B<sub>4</sub>O<sub>3</sub> y B<sub>4</sub>O<sub>5</sub>), oxoácidos de boro (tales como, por ejemplo, ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetrabórico) y sales de los mismos, carburos de boro (tales como, por ejemplo, B<sub>4</sub>C y B<sub>6</sub>C), nitruro de boro (tal como BN) y otros compuestos de boro.

El tamaño medio de las partículas del negro de carbón (C) se puede controlar por pulverización o métodos similares. Con el fin de pulverizar el negro de carbón (C), se puede usar un molino rotatorio de alta velocidad (tal como un molino de martillos, un molino de púas y un molino de jaula) o varios molinos de bolas (por ejemplo, tal como un molino de rodillos, un molino de vibración y un molino planetario), un molino de agitación (tal como un molino de bolas, una moledora, un molino de flujo de tubo y un molino anular) o similares.

En la composición de caucho de la presente invención, el negro de carbón (C) se formula preferiblemente en una cantidad de 0,1 partes en masa o más, más preferiblemente 5 partes en masa o más y aún más preferiblemente 20 partes en masa o más sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A) y también en una cantidad de 100 partes en masa o menos, más preferiblemente 90 partes en masa o menos y aún más preferiblemente 80 partes en masa o menos sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A). Más específicamente, la cantidad de negro de carbón (C) formulado en la composición de caucho sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A) es preferiblemente de 0,1 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 90 partes en masa y aún más preferiblemente de 20 a 80 partes en masa. Cuando la cantidad de negro de carbón (C) formulado en la composición de caucho está comprendida dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante puede satisfacer una buena resistencia mecánica,

dureza, capacidad de procesamiento y capacidad de dispersión del negro de carbón (C) en la misma, y el neumático obtenido a partir de la composición de caucho puede satisfacer un buen comportamiento de agarre sobre hielo y un buen comportamiento de agarre en seco.

<Material de carga>

5 En la presente invención, a los efectos de mejorar la resistencia mecánica de la composición de caucho, de mejorar diversas propiedades tales como la resistencia al calor y la resistencia a la intemperie de la misma, de mejorar el control de la dureza de la misma, y de mejorar adicionalmente la economía mediante la adición de un extensor a la misma, la composición de caucho también puede contener, si es necesario, un material de carga diferente al negro de carbón (C).

10 El material de carga se puede seleccionar apropiadamente según las aplicaciones de la composición de caucho obtenida. Por ejemplo, como material de carga, se puede usar uno o más materiales de carga seleccionados del grupo que consiste en materiales de carga orgánicos y sílice, arcilla, talco, mica, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, sulfato de bario, óxido de titanio, fibras de vidrio, materiales de carga fibrosos y esferas de vidrio. Entre estos materiales de carga, se prefiere la sílice. Ejemplos específicos de sílice incluyen sílice seca (ácido silícico anhidro) y sílice húmeda (ácido silícico anhidro). Entre estas sílices, desde el punto de vista de mejorar adicionalmente la resistencia mecánica de la composición de caucho resultante, se prefiere la sílice húmeda.

20 El material de carga anterior se formula preferiblemente en la composición de caucho en una cantidad de desde 0,1 a 120 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 90 partes en masa y aún más preferiblemente de 10 a 80 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad del material de carga formulado está comprendida dentro del intervalo especificado anteriormente, se puede mejorar adicionalmente la resistencia mecánica de la composición de caucho resultante.

25 La composición de caucho de la presente invención también puede contener, si es necesario, un agente de reblandecimiento para el propósito de mejorar adicionalmente la capacidad de procesamiento, la capacidad de flujo o similar de la composición de caucho resultante a menos que los efectos de la presente invención resulten influenciados de manera negativa. Ejemplos del agente de reblandecimiento incluyen un aceite de proceso, tal como un aceite de silicona, TDAE (por sus siglas en inglés, extractos aromáticos destilados y tratados), MES (por sus siglas en inglés, solvato de extracción suave), RAE (por sus siglas en inglés, extractos aromáticos residuales), un aceite de parafina, un aceite nafténico y un aceite de aroma; y un polímero líquido, tal como un polibutadieno de bajo peso molecular, un poliisopreno de bajo peso molecular, un copolímero de estireno-butadieno de bajo peso molecular y un copolímero de estireno-isopreno de bajo peso molecular. Mientras tanto, los copolímeros anteriores pueden estar en la forma de un copolímero de bloques o un copolímero al azar. El polímero líquido tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de 2.000 a 80.000 desde el punto de vista de una buena capacidad de procesamiento de la composición de caucho resultante.

35 El agente de reblandecimiento se formula preferiblemente en la composición de caucho en una cantidad de menos de 50 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A).

40 La composición de caucho de la presente invención también puede contener, si es necesario, uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en un antioxidante, un inhibidor de oxidación, un lubricante, un estabilizador de luz, un retardante de combustión, un coadyuvante de procesamiento, un colorante tal como pigmentos y materiales colorantes, un retardante de llama, un agente antiestático, un agente de mateado, un agente anti-bloqueo, un absorbente de ultravioleta, un agente de liberación, un agente espumante, un agente antimicrobiano, un agente fungicida, un perfume y un agente de acoplamiento, a los efectos de mejorar adicionalmente la resistencia a la intemperie, la resistencia al calor, la resistencia a la oxidación o similar de la composición de caucho resultante, a menos que los efectos de la presente invención se influyan de manera adversa.

45 Ejemplos del inhibidor de oxidación incluyen compuestos a base de fenol impedidos, compuestos a base de fósforo, compuestos a base de lactona y compuestos a base de hidroxilo.

50 Ejemplos del antioxidante incluyen compuestos a base de amina-cetona, compuestos a base de imidazol, compuestos a base de amina, compuestos a base de fenol, compuestos a base de azufre y compuestos a base de fósforo. Cuando se formula la sílice como material de carga, se prefiere que la sílice se añada junto con un agente de acoplamiento de silano.

55 Ejemplos del agente de acoplamiento de silano incluyen tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililetilo), tetrasulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), trisulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) y disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo). Entre estos agentes de acoplamiento de silano, se prefiere el tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) debido a la excelente capacidad de procesamiento de la composición de caucho resultante. Estos aditivos se pueden usar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. El aditivo anterior se formula preferiblemente en la composición de caucho en una cantidad de desde 0,1 a 15 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A).

5 La composición de caucho de la presente invención se usa preferiblemente en la forma de un producto reticulado producido mediante la reacción al usar un agente de reticulación. Ejemplos del agente de reticulación incluyen azufre y compuestos de azufre, oxígeno, peróxidos orgánicos, resinas de fenol y resinas amino, quinona y derivados de dioxima quinona, compuestos halogenados, compuestos de aldehído, compuestos de alcohol, compuestos epoxi, haluros metálicos y haluros metálicos orgánicos, y compuestos de silano. Entre estos agentes de reticulación, se prefieren el azufre y los compuestos de azufre. Estos agentes de reticulación se pueden usar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. El agente de reticulación se formula preferiblemente en la composición de caucho en una cantidad de desde 0,1 a 10 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A).

10 Cuando se usa azufre como el agente de reticulación, la reacción de reticulación se puede acelerar usando el azufre en combinación con un adyuvante de la vulcanización o un acelerador de la vulcanización.

Ejemplos del adyuvante de la vulcanización incluyen ácidos grasos tales como ácido esteárico y óxidos metálicos tales como óxido de zinc.

15 Ejemplos del acelerador de la vulcanización incluyen compuestos a base de guanidina, compuestos a base de amida-sulfeno, compuestos a base de tiazol, compuestos a base de tiuram, compuestos a base de tiourea, compuestos a base del ácido ditiocarbámico, compuestos a base de aldehído-amina, compuestos a base de aldehído-amoniaco, compuestos a base de imidazolina y compuestos a base de xantato. Estos adyuvantes de la vulcanización o aceleradores de la vulcanización se pueden usar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. El adyuvante de la vulcanización o el acelerador de la vulcanización se formula preferiblemente en la composición de caucho de la presente invención en una cantidad de desde 0,1 a 15 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A).

20 El método para producir la composición de caucho de la presente invención no está particularmente limitado, y se puede usar cualquier método adecuado en la presente invención, siempre y cuando los respectivos componentes se mezclen uniformemente entre sí. El método para mezclar uniformemente los respectivos componentes se puede llevar a cabo usando una amasadora de tipo cerrado de tipo tangencial o de tipo malla tal como una amasadora de hélice, un Brabender, un mezclador Banbury y un mezclador interno, una extrusora de tornillo único, una extrusora de tornillo doble, un rodillo de mezcla, un rodillo o similar, en un intervalo de temperaturas generalmente de 70 a 270°C.

[Neumático]

30 El neumático de la presente invención se produce usando la composición de caucho de la presente invención, y por lo tanto excelente en la totalidad de la capacidad de procesamiento durante la producción, el comportamiento de agarre sobre hielo y el comportamiento de agarre en seco.

### Ejemplos

35 La presente invención se describirá en más detalle a continuación haciendo referencia a los siguientes ejemplos. Se debe señalar, sin embargo, que los siguientes ejemplos son sólo ilustrativos y no pretenden limitar la invención a los mismos.

El peso molecular promedio en peso y la viscosidad en estado fundido del polímero (B), así como la viscosidad Mooney, el comportamiento de agarre en seco y el comportamiento de agarre sobre hielo de la composición de caucho se evaluaron mediante los siguientes métodos.

40 (1) Peso molecular promedio en peso

El peso molecular promedio en peso (Mw) y la distribución del peso molecular (Mw/Mn) de cada uno de caucho sintético, polímero (B) y poliisopreno se midieron por GPC (por sus siglas en inglés, cromatografía de permeación en gel) en términos de un peso molecular de poliestireno como sustancia patrón de referencia. Los aparatos y condiciones de medición son las siguientes.

- 45
- Aparato: Dispositivo GPC "GPC8020" disponible de Tosoh Corp.
  - Columna de separación: "TSKgelG4000HXL" disponible de Tosoh Corp.
  - Detector: "RI-8020", disponible de Tosoh Corp.
  - Eluyente: Tetrahidrofurano
  - Caudal del eluyente: 1,0 ml/min
- 50
- Concentración de la muestra: 5 mg/10 ml
  - Temperatura de la columna; 40°C

## (2) Viscosidad en estado fundido

La viscosidad en estado fundido del polímero (B) se midió a 38°C usando un viscosímetro Brookfield disponible de Brookfield Engineering Labs. Inc.

## (3) Viscosidad Mooney

5 Como índice de la capacidad de procesamiento de la composición de caucho, se midió la viscosidad Mooney (ML1 + 4) a 100°C según la norma JIS K6300 de la composición de caucho antes de ser curada. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que aparecen en la Tabla 2 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 2. Además, los valores de los respectivos Ejemplos y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 3 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3; los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparece en la Tabla 4 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 4; los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 5 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 5; los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 6 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 6; y los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 7 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 7. Mientras tanto, un valor de viscosidad Mooney más pequeño indica una mayor excelente capacidad de procesamiento.

## (4) Comportamiento de agarre en seco

La composición de caucho se moldeó por presión para preparar una lámina curada (espesor; 2 mm). La lámina preparada de este modo se cortó en una pieza de prueba con un tamaño de 40 mm de longitud x 7 mm de ancho x 2 mm de espesor. La pieza de prueba así obtenida se sometió a medición de  $\tan \delta$  como un índice del comportamiento de agarre en seco de la misma usando un aparato de medición de la viscoelasticidad dinámica disponible de GABO GmbH bajo las condiciones que incluyen una temperatura de medición de 25°C, una frecuencia de 10 Hz, una distorsión estática del 0,5 % y una distorsión dinámica del 0,1 %. Los valores de los respectivos Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos que aparecen en la Tabla 2 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 2. Además, los valores de los respectivos Ejemplos y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 3 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3; los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 4 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 4; los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparece en la Tabla 5 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 5; los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 6 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 6; y los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 7 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 7. Mientras tanto, un valor más grande indica un mejor comportamiento de agarre en seco de la composición de caucho.

## (5) Comportamiento de agarre sobre hielo

35 La pieza de prueba obtenida por el mismo método que en el punto anterior (4) se sometió a medición de  $E'$  usando un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica disponible de GABO GmbH bajo las condiciones que incluyen una temperatura de medición de -60°C y 25°C, una frecuencia de 10 Hz, una distorsión estática del 0,5 % y una distorsión dinámica del 0,1 % para determinar la relación de  $E'(-60^\circ\text{C})/E'(25^\circ\text{C})$  como un índice del comportamiento de agarre sobre hielo de la composición de caucho. Los valores de los respectivos Ejemplos y de los Ejemplos Comparativos que aparecen en la Tabla 2 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 2. Además, los valores de los respectivos Ejemplos y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 3 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3; los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 4 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 4; los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 5 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 5; los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 6 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 6; y los valores del Ejemplo y del Ejemplo Comparativo que aparecen en la Tabla 7 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 7. Mientras tanto, un valor más pequeño indica un mejor comportamiento de agarre sobre hielo de la composición de caucho.

## 50 Ejemplo de Producción 1: Producción de Polifarneseno (B-1)

Un recipiente de reacción a presión purgado previamente con nitrógeno y después secado, se cargó con 241 g de ciclohexano como disolvente y con 28,3 g de sec-butilo de litio (en la forma de una disolución de ciclohexano al 10,5 % en masa) como iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y luego se añadieron al mismo 342 g de  $\beta$ -farneseno y se polimerizó durante 1 h. La disolución de la reacción de polimerización resultante se trató con metanol y luego se lavó con agua. Después de separar el agua de la disolución de la reacción de polimerización así lavada, la disolución resultante se secó a 70°C durante 12 h, obteniéndose de este modo un polifarneseno (B-1). En la Tabla 1 se muestran varias propiedades del polifarneseno (B-1) así obtenido.

Ejemplo de Producción 2: Producción de Polifarneseno (B-2)

5 Un recipiente de reacción a presión purgado previamente con nitrógeno y después secado, se cargó con 120 g de hexano como disolvente y con 1,1 g de n-butilo de litio (en la forma de una disolución de hexano al 17 % en masa) como iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y luego se añadieron al mismo 210 g de β-farneseno y se polimerizó durante 1 h. La disolución de la reacción de polimerización resultante se trató con metanol y luego se lavó con agua. Después de separar el agua de la disolución de la reacción de polimerización así lavada, la disolución resultante se seco a 70°C durante 12 h, obteniéndose de este modo un polifarneseno (B-2). En la Tabla 1 se muestran varias propiedades del polifarneseno así obtenido (B-2).

Ejemplo de Producción 3: Producción de poliisopreno

10 Un recipiente de reacción a presión purgado previamente con nitrógeno y después secado se cargó con 206 g de n-hexano como disolvente y con 14,2 g de sec-butilo de litio (en la forma de una disolución de ciclohexano al 10,5 % en masa) como iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 70°C, y luego se añadieron al mismo 250 g de isopreno y se polimerizó durante 1 h. La disolución de la reacción de polimerización resultante se trató con metanol y luego se lavó con agua. Después de separar el agua de la disolución de la reacción de polimerización así lavada, la disolución resultante se secó a 70°C durante 12 h, obteniéndose de este modo poliisopreno. En la Tabla 1 se muestran varias propiedades del poliisopreno así obtenido.

El componente de caucho (A), el polímero (B) y el negro de carbón (C) usados en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos son los siguientes.

Caucho Natural (I):

20 SMR20 (caucho natural de Malasia)

Caucho Natural (II):

STR20 (caucho natural de Tailandia)

Caucho estireno-butadieno:

25 "JSR1500" disponible de JSR Corp.; peso molecular promedio en peso: 450.000; contenido de estireno: 23,5 % en peso (producido por el método de polimerización en emulsión)

Caucho de butadieno:

"BR-01", disponible en JSR Corp.

Polímero (B):

Polifarnesenos (B-1) y (B-2) producidos anteriormente en los Ejemplos de Producción 1 y 2

30 Negro de carbón (C):

C-1: "DIABLACK H" disponible de Mitsubishi Chemical Corp.; tamaño medio de las partículas: 30 nm

C-2: "DIABLACK E" disponible de Mitsubishi Chemical Corp.; tamaño medio de las partículas: 50 nm

C-3: "DIABLACK I" disponible de Mitsubishi Chemical Corp.; tamaño medio de las partículas: 20 nm

C-4: "SEAST V", disponible desde Tokai Carbon Co., Ltd.; tamaño medio de las partículas: 60 nm

35 Componentes opcionales

Poliisopreno: Poliisopreno producido en el Ejemplo de Producción 3

Ácido esteárico: "LUNAC S-20" disponible de Kao Corp.

Óxido de Zinc: Óxido de zinc disponible de Sakai Chemical Industrial Co., Ltd.

Antioxidante (1): "NOCRAC 6C" disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

40 Antioxidante (2): "ANTAGE RD" disponible de Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.

Azufre: Azufre en polvo fino de malla 200 disponible de Tsurumi Chemical Industry Co., Ltd.

Acelerador de la vulcanización (1): "NOCCELER NS" disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Acelerador de la vulcanización (2): "NOCCELER CZ-G" disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Acelerador de la vulcanización (3): "NOCCELER D" disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

<Ejemplos 1 a 13 y Ejemplos Comparativos 1 a 7>

5 El componente de caucho (A), polímero (B), negro de carbón (C), poliisopreno, ácido esteárico, óxido de zinc y antioxidante(s) se cargaron en una proporción de formulación (parte(s) en masa) tal como la mostrada en las Tablas 2 a 7 en una mezcladora Banbury de tipo cerrado y se amasaron juntos durante 6 min de tal modo que la temperatura inicial fue de 75°C y la temperatura de la resina alcanzó 160°C. La mezcla resultante se sacó una vez de la mezcladora, y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se colocó en un rodillo de mezcla, y después de la adición del azufre y del (de los) acelerador(es) de la vulcanización a la misma, se amasó el contenido del rodillo de mezcla a 60°C durante 6 min, obteniendo de este modo una composición de caucho. La viscosidad Mooney de la composición de caucho así obtenida se midió por el método anterior.

10 Además, la composición de caucho resultante se moldeó a presión (a 145°C durante 20 min) mientras se curaba para preparar una lámina (espesor: 2 mm). La lámina así preparada se evaluó para su comportamiento de agarre en seco y su comportamiento de agarre sobre hielo por los métodos anteriores. Los resultados se muestran en las Tablas 2 a 7.

15

Tabla 1

	Polímero (B)	Peso molecular promedio en peso ( $\times 10^3$ )	Distribución de peso molecular Mw/Mn	Viscosidad en estado fundido (a 38°C) (Pa·s)
Ejemplo de Producción 1	Polifarneseno (B-1)	10	1,1	0,9
Ejemplo de Producción 2	Polifarneseno (B-2)	90	1,2	24
Ejemplo de Producción 3	Poliisopreno	25	1,1	15

Tabla 2

Componentes formulados (parte(s) en masa)	Ejemplos		Ejemplos comparativos	
	1	2	1	2
<u>Componente (A)</u>				
Caucho natural (I)	100	100	100	100
<u>Componente (B)</u>				
Polifarneseno (B-1)	10	10		
Polifarneseno (B-2)			10	
<u>Componente (C)</u>				
Negro de carbón (C-1)	50		50	50
Negro de carbón (C-2)		50		
<u>Otros componentes</u>				
Ácido esteárico	2	2	2	2
Oxido de zinc	3.5	3.5	3.5	3.5
Antioxidante (1)	1	1	1	1
Azufre	1.5	1.5	1.5	1.5
Acelerador de la vulcanización (1)	1	1	1	1
<u>Propiedades</u>				
Viscosidad Mooney	78	65	76	100
Comportamiento de agarre en seco (tan δ; a 25°C)	123	92	93	100
Comportamiento de agarre sobre hielo (E'(-60°C) / E'(25°C))	103	112	123	100

Como se muestra en la Tabla 2, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 1 y 2 mostraron una baja viscosidad Mooney y una buena capacidad de procesamiento además de un buen comportamiento de agarre sobre hielo. En particular, la composición de caucho obtenida en el Ejemplo 1 también mostró un buen comportamiento de agarre en seco y por lo tanto se podría usar adecuadamente como una composición de caucho para neumáticos.

5

Tabla 3

	Ejemplos									Ejemplo Comparativo 3
	3	4	5	6	7	8	9			
Componentes formulados (parte(s) en masa)										
<u>Componente (A)</u>										
Caucho natural (II)	100	100	100	100	100	100	80	80	100	
Caucho estireno-butadieno							20			
Caucho de butadieno								20		
<u>Componente (B)</u>										
Polifameseno (B-1)	1	5	20	30	10	10	10	10		
Polifameseno (B-2)										
<u>Componente (C)</u>										
Negro de carbón (C-1)	50	50	50	80			50	50	50	
Negro de carbón (C-2)										
Negro de carbón (C-3)						50				
<u>Otros componentes</u>										
Acido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
Oxido de zinc	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	
Antioxidante (1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
Acelerador de la vulcanización (1)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
Propiedades										
Viscosidad Mooney	98	88	62	69	76	71	79	100		
Comportamiento de agarre en seco (tan δ; a 25°C)	101	113	145	204	140	158	135	100		
Comportamiento de agarre sobre hielo (E'(-60°C) / E'(25°C))	89	93	115	69	80	101	68	100		

Tabla 4

Componentes formulados (parte(s) en masa)	Ejemplo 10	Ejemplo Comparativo 4
<u>Componente (A)</u>		
Caucho natural (II)	100	100
<u>Componente (B)</u>		
Polifameseno (B-1)	10	
Polifameseno (B-2)		10
<u>Componente (C)</u>		
Negro de carbón (C-4)	50	50
<u>Otros componentes</u>		
Acido esteárico	2	2
Óxido de zinc	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1
Azufre	1,5	1,5
Acelerador de la vulcanización (1)	1	1
<u>Propiedades</u>		
Viscosidad Mooney	99	100
Comportamiento de agarre en seco (tan $\delta$ ; a 25°C)	112	100
Comportamiento de agarre sobre hielo (E'(-60°C) / E'(25°C))	92	100

Tabla 5

Componentes formulados (parte(s) en masa)	Ejemplo 11	Ejemplo comparativo 5
<u>Componente (A)</u>		
Caucho natural (II)	100	100
<u>Componente (B)</u>		
Polifarneseno (B-1)	10	
Polifarneseno (B-2)		10
<u>Componente (C)</u>		
Negro de carbón (C-1)	30	30
<u>Otros componentes</u>		
Acido esteárico	2	2
Oxido de zinc	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1
Azufre	1,5	1,5
Acelerador de la vulcanización (1)	1	1
Propiedades		
Viscosidad Mooney	100	100
Comportamiento de agarre en seco agarre (tan $\delta$ ; a 25°C)	110	100
Comportamiento de agarre sobre hielo (E'(-60°C) / E'(25°C))	93	100

Tabla 6

Componentes formulados (parte(s) en masa)	Ejemplo 12	Ejemplo Comparativo 6
<u>Componente (A)</u>		
Caucho de estireno-butadieno	100	100
<u>Componente (B)</u>		
Polifarneseno (B-1)	10	
Polifarneseno (B-2)		10
<u>Componente (C)</u>		
Negro de carbón (C-1)	50	50
<u>Otros componentes</u>		
Acido esteárico	1	1
Óxido de zinc	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1
Antioxidante (2)	1	1
Azufre	1,5	1,5
Acelerador de la vulcanización (2)	1	1
Acelerador de la vulcanización (3)	0,5	0,5
Propiedades		
Viscosidad Mooney	95	100
Comportamiento de agarre en seco (tan $\delta$ ; a 25°C)	112	100
Comportamiento de agarre sobre hielo (E'(-60°C) / E'(25°C))	100	100

Tabla 7

Componentes formulados (parte(s) en masa)	Ejemplo 13	Ejemplo Comparativo 7
<u>Componente (A)</u>		
Caucho natural (II)	100	100
<u>Componente (B)</u>		
Polifameseno (B-1)	10	
Polifameseno (B-2)		
poliisopreno		10
<u>Componente (C)</u>		
Negro de carbón (C-1)	50	50
<u>Otros componentes</u>		
Acido esteárico	2	2
Oxido de zinc	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1
Azufre	1,5	1,5
Acelerador de la vulcanización (1)	1	1
<u>Propiedades</u>		
Viscosidad Mooney	101	100
Comportamiento de agarre en seco (tan $\delta$ ; a 25°C)	99	100
Comportamiento de agarre sobre hielo ( $E'(-60^\circ\text{C}) / E'(25^\circ\text{C})$ )	93	100

Como se muestra en la Tabla 3, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 3 a 9 mostraron una buena capacidad de procesamiento debido a una baja viscosidad Mooney de las mismas y eran capaces de satisfacer un buen comportamiento de agarre en seco y un buen comportamiento de agarre sobre hielo, y por lo tanto se podrían usar adecuadamente como una composición de caucho para neumáticos.

- 5 Como se muestra en la Tabla 4, las composiciones de caucho obtenidas en el Ejemplo 10 eran excelentes, especialmente en el comportamiento de agarre en seco y en el comportamiento de agarre sobre hielo, y por lo tanto se podrían usar adecuadamente como una composición de caucho para neumáticos.

- 10 Como se muestra en la Tabla 5, las composiciones de caucho obtenidas en el Ejemplo 11 eran excelentes, especialmente en el comportamiento de agarre en seco y en el comportamiento de agarre sobre hielo, y por lo tanto se podrían usar adecuadamente como una composición de caucho para neumáticos.

Como se muestra en la Tabla 6, las composiciones de caucho obtenidas en el Ejemplo 12 eran excelentes, especialmente en la capacidad de procesamiento y en el comportamiento de agarre en seco, y por lo tanto se podrían usar adecuadamente como una composición de caucho para neumáticos.

- 15 Como se muestra en la Tabla 7, las composiciones de caucho obtenidas en el Ejemplo 13 eran excelentes, especialmente en el comportamiento de agarre en seco y en el comportamiento de agarre sobre hielo, y por lo tanto se podrían usar adecuadamente como una composición de caucho para neumáticos.

**REIVINDICACIONES**

- 1.- Una composición de caucho, que comprende (A) al menos un componente de caucho seleccionado del grupo que consiste en un caucho sintético y un caucho natural; (B) un polímero de farneseno con un peso molecular promedio en peso de no menos de 2.000 y menos de 25.000; y (C) negro de carbón.
- 5 2.- La composición de caucho según la reivindicación 1, en donde el polímero (B) es un homopolímero de  $\beta$ -farneseno.
- 3.- La composición de caucho según la reivindicación 1 ó 2, en donde el polímero (B) tiene una viscosidad en estado fundido de desde 0,1 a 3,5 Pa·s medida a 38°C.
- 10 4. La composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el negro de carbón (C) tiene un tamaño medio de las partículas de desde 5 a 100 nm.
5. La composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde un contenido del polímero (B) en la composición de caucho es de 0,1 a 100 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A), y un contenido de negro de carbón (C) en la composición de caucho es de 0,1 a 100 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (A).
- 15 6. La composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el caucho sintético es al menos un caucho seleccionado del grupo que consiste en un caucho de estireno-butadieno, un caucho de butadieno y un caucho de isopreno.
7. La composición de caucho según la reivindicación 6, en donde el caucho de estireno-butadieno tiene un peso molecular promedio en peso de desde 100.000 a 2.500.000.
- 20 8. La composición de caucho de la reivindicación 6 ó 7, en donde el caucho de estireno-butadieno tiene un contenido de estireno de desde 0,1 a 70 % en masa.
9. La composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 8, en donde el caucho de butadieno tiene un peso molecular promedio en peso de desde 90.000 a 2.000.000.
- 25 10. La composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 6 a 9, en donde el caucho de butadieno tiene un contenido de vinilo del 50 % en masa o menos.
11. La composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde el polímero (B) tiene una distribución de peso molecular ( $M_w/M_n$ ) de desde 1,0 a 2,0.
- 12.- Un neumático que comprende al menos parcialmente la composición de caucho como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11.