

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 613 487**

51 Int. Cl.:

C08F 236/08	(2006.01)
B60C 1/00	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)
C08L 7/00	(2006.01)
C08L 9/00	(2006.01)
C08L 47/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2013 PCT/JP2013/060128**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO2013151069**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2013 E 13772956 (2)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **28.12.2016 EP 2835387**

54 Título: **Copolímero, composición de caucho que utiliza el mismo, y neumático**

30 Prioridad:

04.04.2012 JP 2012085929

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

24.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KODA, DAISUKE y
HIRATA, KEI**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 613 487 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

Copolímero, composición de caucho que utiliza el mismo, y neumático

Campo técnico

5 La presente invención se refiere a un copolímero que contiene una unidad de monómero derivada de farneseno, una composición de caucho que contiene el copolímero, y un neumático que utiliza la composición de caucho.

Antecedentes de la técnica

10 Hasta ahora, en el campo de aplicación de los neumáticos para los que se requieren una resistencia al desgaste y una resistencia mecánica, se han producido composiciones de caucho utilizadas ampliamente que se han mejorado en la resistencia mecánica por medio de la incorporación de un agente de refuerzo tal como negro de carbono en un componente de caucho tal como un caucho natural y un caucho de estireno-butadieno. Se sabe que el negro de carbono exhibe su efecto de refuerzo por medio de la adsorción física o química del componente de caucho mencionado con anterioridad sobre una superficie de las partículas respectivas de negro de carbono. Por lo tanto, cuando el tamaño de partícula del negro de carbono utilizado en la composición de caucho es tan grande como de aproximadamente 100 a aproximadamente 200 nm, por lo general es difícil alcanzar una interacción suficiente entre el negro de carbono y el componente de caucho, de manera tal que la composición de caucho resultante tiende a ser apenas mejorada en la resistencia mecánica en la medida suficiente. Además, los neumáticos fabricados a partir de una composición de caucho tal tienden a exhibir una baja dureza y, por lo tanto, tienden a ser insuficientes en la estabilidad de dirección.

20 Por otra parte, cuando el negro de carbono utilizado en la composición de caucho tiene un tamaño de partícula promedio tan pequeño como de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 nm y por lo tanto una gran área de superficie específica, la composición de caucho resultante puede ser mejorada en propiedades tales como la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste debido a la gran interacción entre el negro de carbono y el componente de caucho. Además, los neumáticos fabricados a partir de una composición de caucho tal puede mejorar la estabilidad de dirección debido a un aumento de la dureza de los mismos.

25 Sin embargo, en el caso en que se utiliza el negro de carbono que tiene un tamaño de partícula promedio tan pequeño en la composición de caucho, se sabe que la composición de caucho resultante tiende a deteriorarse en la capacidad de dispersión del negro de carbono en el mismo debido a una alta fuerza de cohesión entre las partículas de negro de carbono. La capacidad de dispersión deteriorada del negro de carbono en la composición de caucho tiende a inducir un paso de amasado prolongado y por lo tanto tiende a dar una influencia adversa sobre la productividad de la composición de caucho. También la capacidad de dispersión deteriorada del negro de carbono tiende a provocar generación de calor en la composición de caucho, de manera tal que los neumáticos producidos a partir del mismo tienden a ser deteriorados en el rendimiento de resistencia a la rodadura y con frecuencia pueden no satisfacer los requisitos para neumáticos de baja resistencia de rodadura, es decir, los neumáticos denominados de bajo consumo de combustible. Además, en el caso en que el negro de carbono utilizado en la composición de caucho tiene un tamaño de partícula promedio pequeño, tiende a ocurrir un problema tal que la composición de caucho resultante presenta una alta viscosidad y por lo tanto se deteriora en cuanto a su capacidad de procesamiento.

40 Por lo tanto, la resistencia mecánica y la dureza de la composición de caucho para neumáticos son propiedades que tienen una relación contradictoria con el rendimiento de resistencia a la rodadura y la capacidad de procesamiento del mismo, y por lo tanto se considera que la composición de caucho está apenas mejorada en ambas de las propiedades de una manera bien equilibrada.

45 En el Documento de Patente 1, como una composición de caucho que puede ser mejorada en las propiedades mencionadas con anterioridad de una manera bien equilibrada, se describe una composición de caucho para neumáticos que incluye un componente de caucho que contiene un caucho a base de isopreno y un caucho de estireno-butadieno, negro de carbono y una resina líquida que tiene un punto de reblandecimiento de -20 a 20 °C a una relación de composición específica.

50 Además, el Documento de Patente 2 describe un neumático que incluye un componente de caucho que contiene un caucho basado en dieno constituido a partir de un copolímero de estireno-butadieno modificado y un polímero basado en dieno conjugado modificado, y una carga tal como negro de carbono en una relación de composición específica.

Sin embargo, ninguno de los neumáticos que se describen en estos Documentos de Patente logran satisfacer la resistencia mecánica y dureza, así como también el rendimiento de resistencia a la rodadura y la capacidad de procesamiento con un nivel suficientemente alto, y por lo tanto todavía hay una fuerte demanda de neumáticos que estén mejorados en estas propiedades.

55 Por lo tanto, el Documento de Patente 3 y el Documento de Patente 4 describen un polímero de β -farneseno, pero no tienen un estudio suficiente sobre las aplicaciones prácticas de los mismos.

Lista de citas

Literatura de Patente

Documento de Patente 1: JP 2011-195804A

Documento de Patente 2: JP 2010-209256A

5 Documento de Patente 3; WO 2010/027463A

Documento de Patente 4: WO 2010/027464A

Compendio de la Invención

Problema Técnico

10 La presente invención se ha llevado a cabo en vista de los problemas convencionales anteriores. La presente invención proporciona un copolímero capaz de mejorar una capacidad de dispersión de una carga tal como negro de carbono y sílice en una composición de caucho cuando se utiliza el copolímero como una parte de la composición de caucho; una composición de caucho que contiene el copolímero, no sólo exhibe una buena capacidad de procesamiento en la composición, moldeo o curado, sino que también es excelente en materia de rendimiento de resistencia y resistencia al desgaste y, además, apenas sufre de deterioro en la resistencia mecánica y dureza; y un neumático obtenido por el uso de la composición de caucho.

15

Solución al Problema

Como resultado de investigaciones extensivas e intensivas, los presentes inventores han encontrado que cuando se utiliza un copolímero que contiene una unidad de monómero derivada de isopreno y una unidad de monómero derivada de farneseno en una composición de caucho, la composición de caucho resultante se puede mejorar no sólo en la capacidad de procesamiento, sino también en la resistencia mecánica, la resistencia al desgaste y el rendimiento de resistencia a la rodadura. La presente invención se ha llevado a cabo sobre la base del hallazgo anterior.

20

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

[1] Un copolímero que incluye una unidad de monómero (a) derivada de isopreno y una unidad de monómero (b) derivada de farneseno.

25

[2] Un proceso para producir el copolímero, que incluye por lo menos el paso de copolimerización del isopreno con farneseno.

[3] Una composición de caucho que incluye (A) el copolímero anterior; (B) un componente de caucho; y (C) negro de carbono.

[4] Una composición de caucho que incluye (A) el copolímero anterior; (B) un componente de caucho; y (D) sílice.

30

[5] Una composición de caucho que incluye (A) el copolímero anterior; (B) un componente de caucho; (C) negro de carbono; y (D) sílice.

[6] Un neumático que utiliza la composición de caucho anterior por lo menos como una parte del mismo.

Efectos ventajosos de la invención

35 De acuerdo con la presente invención, es posible proporcionar un copolímero capaz de mejorar una capacidad de dispersión de una carga tal como negro de carbono y sílice en una composición de caucho cuando se utiliza el copolímero como una parte de la composición de caucho; una composición de caucho que contiene el copolímero, no sólo exhibe una buena capacidad de procesamiento en la composición, moldeo o curado, sino que también es excelente en cuanto al rendimiento de resistencia a la rodadura y resistencia al desgaste y, además, apenas sufre de deterioro en la resistencia mecánica y dureza; y un neumático obtenido por el uso de la composición de caucho.

40

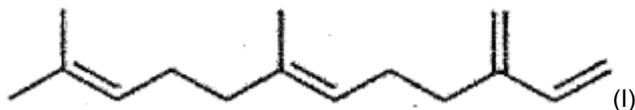
Descripción de las realizaciones

Copolímero

El copolímero de acuerdo con la presente invención es un copolímero que incluye una unidad de monómero (a) derivada de isopreno y una unidad de monómero (b) derivado de farneseno.

45 En la presente invención, la unidad de monómero (b) puede ser o bien una unidad de monómero derivada de α -farneseno o una unidad de monómero derivada de B-farneseno representado por la siguiente fórmula (I). Sin embargo, de estas unidades de monómero, desde el punto de vista de la producción del copolímero facilitado, se

prefiere la unidad de monómero derivada de β -farneseno. Por lo tanto, α -farneseno y β -farneseno se pueden utilizar en combinación unos con otros.



5 El peso molecular promedio en peso (M_w) del copolímero con preferencia es de 2.000 a 500.000, con mayor preferencia de 8.000 a 500.000, aún con mayor preferencia de 15.000 a 450.000, e incluso aún con mayor preferencia de 15.000 a 300.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del copolímero está comprendido en el intervalo especificado con anterioridad, la composición de caucho mencionada a continuación tiene una buena capacidad de procesamiento y, además, se puede mejorar en la capacidad de dispersión del negro de carbono o sílice compuesto en el mismo y, por lo tanto, puede exhibir un buen rendimiento de resistencia a la rodadura. Por lo tanto, el peso molecular promedio en peso del copolímero, de acuerdo con lo utilizado en la presente memoria es el valor medido por medio del método descrito a continuación en los Ejemplos. En la presente invención, dos o más tipos de copolímeros que son diferentes en el peso molecular promedio en peso entre sí se pueden utilizar en la forma de una mezcla de los mismos.

15 La viscosidad de fusión del copolímero de acuerdo con lo medido a 38 °C con preferencia es de 0,1 a 3.000 Pa · s, con mayor preferencia de 0,6 a 2.800 Pa · s, aún con mayor preferencia de 1,5 a 2.600 Pa · s e incluso aún con mayor preferencia de 1,5 a 800 Pa · s. Cuando la viscosidad de fusión del copolímero está comprendida en el intervalo especificado con anterioridad, la composición de caucho resultante se puede amasar con facilidad y se puede mejorar en su capacidad de procesamiento. Por lo tanto, en la presente memoria descriptiva, la viscosidad de fusión del copolímero es el valor medido por medio del método descrito a continuación en los Ejemplos.

20 La relación de masa de la unidad de monómero (a) a una suma de la unidad de monómero (a) y la unidad de monómero (b) en el copolímero con preferencia es de 1 a 99% en masa, con mayor preferencia de 10 a 80% en masa y aún con mayor preferencia de 15 a 70% en masa desde el punto de vista de la mejora de una capacidad de tratamiento y un rendimiento de resistencia a la rodadura de la composición de caucho resultante.

25 La distribución de peso molecular (M_w/M_n) del copolímero con preferencia es de 1,0 a 4,0, con mayor preferencia de 1,0 a 3,0 y aún con mayor preferencia de 1,0 a 2,0. Cuando la distribución de peso molecular (M_w/M_n) del copolímero está comprendida en el intervalo especificado con anterioridad, el copolímero resultante puede exhibir en forma adecuada una menor variación en la viscosidad de los mismos.

30 El copolímero de acuerdo con la presente invención puede ser cualquier copolímero adecuado con la condición de que se produzca por lo menos por medio de la copolimerización de isopreno con farneseno, y el copolímero también se puede producir por medio de la copolimerización del otro monómero con isopreno y farneseno.

35 Los ejemplos del otro monómero incluyen dienos conjugados tales como butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-fenil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,3-ciclohexadieno, 2-metil-1,3-octadieno, 1,3,7-octatrieno, mirceno y cloropreno; y compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno, α -metilestireno, 2-metil estireno, 3-metil estireno, 4-metil estireno, 2,4-diisopropil estireno, 2,4-dimetil estireno, 4-terc-butil estireno y 5-terc-butil-2-metil estireno. Entre estos otros monómeros, se prefieren butadieno, mirceno, estireno, α -metil estireno y 4-metil estireno.

El contenido del otro monómero en el copolímero con preferencia es de no más de 50% en masa, con mayor preferencia no más de 40% en masa y aún con mayor preferencia no más de 30% en masa.

Proceso para la Producción del Copolímero

40 El copolímero de acuerdo con la presente invención con preferencia se produce por medio del proceso de producción de la presente invención que incluye por lo menos el paso de copolimerización de isopreno con farneseno. En forma más específica, el copolímero se puede producir por medio de un método de polimerización en emulsión, un método de polimerización en solución o similares. Entre estos métodos, se prefiere el método de polimerización en solución.

45 Método de Polimerización en Emulsión

El método de polimerización en emulsión para producir el copolímero puede ser cualquier método adecuado conocido en forma convencional. Por ejemplo, una cantidad predeterminada de un monómero de farneseno y una cantidad predeterminada de un monómero de isopreno se emulsionan y se dispersan en la presencia de un reactivo de emulsión, y después la emulsión resultante se somete a polimerización en emulsión por el uso de un iniciador de polimerización radical.

50 Como el reactivo de emulsión, se pueden utilizar, por ejemplo, una sal de ácido graso de cadena larga que tiene 10 o más átomos de carbono o una sal de ácido de colofonia.

Los ejemplos específicos del reactivo de emulsión 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, por lo general se puede utilizar agua, y el dispersante puede contener también un disolvente orgánico soluble en agua tal como metanol y etanol a menos que el uso de un disolvente orgánico presente alguna influencia adversa sobre la estabilidad del sistema de reacción de polimerización.

Los ejemplos del iniciador de polimerización radical incluyen persulfatos tales como persulfato de amonio y persulfato de potasio; y peróxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno.

10 Con el fin de ajustar un peso molecular del copolímero resultante, se puede utilizar un reactivo de transferencia de cadena. Los ejemplos del reactivo 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, γ -terpineno y un dímero de α -metil estireno.

15 La temperatura utilizada en la polimerización en emulsión se puede determinar en forma apropiada de acuerdo con el tipo de iniciador de la polimerización radical utilizada en el mismo, y por lo general con preferencia es de 0 a 100 °C y con mayor preferencia de 0 a 60 °C. El método de polimerización puede ser ya sea un método de polimerización continuo o un método de polimerización por lotes. La reacción de polimerización se puede detener por medio de la adición de un reactivo de terminación al sistema de reacción.

20 Los ejemplos del reactivo de terminación incluyen compuestos de amina tales como isopropil hidroxil amina, dietil hidroxil amina e hidroxil amina; compuestos a base de quinona tales como la hidroquinona y benzoquinona; y nitrito de sodio.

25 Después de detener la reacción de polimerización, un antioxidante se puede añadir al sistema de reacción de polimerización, si es necesario. Además, después de detener la reacción de polimerización, los monómeros sin reaccionar se pueden eliminar a partir del látex resultante, si es necesario. A partir de entonces, el copolímero resultante se coagula por medio de la adición de una sal tal como cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de potasio como un coagulante a la misma y, si se requiere, mientras se ajusta un valor de pH del sistema de coagulación por medio de la adición de un ácido tal como ácido nítrico y ácido sulfúrico a la misma, y después el disolvente de dispersión se separa de la solución de reacción para recuperar el copolímero. El copolímero recuperado de este modo se lava con agua y se deshidrata, y después se seca para obtener el copolímero. Por lo tanto, al coagular el copolímero, el látex puede ser previamente mezclado, si es necesario, con un aceite extensor en la forma de una dispersión emulsionada para recuperar el copolímero en forma de un caucho extendido con aceite.

Método de Polimerización en Solución

35 El método de polimerización en solución para producir el copolímero puede ser cualquier método adecuado conocido en forma convencional. Por ejemplo, un monómero de farneseno se puede polimerizar con un monómero de isopreno en un disolvente por el uso de 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.

40 Los ejemplos del metal activo aniónico polimerizable incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio; metales alcalinos tales como el berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; y los metales de tierras raras a base de lantánidos tales como lantano y neodimio. Entre estos metales activos, se prefieren los metales alcalinos y metales alcalinos, y más se prefieren los metales alcalinos. Los metales alcalinos se utilizan con mayor preferencia en forma de un compuesto de metal alcalino orgánico.

45 Los ejemplos específicos del compuesto de metal alcalino orgánico incluyen compuestos de monolitio orgánicos tales como metil litio, etil litio, n-butil litio, sec-butil litio, t-butil litio, hexil litio, fenil litio y estilbena litio; compuestos polifuncionales de litio orgánicos 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 más se prefieren los compuestos de monolitio orgánicos. La cantidad de compuesto de metal alcalino orgánico utilizado se puede determinar en forma apropiada de acuerdo con un peso molecular del polímero de farneseno de acuerdo con lo necesario, y con preferencia es de 0,01 a 3 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de farneseno.

50 El compuesto orgánico de metal alcalino se puede utilizar en forma de una amida de metal alcalino orgánico, al permitir que una amina secundaria tal como una dibutil amina, dihexil amina y dibencil amina reaccione con el mismo.

55 Los ejemplos del disolvente utilizado en la polimerización en solución incluyen hidrocarburos alifáticos tales como n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e iso-octano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclo-pentano, ciclohexano y metilciclo-pentano; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.

El compuesto polar se puede utilizar en la polimerización de aniones para el control de una microestructura o una estructura aleatoria de un resto derivado de farneseno o un resto derivado de isopreno sin provocar la desactivación de la reacción. Los ejemplos del compuesto polar incluyen compuestos de éter tales como éter de dibutilo, éter dietílico, tetrahidrofurano, dioxano y éter dietílico de etilenglicol; piridina; aminas terciarias tales como etilendiamina tetrametil y trimetilamina; y alcóxidos de metales alcalinos tales como t-butóxido de potasio; y compuestos de fosfina. El compuesto polar con preferencia se utiliza en una cantidad de 0,01 a 1,000 mol equivalente sobre la base del compuesto de metal alcalino orgánico.

El copolímero de acuerdo con la presente invención se produce con preferencia por medio de la realización de una polimerización aniónica en presencia de un iniciador de metal orgánico tales como los compuestos de metales alcalinos orgánicos anteriores desde el punto de vista de controlar con facilidad una distribución de peso molecular del copolímero resultante dentro del intervalo mencionado con anterioridad.

La temperatura utilizada en la reacción de polimerización anterior por lo general es de -80 a 150 °C, con preferencia de 0 a 100 °C y con mayor preferencia de 10 a 90 °C. El método de polimerización puede ser ya sea un método de lotes o un método continuo. El farneseno y el isopreno se suministran, respectivamente, a la solución de reacción de una manera continua o intermitente de manera tal que la relación de composición del farneseno e isopreno en el sistema de polimerización se encuentren dentro de un intervalo específico, o una mezcla del farneseno e isopreno que se ha preparado previamente de manera tal que una proporción en la composición de estos compuestos se controle para una intervalo específico se suministra a la solución de reacción, por lo que es posible producir un copolímero aleatorio. En forma alternativa, el farneseno y el isopreno se polimerizan en forma secuencial en la solución de reacción de manera tal que una proporción en la composición de estos compuestos en el sistema de polimerización se controle en un intervalo específico, por lo que es posible producir un copolímero de bloque.

La reacción de polimerización se puede detener por medio de la adición de un alcohol tal como metanol e isopropanol como un reactivo de terminación al sistema de reacción. La solución de reacción de polimerización resultante se puede verter en un mal disolvente, tal como metanol para precipitar el copolímero. En forma alternativa, la solución de reacción de polimerización se puede lavar con agua, y luego un sólido se separa de la misma y se seca para aislar el copolímero de la misma.

Copolímero Modificado

El copolímero de acuerdo con la presente invención se puede utilizar en una forma modificada. Los ejemplos de un grupo funcional utilizado para modificar el copolímero incluyen un grupo amino, un grupo alcoxisililo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo mercapto, un grupo isocianato y un grupo anhídrido de ácido.

Como el método para la producción del copolímero modificado, se puede utilizar, por ejemplo, el método en el que antes de añadir el reactivo de terminación, un reactivo de acoplamiento tal como tetracloruro de estaño, tetraclorosilano, diclorosilano de dimetilo, dietoxisilano de dimetilo, tetraetoxisilano de tetrametoxi, 3-aminopropil trietoxisilano, tetraglicidil-1,3-bisaminometil ciclohexano y 2,4-diisocianato de tolieno, que son capaces de reaccionar con un extremo activo de la cadena polimérica, un reactivo de modificación de final de cadena, tales como 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y N-vinil pirrolidona, o el otro reactivo modificador de acuerdo con lo descrito en la Patente JP 2011-132298A se añade al sistema de reacción de polimerización. Además, el copolímero aislado puede ser injertado con anhídrido maleico o similares.

En el copolímero modificado, el sitio del polímero en el que se introduce el grupo funcional puede ser un extremo de la cadena o una cadena lateral del polímero. Además, estos grupos funcionales se pueden utilizar solos o en combinación de acuerdo con cualquiera de dos o más de los mismos. El reactivo de modificación se puede utilizar en una cantidad de 0,01 a 100 equivalentes en moles y con preferencia de 0,01 a 10 equivalentes en moles sobre la base del compuesto de metal alcalino orgánico.

Composición de Caucho

La primera composición de caucho de acuerdo con la presente invención incluye (A) el copolímero anterior de acuerdo con la presente invención; (B) un componente de caucho; y (C) negro de carbono.

La segunda composición de caucho de acuerdo con la presente invención incluye (A) el copolímero anterior de acuerdo con la presente invención; (B) un componente de caucho; y (D) sílice.

La tercera composición de caucho de acuerdo con la presente invención incluye (A) el copolímero anterior de acuerdo con la presente invención; (B) un componente de caucho; (C) negro de carbono; y (D) sílice.

Componente de caucho (B)

Los ejemplos del componente de caucho (B) utilizado en la presente memoria incluyen un caucho natural, un caucho de estireno-butadieno (de aquí en adelante denominado simplemente como "SBR"), un caucho de butadieno, un caucho de isopreno, un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un caucho de dieno de etileno propileno,

un caucho de etileno propileno dieno, un caucho de copolímero de butadieno acrilonitrilo y un caucho de cloropreno. Entre estos cauchos, se prefieren SBR, un caucho natural, un caucho de butadieno y un caucho de isopreno, y más se prefieren SBR y un caucho natural. Estos cauchos se pueden utilizar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

5 Caucho Natural

Los ejemplos del caucho natural utilizado como el componente de caucho (B) en la presente invención incluyen cauchos naturales utilizados habitualmente en las industrias de los neumáticos, por ej., TSR tales como SMR, SIR y STR; y RSS, etc.; cauchos naturales de alta pureza; y cauchos naturales modificados, tales como cauchos epoxidados naturales, cauchos naturales, cauchos naturales hidroxilados hidrogenados y cauchos naturales injertados. Entre estos cauchos naturales, se prefieren STR20, SMR20 y RSS Núm. 3 desde el punto de vista de una menor variación en la calidad y una buenadisponibilidad. Estos cauchos naturales se pueden utilizar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

Caucho Sintético

Los ejemplos de un caucho sintético utilizado como el componente de caucho (B) en la presente invención incluyen SBR, un caucho de butadieno, un caucho de isopreno, un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un caucho de dieno etileno propileno, un caucho de copolímero de butadieno acrilonitrilo y un caucho de cloropreno. Entre estos cauchos, se prefieren SBR, un caucho de isopreno y un caucho de butadieno.

SBR

Como SBR, se pueden utilizar los que se utilizan por lo general en las aplicaciones de neumáticos. En forma más específica, el SBR con preferencia tiene un contenido de estireno de 0,1 a 70% en masa y con mayor preferencia de 5a 50% en masa. Además, el SBR con preferencia tiene un contenido de vinilo de 0,1 a 60% en masa y con mayor preferencia de 0,1 a 55% en masa.

El peso molecular promedio en peso (Mw) del SBR con preferencia es de 100.000 a 2.500.000, con mayor preferencia de 150.000 a 2.000.000 y aún con mayor preferencia de 200.000 a 1.500.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del SBR está comprendido en el intervalo especificado con anterioridad, la composición de caucho resultante se puede mejorar tanto la capacidad de procesamiento como la resistencia mecánica. Por lo tanto, en la presente memoria descriptiva, el peso molecular promedio en peso es el valor medido por medio del método descrito a continuación en los Ejemplos.

La temperatura de transición vítrea (Tg) del SBR utilizado en la presente invención de acuerdo con lo medido por análisis térmico diferencial con preferencia es de -95 °C a 0 °C y con mayor preferencia de -95 °C a -5 °C. Al ajustar la Tg del SBR para el intervalo especificado con anterioridad, es posible suprimir aumento de la viscosidad del SBR y mejorar una propiedad de manejo del mismo.

Método para la Producción de SBR

El SBR utilizable en la presente invención se puede producir por medio de la copolimerización de estireno y butadieno. El método de producción del SBR no está limitado en particular, y el SBR se puede producir por cualquiera de un método de polimerización en emulsión, un método de polimerización en solución, un método de polimerización en fase de vapor y un método de polimerización en masa. Entre estos métodos de polimerización se prefieren, un método de polimerización en emulsión y un método de polimerización en solución.

(i) Caucho de Estireno-Butadieno Polimerizado en Emulsión (E-SBR)

40 E-SBR se puede producir por medio de 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 se dispersan en la presencia de un reactivo de emulsión, y después la emulsión resultante se somete a polimerización en emulsión por el uso de un iniciador de polimerización radical.

45 Como reactivo de emulsión, se pueden utilizar, por ejemplo, una sal de ácido graso de cadena larga que tiene 10 o más átomos de carbono o una sal de ácido de colofonia. Los ejemplos específicos del reactivo de emulsión 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.

50 Como dispersante para la polimerización en emulsión anterior, por lo general se puede utilizar agua. El dispersante también puede contener un disolvente orgánico soluble en agua tales como metanol y etanol a menos que el uso de un disolvente orgánico presente alguna influencia adversa sobre la estabilidad de la polimerización.

Los ejemplos del iniciador de polimerización radical incluyen persulfatos tales como persulfato de amonio y persulfato de potasio, peróxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno.

Con el fin de ajustar en forma adecuada un peso molecular del E-SBR obtenido, se puede utilizar un reactivo de

transferencia de cadena. Los ejemplos del reactivo de transferencia de cadena incluyen mercaptanos tales como mercaptano de t-dodecilo y n-dodecil mercaptano; y tetracloruro de carbono, ácido tioglicólico, diterpeno, terpinoleno, γ -terpineno y un dímero de α -metilo estireno.

5 La temperatura utilizada en la polimerización en emulsión se puede determinar en forma apropiada de acuerdo con el tipo de iniciador de la polimerización radical utilizada en el mismo, y por lo general con preferencia es de 0 a 100 °C y con mayor preferencia de 0 a 60 °C. El método de polimerización puede ser o bien un método de polimerización continuo o un método de polimerización por lotes. La reacción de polimerización se puede detener por medio de la adición de un reactivo de terminación al sistema de reacción.

10 Los ejemplos del reactivo de terminación incluyen compuestos de amina tales como hidroxilamina isopropilo, amina hidroxilo dietílico y se amina hidroxilo; compuestos a base de quinona tales como la hidroquinona y benzoquinona; y nitrito de sodio.

15 Después de detener la reacción de polimerización, un antioxidante se puede añadir al sistema de reacción de polimerización, si es necesario. Además, después de detener la reacción de polimerización, los monómeros sin reaccionar se pueden eliminar a partir del látex resultante, si es necesario. A continuación, el polímero obtenido se coagula por medio de la adición de una sal tal como cloruro de sodio, cloruro de calcio y cloruro de potasio como un coagulante a la misma y, si se requiere, mientras se ajusta un valor de pH del sistema de coagulación por medio de la adición de un ácido tal como ácido nítrico y ácido sulfúrico a la misma, y después el disolvente dispersante se separa de la solución de reacción para recuperar el polímero como un grumo. El grumo recuperado de este modo se lava con agua y se deshidrata, y después se seca por el uso de un secador de banda o similares para obtener E-SBR. Por lo tanto, después de coagular el polímero, el látex puede ser previamente mezclado, si es necesario, 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 Solución (S-SBR)

25 El S-SBR se puede producir por medio de un método de polimerización en solución ordinario. Por ejemplo, el estireno y butadieno se polimerizan en un disolvente por el uso de un metal activo aniónico polimerizable, si es necesario, en presencia de un compuesto polar.

30 Los ejemplos del metal activo aniónico polimerizable incluyen metales alcalinos tales como litio, sodio y potasio; metales alcalinos tales como el berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; y metales de tierras raras a base lantánido tales como lantano y neodimio. Entre estos metales activos, se prefieren los metales alcalinos y metales alcalinos, y más se prefieren los metales alcalinos. Los metales alcalinos se utilizan con mayor preferencia en forma de un compuesto de metal alcalino orgánico.

35 Los ejemplos específicos del compuesto de metal alcalino orgánico incluyen compuestos de monolitio orgánicos, tales como n-butil litio, sec-butil litio, t-butil litio, hexil litio, fenil-litio y litio estilbena; compuestos de litio orgánicos polifuncionales 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 más se prefieren los compuestos de monolitio orgánicos. La cantidad de compuesto de metal alcalino orgánico utilizado se puede determinar en forma apropiada de acuerdo con un peso molecular de S-SBR de acuerdo con lo requerido.

40 El compuesto orgánico de metal alcalino se puede utilizar en forma de una amida de metal alcalino orgánico, al permitir que una amina secundaria tal como una amina de dibutilo, amina de dihexilo y amina de dibencilo reaccione con el mismo.

45 Los ejemplos del compuesto polar incluyen compuestos de éter tales como éter de dibutilo, éter dietílico, tetrahidrofurano, dioxano y éter dietílico de etilenglicol; piridina; aminas terciarias tales como etilendiamina tetrametil y trimetilamina; y alcóxidos de metales alcalinos tales como potasio-t-butóxido de potasio; y compuestos de fosfina. El compuesto polar con preferencia se utiliza en una cantidad de 0,01 a 1000 equivalentes mol sobre la base del compuesto de metal alcalino orgánico.

50 Los 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 con preferencia se utilizan en una cantidad tal que un monómero se disuelve normalmente en el mismo a una concentración de 1 a 50% en masa.

55 La temperatura utilizada en la reacción de polimerización anterior por lo general es de -80 a 150 °C, con preferencia de 0 a 100 °C y con mayor preferencia de 30 a 50 °C. El método de polimerización puede ser un método por lotes o un método continuo. También, con el fin de mejorar una capacidad de copolimerización aleatorio entre el estireno y el butadieno, el estireno y el butadieno se suministran con preferencia a la solución de reacción de una manera continua o intermitente de manera tal que una relación de composición entre el estireno y butadieno en el sistema de polimerización se encuentre dentro de un intervalo específico.

La reacción de polimerización se puede detener por medio de la adición de un alcohol tal como metanol e isopropanol como un reactivo de terminación al sistema de reacción. La solución de reacción de polimerización obtenida después de detener la reacción de polimerización se puede someter directamente a secado o separación por vapor para eliminar el disolvente de la misma, recuperando así la S-SBR como el objetivo.

- 5 Por lo tanto, antes de retirar el disolvente, la solución de reacción de polimerización puede ser mezclada previamente con un aceite extendedor para recuperar el S-SBR en forma de un caucho extendido con aceite.

Caucho de Estireno-Butadieno Modificado SBR Modificado)

- 10 En la presente invención, también se puede utilizar un SBR modificado producido por medio de la introducción de un grupo funcional en SBR. Los ejemplos del grupo funcional para ser introducido en SBR incluyen un grupo amino, un grupo alcoxisililo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi y un grupo carboxilo.

- 15 Como el método de producción del SBR modificado, se puede utilizar, por ejemplo, el método en el que antes de añadir el reactivo de terminación, un reactivo de acoplamiento tal como tetracloruro de estaño, tetraclorosilano, dimetil diclorosilano, dimetil dietoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, 3-aminopropil trietoxisilano, tetraglicidil-1,3-bisaminometil ciclohexano y 2,4-diisocianato de tolueno, que son capaces de reaccionar con un extremo activo de la cadena polimérica, un reactivo de modificación de final de cadena, tales como 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y N-vinil pirrolidona, o el otro reactivo modificador de acuerdo con lo descrito en la Patente JP 2011-132298A se añade al sistema de reacción de polimerización.

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

- 20 Caucho de Isopreno

- 25 El caucho de isopreno puede ser un caucho de isopreno comercialmente disponible que se puede obtener, por ejemplo, por medio de la polimerización por el uso de un catalizador a base de Ziegler tales como catalizadores de tetrahaluro-trialquilo de titanio a base de aluminio, catalizadores a base de cloruro de dietil aluminio-cobalto, catalizadores a base de aluminio-boro de trialquilo y trifluoruro de níquel, y catalizadores de dietil aluminio de cloruro a base de níquel; un catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos tales como catalizadores a base de ácido de neodimio ácido de sal de Lewis y aluminio orgánico de trietil; o un compuesto de metal alcalino orgánico de acuerdo con lo utilizado en forma similar para la producción de la S-SBR. Entre estos cauchos de isopreno, se prefieren los cauchos de isopreno obtenidos por medio de la polimerización con el catalizador a base de Ziegler debido a un alto contenido de isómero cis del mismo. Además, también se pueden utilizar aquellos cauchos de isopreno que tienen un contenido de isómero cis ultra alto que son producidos por el uso del catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos.
- 30

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

- 40 El peso molecular promedio en peso del caucho de isopreno con preferencia es de 90.000 a 2.000.000 y con mayor preferencia de 150.000 a 1.500.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del caucho de isopreno cae dentro del intervalo especificado con anterioridad, la composición de caucho resultante puede exhibir una buena capacidad de procesamiento y una buena resistencia mecánica.

- 45 El caucho de isopreno puede tener parcialmente una estructura ramificada o puede contener parcialmente un grupo funcional polar por el uso de un reactivo modificador de tipo polifuncional, por ejemplo, un reactivo modificador tal como tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio, un alcoxisilano que contiene un grupo epoxi en una molécula del mismo, y un alcoxisilano que contiene grupo amino.

Caucho de Butadieno

- 50 El caucho de butadieno puede ser un caucho de butadieno comercialmente disponible que se puede obtener, por ejemplo, por medio de la polimerización por el uso de un catalizador a base de Ziegler tales como catalizadores a base de trialquilo de aluminio-tetrahaluro de titanio, catalizadores a base de cloruro de cobalto-dietil aluminio, catalizadores a base de trialquilo de aluminio y catalizadores a base de cloruro de níquel-aluminio de dietilo de trifluoruro de boro-níquel; un catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos tales como catalizadores a base de ácido de neodimio ácido de sal de Lewis de trietil aluminio-orgánico; o un compuesto de metal alcalino orgánico de acuerdo con lo utilizado en forma similar para la producción de la S-SBR. Entre estos cauchos de butadieno, se prefieren los cauchos de butadieno obtenidos por medio de la polimerización con el catalizador a base de Ziegler debido a un alto contenido de isómero cis del mismo. Además, también se pueden utilizar aquellos cauchos de butadieno que tienen un contenido de isómero cis ultra alto que son producidos por el uso del
- 55

catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos.

5 El caucho de butadieno tiene un contenido de vinilo de 50% en masa o menos, con preferencia 40% en masa o menos, y con mayor preferencia 30% en masa o menos. Cuando el contenido de vinilo de caucho de butadieno es más de 50% en masa, la composición de caucho resultante tiende a deteriorarse en su rendimiento de resistencia a la rodadura. El límite inferior del contenido de vinilo de caucho de butadieno no está limitado en particular. La temperatura de transición vítrea del caucho de butadieno puede variar dependiendo del contenido de vinilo de los mismos, y con preferencia es -40 °C o inferior y con mayor preferencia -50 °C o inferior.

10 El peso molecular promedio en peso del caucho de butadieno con preferencia es de 90.000 a 2.000.000, con mayor preferencia de 150.000 a 1.500.000 y aún con mayor preferencia de 250.000 a 800.000. Cuando el peso molecular promedio en peso de caucho de butadieno está comprendido en el intervalo especificado con anterioridad, la composición de caucho resultante puede exhibir una buena capacidad de procesamiento y una buena resistencia mecánica.

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

20 Como el caucho sintético distinto de SBR, el caucho de isopreno y el caucho de butadieno, se pueden utilizar uno o más cauchos seleccionados del grupo que consiste en un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un caucho de dieno etileno propileno, un caucho de copolímero de acrilonitrilo butadieno y un caucho de cloropreno. El método de producción de estos cauchos no está limitado en particular, y cualquier caucho sintético disponible en el mercado adecuado también se puede utilizar en la presente invención.

25 En la presente invención, cuando se utiliza el componente de caucho (B) en combinación con el copolímero (A) mencionado con anterioridad, es posible mejorar una capacidad de procesamiento de la composición de caucho resultante, una capacidad de dispersión de negro de carbono, sílice, etc., en el mismo y un rendimiento de resistencia a la rodadura del mismo.

30 Cuando se utiliza una mezcla de dos o más tipos de cauchos sintéticos, la combinación de los cauchos sintéticos se puede seleccionar en forma opcional a menos que los efectos de la presente invención se vean influenciados en forma negativa. Además, varias propiedades de la composición de caucho resultante, tales como un rendimiento de resistencia a la rodadura y una resistencia al desgaste se pueden controlar en forma adecuada por medio de la selección de una combinación adecuada de los cauchos sintéticos.

Por lo tanto, el método para la producción del caucho utilizado como el componente de caucho (B) en la presente invención no está limitado en particular, y también se puede utilizar cualquier producto disponible en el mercado como el caucho.

35 La composición de caucho con preferencia contiene el copolímero (A) anterior en una cantidad de 0,1 a 100 partes en masa, con mayor preferencia de 0,5 a 50 partes en masa y aún con mayor preferencia de 1 a 30 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B) anterior desde el punto de vista de mejorar un rendimiento de resistencia a la rodadura y una resistencia al desgaste de la composición de caucho.

Negro de Carbono (C)

40 Los ejemplos de negro de carbono (C) utilizables en la presente invención incluyen los negros de carbono tales como negro de horno, negro de canal, negro térmico, negro de acetileno y negro de 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.

45 Los ejemplos de productos comercialmente disponibles del negro de horno incluyen "DIABLACK" disponible de Mitsubishi Chemical Corp., y "SEAST" disponible de Tokai Carbon Co., Ltd. Los ejemplos de productos comercialmente disponibles del negro de acetileno incluyen "DENKABLACK" disponible de Denki Kagaku Kogyo K.K. Los ejemplos de productos comercialmente disponibles del negro de Ketjen incluyen "ECP600JD" disponible de Lion Corp.

50 El negro de carbono (C) se puede someter a un tratamiento de 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 la realización de un tratamiento de oxidación de la superficie del mismo, desde el punto de vista de la mejora de una capacidad de humectación o una capacidad de dispersión del negro de carbono (C) en el copolímero (A) y el componente de caucho (B). Además, desde el punto de vista de la mejora de una resistencia mecánica de la composición de caucho de la presente invención, el negro de carbono se puede someter a un tratamiento térmico a una temperatura de 2.000 a 3.000 °C en presencia de un catalizador de grafitización. Como catalizador de grafitización, en forma adecuada se puede utilizar boro, óxidos de boro (tales como, por ejemplo, B₂O₂, B₂O₃, B₄O₃ y B₄O₅), oxoácidos de boro (tales como, por ejemplo, ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetrabórico) y sales de

55

los mismos, carburos de boro (tales como, por ejemplo, B₄C y B₆C), nitruro de boro (tales como BN) y otros compuestos de boro.

5 El tamaño promedio de las partículas del negro de carbono (C) se puede controlar por medio de pulverización o similares. Con el fin de pulverizar el negro de carbono (C), se puede utilizar 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 ej., un molino de laminación, un molino de vibración y un molino planetario), un molino de agitación (tal como un molino de bolas, una moledora, un molino de tubo de flujo y un molino anular) o similares.

10 El negro de carbono (C) con preferencia tiene un tamaño de partícula promedio de 5 a 100 nm y con mayor preferencia de 10 a 80 nm desde el punto de vista de la mejora de una capacidad de dispersión en la composición de caucho y una resistencia mecánica de la composición de caucho.

Por lo tanto, el tamaño de partícula promedio del negro de carbono (C) se puede determinar por medio del cálculo de un valor promedio de diámetros de partículas de negro de carbono medido por el uso de un microscopio electrónico del tipo de transmisión.

15 En la composición de caucho de la presente invención, el negro de carbono (C) se compone con preferencia en una cantidad de 0,1 a 150 partes en masa, con mayor preferencia de 2 a 150 partes en masa, aún con mayor preferencia de 5 a 90 partes en masa, e incluso aún con mayor preferencia de 20 a 80 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B). Cuando la cantidad de negro de carbono (C) compuesto cae dentro del intervalo especificado con anterioridad, la composición de caucho resultante no sólo es excelente en cuanto a su resistencia mecánica, su dureza y su capacidad de procesamiento, sino que también exhibe una buena capacidad de dispersión del negro de carbono (C) en el mismo.

Sílice (D)

25 Los ejemplos de la sílice (D) incluyen sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro), silicato de calcio y silicato de aluminio. Entre estos ácidos silícicos, desde el punto de vista de mejorar en forma adicional una capacidad de procesamiento, una resistencia mecánica y una resistencia al desgaste de la composición de caucho resultante, se prefiere la sílice húmeda. Estas sílices se pueden utilizar solas o en combinación de cualesquiera dos o más de las mismas.

30 La sílice (D) con preferencia tiene un tamaño de partícula promedio de 0,5 a 200 nm, con mayor preferencia de 5 a 150 nm, aún con mayor preferencia de 10 a 100 nm, e incluso aún con mayor preferencia de 10 a 60 nm desde el punto de vista de la mejora de una capacidad de procesamiento, un rendimiento de resistencia a la rodadura, una resistencia mecánica y una resistencia al desgaste de la composición de caucho resultante.

Por lo tanto, el tamaño de partícula promedio de la sílice (D) se puede determinar por medio del cálculo de un valor promedio de diámetros de partículas de sílice medido por el uso de un microscopio electrónico del tipo de transmisión.

35 En la composición de caucho de la presente invención, la sílice (D) se compone con preferencia en una cantidad de desde 0,1 a 150 partes en masa, con mayor preferencia de 0,5 a 130 partes en masa, aún con mayor preferencia de 5 a 100 partes en masa e incluso aún con mayor preferencia de 5 a 95 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B). Cuando la cantidad de la sílice (D) compuesta cae dentro del intervalo especificado con anterioridad, la composición de caucho resultante se puede mejorar en cuanto a su capacidad de procesamiento, su rendimiento de resistencia a la rodadura, su resistencia mecánica y su resistencia al desgaste.

40 La composición de caucho de acuerdo con la presente invención con mayor preferencia contiene el copolímero (A) anterior, negro de carbono (C) y sílice (D) en cantidades de 0,1 a 100 partes en masa, de 0,1 a 150 partes en masa y de 0,1 a 150 partes en masa, respectivamente, sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B) anterior.

Componentes Opcionales

45 Reactivo de Acoplamiento de Silano

La composición de caucho de acuerdo con la presente invención también contiene con preferencia un reactivo de acoplamiento de silano. Como el reactivo de acoplamiento de silano, se puede utilizar un compuesto a base de sulfuro, un compuesto a base de mercapto, un compuesto a base de vinilo, un compuesto a base de amino, un compuesto a base de glicidoxi, un compuesto a base de nitro, un compuesto a base de cloro, etc.

50 Los ejemplos del compuesto a base de sulfuro incluyen bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro, bis(2-trietoxisililetil)tetrasulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil)tetrasulfuro, bis(2-trimetoxisililetil)tetrasulfuro, bis(3-trietoxisililpropil)trisulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil)trisulfuro, bis(3-trietoxisililpropil)disulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil)disulfuro, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-N,N-dimetil tiocarbamoilo, 3- tetrasulfuro de trietoxisililpropil-N,N-dimetil tiocarbamoilo, tetrasulfuro de 2-trimetoxisililetil-N,N-dimetil tiocarbamoilo, tetrasulfuro de

3-trimetoxisililpropil benzotiazol, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil benzotiazol, monosulfuro de 3-trietoxisililpropil metacrilato y monosulfuro de 3-trimetoxisililpropil metacrilato.

Los ejemplos del compuesto a base de mercapto incluyen trimetoxisilano de 3-mercaptopropilo, trietoxisilano de 3-mercaptopropilo, trimetoxisilano de 2-mercaptoetilo y trietoxisilano de 2-mercaptoetilo.

5 Los ejemplos del compuesto a base de vinilo incluyen trietoxisilano de vinilo y trimetoxisilano de vinil.

Los ejemplos del compuesto a base de amino incluyen trietoxisilano de 3-aminopropilo, trimetoxisilano de 3-aminopropilo, trietoxisilano de 3-(2-aminoetil)aminopropilo y trimetoxisilano de 3-(2-aminoetil)aminopropilo.

Los ejemplos del compuesto a base de glicidoxi incluyen trietoxisilano de γ -glicidoxipropilo, trimetoxisilano de γ -glicidoxipropilo, dietoxisilano de γ -glicidoxipropil metilo y dimetoxisilano de γ -glicidoxipropil metilo.

10 Los ejemplos del compuesto a base de nitro incluyen trimetoxisilano de 3-nitropropilo y trietoxisilano de 3-nitropropilo.

Los ejemplos del compuesto a base de cloro incluyen trimetoxisilano de 3-cloropropilo, trietoxisilano de 3-cloropropilo, trimetoxisilano de 2-cloroetilo y trietoxisilano de 2-cloroetilo.

15 Estos reactivos de acoplamiento de silano se pueden utilizar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. Entre estos reactivos de acoplamiento de silano, desde los puntos de vista de un gran efecto de adición y bajos costos, se prefieren bis(3-trietoxisililpropil)disulfuro, bis(3-trimetoxisilano trietoxisililpropil)tetrasulfuro y 3-mercaptopropilo.

20 El contenido del reactivo de acoplamiento de silano en la composición de caucho con preferencia es de 0,1 a 30 partes en masa, con mayor preferencia de 0.5 a 20 partes en masa y aún con mayor preferencia de 1 a 15 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa de la sílice (D). Cuando el contenido del reactivo de acoplamiento de silano en la composición de caucho está comprendido en el intervalo especificado con anterioridad, la composición de caucho resultante se puede mejorar en cuanto a su capacidad de dispersión, su efecto de acoplamiento, su propiedad de refuerzo y su resistencia al desgaste.

Otros Rellenos

25 A los efectos de la mejora de una resistencia mecánica de la composición de caucho, la mejora de diversas propiedades tales como una resistencia al calor y una resistencia a la intemperie de la misma, el control de una dureza de la misma, y además una mejora de la economía por medio de la adición de un extensor a la misma, la composición de caucho de acuerdo con la presente invención puede contener además un relleno distinto del negro de carbono (C) y la sílice (D), si es necesario.

30 El relleno distinto del negro de carbono (C) y la sílice (D) se puede seleccionar en forma apropiada de acuerdo con las aplicaciones de la composición de caucho obtenida. Por ejemplo, como el relleno, se pueden utilizar una o más cargas seleccionadas entre el grupo que consiste en rellenos orgánicos, y rellenos inorgánicos tales como arcilla, talco, mica, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, sulfato de bario, óxido de titanio, fibras de vidrio, cargas fibrosas y globos de vidrio. El contenido del relleno anterior en la composición de caucho de la presente invención, si está compuesto en el mismo, con preferencia es de 0,1 a 120 partes en masa; con mayor preferencia de 5 a 90 partes en masa y aún con mayor preferencia de 10 a 80 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B). Cuando el contenido de la carga en la composición de caucho está comprendido en el intervalo especificado con anterioridad, la composición de caucho resultante se puede mejorar en forma adicional en cuanto a su resistencia mecánica.

40 La composición de caucho de acuerdo con la presente invención también puede contener, si es necesario, un reactivo de reblandecimiento con el fin de mejorar una capacidad de procesamiento, una capacidad de flujo o similar de la composición de caucho resultante a menos que los efectos de la presente invención se vean influenciados en forma negativa. Los ejemplos del reactivo de reblandecimiento incluyen un aceite de proceso, tal como un aceite de silicona, un aceite de aroma, extractos aromáticos destilados tratados (TDAE, por su sigla en inglés), solvatos extraídos leves (MES, por su sigla en inglés), extractos aromáticos residuales (RAE, por su sigla en inglés), un aceite de parafina y un aceite nafténico; un componente de resina tales como resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de hidrocarburos alicíclicos, resinas a base de C9, resinas a base de colofonia, resinas a base de cumarona-indeno y resinas a base de fenol; 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. Por lo tanto, los copolímeros anteriores pueden estar en la forma de un copolímero de bloques o un copolímero aleatorio. El polímero líquido con preferencia tiene un peso molecular promedio en peso de 500 a 100.000 desde el punto de vista de una buena capacidad de procesamiento de la composición de caucho resultante. El aceite de proceso anterior, el componente de resina o polímero líquido como reactivo de reblandecimiento se compone con preferencia en la composición de caucho de la presente invención en una cantidad de menos de 50 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).

La composición de caucho de acuerdo con la presente invención también puede contener un homopolímero de β -farneseno, a menos que los efectos de la presente invención se vean influenciados en forma negativa. El contenido de homopolímero de β -farneseno en la composición de caucho, si es compuesto en el mismo, con preferencia es menor de 50 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).

- 5 La composición de caucho de acuerdo con 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, una cera, un lubricante, un estabilizador de luz, un retardante de combustión, una ayuda a la transformación, un colorante tal como pigmentos y colorantes, un retardante de llama, un reactivo antiestático, un reactivo de mateado, un reactivo de anti-bloqueo, un absorbente ultravioleta, un reactivo de liberación, un reactivo de formación de espuma, un
10 reactivo antimicrobiano, un reactivo a prueba de moho y un perfume, a los efectos de mejorar una resistencia a la intemperie, una resistencia al calor, una resistencia a la oxidación o similares de la composición de caucho resultante, a menos que los efectos de la presente invención se vean influenciados en forma negativa.

Los ejemplos del inhibidor de la oxidación incluyen compuestos a base de fenol impedidos, compuestos a base de fósforo, compuestos a base de lactona y compuestos a base de hidroxilo.

- 15 Los 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.

- La composición de caucho de la presente invención con preferencia se utiliza en la forma de un producto reticulado producido por medio de la adición de un reactivo de reticulación al mismo. Los ejemplos del reactivo de reticulación
20 incluyen compuestos de azufre y azufre, oxígeno, peróxidos orgánicos, resinas de fenol y resinas de aminoácidos, derivados de quinona y dioxima quinona, compuestos halogenados, compuestos de aldehído, compuestos de alcohol, compuestos epoxi, haluros metálicos y haluros metálicos orgánicos, y compuestos de silano. Entre estos reactivos de reticulación, se prefieren los compuestos de azufre. Estos reactivos de reticulación se pueden utilizar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. El reactivo de reticulación se compone con
25 preferencia en la composición de caucho en una cantidad de 0,1 a 10 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).

Cuando se utiliza azufre como el reactivo de reticulación, con preferencia se utiliza una ayuda de vulcanización o un acelerador de vulcanización en combinación con el reactivo de reticulación.

- 30 Los ejemplos de la ayuda de vulcanización incluyen ácidos grasos tales como ácido esteárico y óxidos metálicos tales como óxido de zinc.

- Los ejemplos del acelerador de vulcanización incluyen compuestos a base de guanidina, compuestos de sulfeno a base de amida, compuestos a base de tiazol, compuestos a base de tiuram, compuestos a base de tiourea, compuestos a base de ácido ditiocarbámico, compuestos a base de aldehído-amina o compuestos a base de aldehído-amoníaco, compuestos a base de imidazolina y compuestos a base de xantato. Estas ayudas de vulcanización o aceleradores de vulcanización se pueden utilizar solos o en combinación de cualesquiera dos o más
35 de los mismos. La ayuda de vulcanización o acelerador de vulcanización se compone con preferencia 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 (B).

- El método para la producción de la composición de caucho de la presente invención no está limitado en particular, y se puede utilizar cualquier método adecuado en la presente invención, con la condición de que los respectivos componentes se mezclen de manera uniforme entre sí. El método para mezclar de manera uniforme los componentes respectivos se puede llevar a cabo, por ejemplo, por el uso de una amasadora de tipo cerrado de un tipo de contacto o un tipo de mallado tal como una amasadora de timón, un mezclador Brabender, un mezclador Banbury y un mezclador interno, una extrusora de un solo tornillo, una extrusora de doble tornillo, un rodillo de
45 mezclado, un rodillo o similar, en un intervalo de temperatura por lo general de 70 a 270 °C.

Neumático

El neumático de acuerdo con la presente invención se produce por el uso de la composición de caucho de acuerdo con la presente invención, por lo menos como una parte del mismo, y por lo tanto puede mostrar una buena resistencia mecánica y un excelente rendimiento de resistencia a la rodadura.

50 Ejemplos

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

- 55 Los componentes respectivos utilizados en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos están de acuerdo con lo presentado a continuación.

Copolímero (A):

Los copolímeros (A-1) a (A-4) obtenido en los Ejemplos de Producción 1 a 4, respectivamente.

Componente de caucho (B):

Caucho natural "STR20" (caucho natural de Tailandia)

5 Caucho de estireno-butadieno "JSR1500" (disponible de JSR Corp.)

Caucho de butadieno "BR-01" (disponible de JSR Corp.)

Peso molecular promedio en peso = 550.000

Contenido de isómero cis = 95% en masa

Negro de carbono (C-1):

10 "DIABLACK H" disponible de Mitsubishi Chemical Corp.; tamaño de partícula promedio: 30 nm

Negro de carbono (C-2):

"DIABLACK I" disponible de Mitsubishi Chemical Corp.; tamaño de partícula promedio: 20 nm

Negro de carbono (C-3):

"SEAST V", disponible de Tokai Carbon Co., Ltd.; tamaño de partícula promedio: 60 nm

15 Sílice (D-1):

"ULTRASIL7000GR" disponible de Evonik Degussa Japan Co., Ltd.; sílice húmeda; tamaño de partícula promedio: 14 nm

Sílice (D-2):

"AEROSIL 300" disponible de Nippon Aerosil Co., Ltd.; sílice seca; tamaño de partícula promedio: 7 nm

20 Sílice (D-3):

"NIPSIL E-74P", disponible de Tosoh Corporación de sílice; sílice húmeda; tamaño de partícula promedio: 74 nm

Poliisopreno:

Poliisopreno obtenido en el Ejemplo de Producción 5

Homopolímero de β -farneseno:

25 Homopolímero de β -farneseno obtenido en el Ejemplo de Producción 6

TDAE:

"VivaTec500", disponible de H & R Corp.

Reactivo de acoplamiento de silano:

"Si75" (disponible de Evonik Degussa Japan Co., Ltd.)

30 Ácido Esteárico:

"LUNAC S-20"(disponible de Kao Corp.)

Óxido de Zinc:

Óxido de zinc (disponible de Sakai Chemical Industry Co., Ltd.)

Antioxidante (1):

35 "NOCRAC 6C" (disponible de Ouchi Shinko Chemical Industry Co., Ltd.)

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 vulcanización (1)

"NOCCELER NS" (disponible de Ouchi Shinko Chemical Industry Co., Ltd.)

5 Acelerador de vulcanización (2):

"NOCCELER CZ-G" (disponible de Ouchi Shinko Chemical Industry Co., Ltd.)

Acelerador de vulcanización (3):

"NOCCELER D" (disponible de Ouchi Shinko Chemical Industry Co., Ltd.)

Acelerador de vulcanización (4):

10 "NOCCELER OTC-N" (disponible de Ouchi Shinko Chemical Industry Co., Ltd.)

Ejemplo de Producción 1: Producción de copolímero aleatorio de β -farneseno/isopreno (A-1)

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y después secado, se cargó con 1490 g de ciclohexano como disolvente y 12,4 g de sec-butil litio (en la forma de una solución de ciclohexano de 10,5% en masa) como un iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50 °C, y 1.500 g de una mezcla de isopreno (a) y β -farneseno (b) (que se preparó previamente por medio de la mezcla de 300 g de isopreno (a) y 1.200 g de β -farneseno (b) en un cilindro) se añadió al mismo a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. La solución de reacción de polimerización resultante se trató con metanol y después se lavó con agua. Luego de separar el agua de la solución de reacción de polimerización lavada de este modo, la solución resultante se secó a 70 °C durante 12 hs, de este modo se obtuvo un copolímero aleatorio de β -farneseno/isopreno (A-1). Varias propiedades del copolímero aleatorio de β -farneseno/isopreno (A-1) obtenido de este modo se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo de Producción 2: Producción de copolímero aleatorio de β -farneseno/ isopreno

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y después secado, se cargó con 1790 g de ciclohexano como disolvente y 100,9 g de sec-butil litio (en la forma de una solución de ciclohexano de 10,5% en masa) como un iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50 °C, y 1.200 g de una mezcla de isopreno (a) y β -farneseno (b) (que se preparó previamente por medio de la mezcla de 480 g de isopreno (a) y 720 g de β -farneseno (b) en un cilindro) se añadió al mismo a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. La solución de reacción de polimerización resultante se trató con metanol y después se lavó con agua. Luego de separar el agua de la solución de reacción de polimerización lavada de este modo, la solución resultante se secó a 70 °C durante 12 hs, de este modo se obtuvo un copolímero aleatorio de β -farneseno/isopreno (A-2). Varias propiedades del copolímero aleatorio de β -farneseno/isopreno (A-2) obtenido de este modo se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo de Producción 3 Producción de copolímero de bloque de β -farneseno/isopreno

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y después secado, se cargó con 2090 g de ciclohexano como disolvente y 8,2 g de sec-butil litio (en la forma de una solución de ciclohexano de 10,5% en masa) como un iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50 °C, y se añadieron 360 g de isopreno (a) al mismo a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 540 g de β -farneseno (b) a la solución de reacción de polimerización a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó en forma adicional durante 1 h. La solución de reacción de polimerización resultante se trató con metanol y después se lavó con agua. Luego de separar el agua de la solución de reacción de polimerización lavada de este modo, la solución resultante se secó a 70 °C durante 12 hs, de este modo se obtuvo un copolímero de bloque de β -farneseno/isopreno (A-3). Varias propiedades del copolímero de bloque de β -farneseno/isopreno (A-3) obtenido de este modo se muestran en la Tabla 1.

Ejemplo de Producción 4: Producción de copolímero de bloque de β -farneseno/isopreno/ β -farneseno (A-4)

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y luego secado, se cargó con 1670 g de ciclohexano como disolvente y 100,2 g de sec-butil litio (en la forma de una solución de ciclohexano de 10,5% en masa) como un iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50 °C, y se añadieron 336 g de β -farneseno (b) al mismo a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 448 g de isopreno (a) a la solución de reacción de polimerización a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó en forma adicional durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 336 g de β -farneseno (b) a la solución de reacción de polimerización a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó en forma adicional durante 1 h. La solución de reacción de polimerización resultante se trató con metanol y después se lavó con agua.

Luego de separar el agua de la solución de reacción de polimerización lavada de este modo, la solución resultante se secó a 70 °C durante 12 hs, de este modo se obtuvo un copolímero de bloque de β-farneseno/isopreno/β-farneseno (A-4). Varias propiedades del copolímero de bloque de β-farneseno/isopreno/β-farneseno (A-4) obtenido de este modo se muestran en la Tabla 1.

5 Ejemplo de Producción 5: Producción de poliisopreno

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y después secado, se cargó con 600 g de hexano y 44,9 g de n-butil litio (en la forma de una solución de hexano de 17% en masa). El contenido del recipiente de reacción se calentó a 70 °C, y se añadieron 2050 g de isopreno al mismo, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. La solución de reacción de polimerización resultante se mezcló con metanol y después se lavó con agua. Luego de separar el agua de la solución de reacción de polimerización lavada de este modo, la solución resultante se secó a 70 °C durante 12 hs, de este modo se obtuvo un poliisopreno que tenía propiedades de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 1.

Ejemplo de Producción 6 Producción de homopolímero de β-farneseno

Un recipiente de reacción a presión previamente purgado con nitrógeno y después secado, se cargó con 274 g de hexano como disolvente y 1,2 g de n-butil litio (en la forma de una solución de hexano de 17% en masa) como un iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50 °C, y se añadieron 272 g de β-farneseno al mismo, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. Sucesivamente, la solución de reacción de polimerización resultante se trató con metanol y después se lavó con agua. Luego de separar el agua de la solución de reacción de polimerización lavada de este modo, la solución resultante se secó a 70 °C durante 12 hs, de este modo se obtuvo un homopolímero de β-farneseno. Varias propiedades del homopolímero de β-farneseno obtenido de este modo se muestran en la Tabla 1.

Por lo tanto, el peso molecular promedio en peso y la viscosidad de fusión de cada uno del copolímero (A), el poliisopreno y el homopolímero de β-farneseno se midieron por medio de los siguientes métodos.

(Método de Medición del Peso Molecular Promedio en Peso)

25 El peso molecular promedio en peso (Mw) y la distribución de peso molecular (Mw/Mn) de cada uno del copolímero (A), el poliisopreno y el homopolímero de β-farneseno se midieron por medio de GPC (cromatografía de permeación en gel) en términos de un peso molecular de poliestireno como sustancia del estándar de referencia. Los dispositivos y las condiciones de medición son las siguientes.

- Aparato: Dispositivo de GPC "GPC8020" disponible de Tosoh Corp.
- 30 • Columna de separación: "TSKge1G4000HXL" disponible de Tosoh Corp.
- Detector: "RI-8020", disponible de Tosoh Corp.
- Eluyente: Tetrahidrofurano
- Velocidad de flujo del eluyente: 1,0 ml/min
- Concentración de la muestra: 5 mg/10 ml
- 35 • Temperatura de la columna: 40 °C

(Método para Medir la Viscosidad de Fusión)

La viscosidad de fusión de cada uno del copolímero (A), el poliisopreno y el homopolímero de β-farneseno se midió a 38 °C por el uso de un viscosímetro de tipo B disponible de Brookfield Engineering Labs.

Tabla 1

	Polímero	Forma de polimerización	$\frac{a}{(a)+(b)}$ (% en masa)	Peso molecular promedio en peso (x 10 ³)	Distribución de peso molecular Mw/Mn	Viscosidad de fusión (a 38 °C) (Pa • s)
Ejemplo de Producción 1	Copolímero (A-1)	Aleatoria	20	101	1,1	88
Ejemplo de Producción 2	Copolímero (A-2)	Aleatoria	40	98	1,05	232
Ejemplo de Producción 3	Copolímero (A-3)	Bloqueo	40	99	1,02	258

Ejemplo de Producción 4	Copolímero (A-4)	Bloqueo	40	96	1,06	293
Ejemplo de Producción 5	Poliisopreno	-	-	32	1,1	74
Ejemplo de Producción 6	Homopolímero de β -farneseno	-	-	140	1,1	65

Ejemplos 1 a 13 y Ejemplos Comparativos 1 a 8

5 El copolímero (A), el componente de caucho (B), el negro de carbono (C), la sílice (D), el reactivo de acoplamiento de silano, el poliisopreno, el TDAE, el ácido esteárico, el óxido de zinc y el antioxidante se cargaron en las respectivas proporciones de composición de acuerdo con lo mostrado en las Tablas 2 a 4 en un mezclador Banbury de tipo cerrado y se amasaron juntos durante 6 min de manera tal que la temperatura inicial fuera de 75 °C y la temperatura de la resina alcanzara 160 °C. La mezcla resultante primero se sacó del mezclador, y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se colocó en un rodillo de mezclado, y después de la adición de azufre y el acelerador de vulcanización a la misma, el contenido del rodillo de mezclado se amasó a 60 °C durante 6 min, de este modo se obtuvo una composición de caucho. La viscosidad Mooney de la composición de caucho obtenida de este modo se midió por medio del siguiente método.

10 Además, la composición de caucho resultante se moldeó a presión (a 145 °C durante 20 a 60 min) para preparar una lámina (espesor: 2 mm). La lámina preparada de este modo se evaluó por una resistencia a la tracción en la rotura, una pérdida de abrasión de DIN y un rendimiento de resistencia a la rodadura por medio de los siguientes métodos. Los resultados se muestran en las Tablas 2 a 4.

(1) Viscosidad Mooney

20 Como un índice de una capacidad de procesamiento de la composición de caucho, la viscosidad Mooney (ML1+4) de la composición de caucho antes de ser curada se midió a 100 °C de acuerdo con JIS K 6300. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 2 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 3 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 6. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 4 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 8. Por lo tanto, el valor de la viscosidad Mooney más pequeño indica una capacidad de procesamiento más excelente.

25 (2) Resistencia a la Tracción en la Rotura

30 Una lámina preparada a partir de la composición de caucho producida en los Respetivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos se colocó en una pieza de ensayo JIS Núm. 3 con forma de mancuerna, y la pieza de ensayo obtenida se sometió a una medición de una resistencia a la tracción en la rotura de la misma por el uso de un medidor de tracción disponible de Instron Corp., de acuerdo con JIS K 6251. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 2 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 3 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 6. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 4 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 8. Por lo tanto, el mayor valor indica una mejor resistencia a la tracción en la rotura de la composición de caucho.

35 (3) Pérdida de Abrasión de DIN

40 La composición de caucho se midió para la pérdida de abrasión de DIN bajo una carga de 10 N a una distancia de abrasión de 40 m de acuerdo con JIS K 6264. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 2 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 3 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 6. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 4 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 8. Por lo tanto, el valor más pequeño indica una menor pérdida de abrasión de la composición de caucho.

45 (4) Rendimiento de Resistencia a la rodadura

50 Una lámina preparada a partir de la composición de caucho producida en los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos se cortó en una pieza de ensayo que tenía un tamaño de 40 mm de longitud x 7 mm de ancho. La pieza de ensayo obtenida de este modo se sometió a una medición de tan δ como un índice de un rendimiento de resistencia a la rodadura de la composición de caucho por el uso de un aparato de medición de la viscoelasticidad dinámica disponible de GABO GmbH bajo las condiciones que incluyen una temperatura de medición de 60 °C, una

5 frecuencia de 10 Hz, una deformación estática de 10% y una deformación dinámica de 2%. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 2 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 3 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 6. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 4 son valores relativos con base en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 8. Por lo tanto, el valor más pequeño indica un rendimiento de resistencia a la rodadura excelente de la composición de caucho.

Tabla 2

	Ejemplos				Ejemplos Comparativos		
	1	2	3	4	1	2	3
Composición (partes en masa)							
Componente (A)							
Copolímero (A1)	10						
Copolímero (A2)		10					
Copolímero (A3)			10				
Copolímero (A4)				10			
Poliisopreno					10		
TDAE						10	
Componente (B)							
Caucho natural	100	100	100	100	100	100	100
Componente (C)							
Negro de carbono (C-1)	50	50	50	50	50	50	50
Componentes Opcionales							
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2
Reactivo de acoplamiento de silano	4	4	4	4	4	4	4
Óxido de zinc	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1	1	1	1	1	1
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Acelerador de vulcanización (1)	1	1	1	1	1	1	1
Propiedades							
Viscosidad Mooney (valor relativo)	75	76	78	78	81	75	100
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	92	93	93	96	92	89	100
Pérdida de abrasión de DIN (valor relativo)	107	107	101	104	107	114	100
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60 °C; tan δ) (valor relativo)	99	103	103	95	110	119	100

10 Las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 exhiben una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 3 y por lo tanto una buena capacidad de procesamiento. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 fueron excelentes en el rendimiento de resistencia a la rodadura en comparación con las de los Ejemplos Comparativos 1 y 2, y también se impidió que se deterioren en

cuanto a la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste.

Tabla 3

	Ejemplos					Ejemplos Comparativos		
	5	6	7	8	9	4	5	6
Composición (partes en masa)								
Componente (A)								
Copolímero (A'1)	10							
Copolímero (A'2)		10			10			
Copolímero (A'3)			10					
Copolímero (A'4)				10				
Poliisopreno						10	10	
Componente (B)								
Caucho de estireno-butadieno	100	100	100	100	100	100	100	100
Componente (C)								
Negro de carbono (C-1)	25	25	25	25		25		25
Negro de carbono (C-3)					5		5	
Componente (D)								
Sílice (D-1)	25	25	25	25	40	25	40	25
Sílice (D-2)					10		10	
Componentes Opcionales								
Reactivo de acoplamiento de silano	2	2	2	2	4	2	4	2
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1
Óxido de zinc	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
Antioxidante (2)	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
Acelerador de vulcanización (2)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,35	0,4	0,35	0,4
Acelerador de vulcanización (3)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3	0,5	0,3
Acelerador de vulcanización (4)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,5	1,2	1,5	1,2
Propiedades								
Viscosidad Mooney (valor relativo)	77	76	79	77	88	77	87	100
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	90	98	90	95	81	90	80	100
Pérdida de abrasión de DIN (valor relativo)	110	107	105	105	114	114	114	100
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60 °C; tan δ) (valor relativo)	100	101	101	101	96	104	100	100

5 Las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 exhibieron una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 6 y por lo tanto una buena capacidad de procesamiento. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 eran excelentes en el rendimiento de resistencia a la rodadura en comparación con la del Ejemplo Comparativo 4, y también se impidió que se deteriorara en cuanto a la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste.

10 A partir de la comparación entre el Ejemplo 9 y el Ejemplo Comparativo 5, se confirmó que cuando se controlaba un tamaño de partícula promedio del negro de carbono (C) para el intervalo de 5 a 100 nm y un tamaño de partícula promedio de la sílice (D) para el intervalo de 0,5 a 200 nm, la composición de caucho resultante exhibió una buena capacidad de procesamiento, se impidió que se deteriorara en cuanto a la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste, y era excelente en cuanto al rendimiento de resistencia a la rodadura.

Tabla 4

	Ejemplos				Ejemplos Comparativos	
	10	11	12	13	7	8
Composición (partes en masa)						
Componente (A)						
Copolímero (A`1)	10					
Copolímero (A`2)		10				
Copolímero (A`3)			10			
Copolímero (A`4)				10		
Poliisopreno					10	
Componente (B)						
Caucho de estireno-butadieno	100	100	100	100	100	100
Componente (D)						
Sílice (D-1)	50	50	50	50	50	50
Componentes Opcionales						
Reactivo de acoplamiento de silano	4	4	4	4	4	4
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1
Óxido de zinc	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1	1	1	1	1
Antioxidante (2)	1	1	1	1	1	1
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Acelerador de vulcanización (2)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Acelerador de vulcanización (3)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acelerador de vulcanización (4)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Propiedades						
Viscosidad Mooney (valor relativo)	88	90	89	90	87	100
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	80	81	87	80	80	100
Pérdida de abrasión de DIN (valor relativo)	118	117	118	116	118	100
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60 °C; tan δ) (valor relativo)	99	98	98	98	104	100

5 Las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 10 a 13 exhibieron una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 8 y por lo tanto una buena capacidad de procesamiento. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 10 a 13 eran excelentes en el rendimiento de resistencia a la rodadura en comparación con la del Ejemplo Comparativo 7, y también se impidió que se deterioren en cuanto a la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste.

Ejemplos 14 a 20 y Ejemplos Comparativos 9 a 14

10 El copolímero (A), el componente de caucho (B), el negro de carbono (C), la sílice (D), el homopolímero de β -farneseno, el poliisopreno, el reactivo de acoplamiento de silano, el TDAE, el ácido esteárico, el óxido de zinc y el antioxidante se cargaron en las respectivas proporciones de composición de acuerdo con lo mostrado en las Tablas 5 y 6 en un mezclador Banbury de tipo cerrado y se amasaron juntos durante 6 min de manera tal que la temperatura inicial fue de 75 °C y la temperatura de la resina alcanzó 160 °C. La mezcla resultante primero se sacó del mezclador, y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se colocó en un rodillo de mezclado, y después de la adición de azufre y el acelerador de vulcanización a la misma, el contenido del rodillo de mezclado se amasó a 60 °C durante 6 min, de este modo se obtuvo una composición de caucho. La viscosidad Mooney de la composición de caucho obtenida de este modo se midió por medio del método anterior.

15 Además, la composición de caucho resultante se moldeó a presión (a 145 °C durante 25 a 50 min) para preparar una lámina (espesor: 2 mm). La lámina preparada de este modo se evaluó por una resistencia a la tracción en la rotura y un rendimiento de resistencia a la rodadura por medio de los métodos anteriores. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6.

ES 2 613 487 T3

Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 14 a 19 y los Ejemplos Comparativos 9 a 13 se midieron por su pérdida de abrasión de DIN de las mismas por medio del método anterior. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

5 Por lo tanto, los valores de la viscosidad Mooney, la resistencia a la tracción en la rotura, la pérdida de abrasión de DIN y el rendimiento de resistencia a la rodadura de las composiciones de caucho respectivas de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 5 son valores relativos con base en 100 como cada uno de esos valores del Ejemplo Comparativo 13.

10 Además, los valores de la viscosidad Mooney, la resistencia a la tracción en la rotura y el rendimiento de resistencia a la rodadura de las composiciones de caucho respectivas de acuerdo con lo mostrado en la Tabla 6 son valores relativos con base en 100 como cada uno de esos valores del Ejemplo Comparativo 14.

Tabla 5

	Ejemplos						Ejemplos Comparativos				
	14	15	16	17	18	19	9	10	11	12	13
Composición (partes en masa)											
Componente (A)											
Copolímero (A ²)	1	10	6	6	6	30					
Homopolímero de β-farneseno			4								
Poliisopreno				4			1	10		30	
TDAE					4				10		
Componente (B)											
Caucho natural	100	100	100	100	100	80	100	100	100	80	100
Caucho de estireno-butadieno											
Caucho de butadieno						20				20	
Componente (C)											
Negro de carbono (C-2)	45	45	45	45	45	70	45	45	45	70	45
Negro de carbono (C-3)						10				10	
Componente (D)											
Sílice (D-1)											
Sílice (D-3)						5				5	
Reactivo de acoplamiento de silano						0.4				0.4	
Componentes Opcionales											
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Óxido de zinc	3,5	3,5	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	1	1
Antioxidante (2)	1	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	1,5	1,5
Acelerador de vulcanización (1)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Propiedades											
Viscosidad Mooney (valor relativo)	99	78	77	78	78	85	100	81	76	89	100
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	99	96	95	97	95	74	97	94	89	74	100
Pérdida de abrasión de DIN (valor relativo)	100	108	109	106	108	113	100	109	112	113	100
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60 °C; tan δ) (valor relativo)	99	97	87	100	101	141	104	103	106	147	100

15 A partir de la comparación entre el Ejemplo 14 y el Ejemplo Comparativo 9, se confirmó que cuando se controlaba la cantidad del copolímero (A) compuesto en la composición de caucho para el intervalo de 0,1 a 100 partes en masa con base en 100 partes en masa del componente de caucho (B), la composición de caucho resultante exhibió una

buena capacidad de procesamiento, se impidió que se deterioren la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste, y fue excelente en cuanto al rendimiento de resistencia a la rodadura.

5 Las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 15 a 18 exhibieron una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 13 y por lo tanto se mejoró en cuanto a la capacidad de procesamiento. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 15 a 18 tenían una resistencia a la tracción en la rotura y una resistencia al desgaste que eran casi similares a las del Ejemplo Comparativo 10 u 11, pero fueron excelentes en el rendimiento de resistencia a la rodadura en comparación con la del Ejemplo Comparativo 10 u 11, y por lo tanto se podría utilizar en forma adecuada como una composición de caucho para neumáticos.

10 La composición de caucho obtenida en el Ejemplo 19 exhibió una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 13 y por lo tanto se mejoró en cuanto a la capacidad de procesamiento. Además, la composición de caucho obtenida en el Ejemplo 19 tenía una resistencia a la tracción en la rotura y una resistencia al desgaste que eran casi similares a las del Ejemplo Comparativo 12, pero era excelente en cuanto al rendimiento de resistencia a la rodadura en comparación con la del Ejemplo Comparativo 12, y por lo tanto se podría utilizar en forma adecuada como una composición de caucho para neumáticos.

15 A partir de la comparación entre el Ejemplo 19 y el Ejemplo Comparativo 12, se confirmó que cuando la sílice (D) se compuso en una cantidad de 0,1 a 150 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B), los efectos de la presente invención se exhibieron correctamente.

20 A partir de la comparación entre el Ejemplo 19 y el Ejemplo Comparativo 12, se confirmó que cuando el negro de carbono (C) se compuso en una cantidad de 0,1 a 150 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B), los efectos de la presente invención se exhibieron correctamente.

25 A partir de la comparación entre el Ejemplo 19 y el Ejemplo Comparativo 12, se confirmó que cuando los tamaños de partícula promedio del negro de carbono (C) y la sílice (D) se controlaron para el intervalo de 5 a 100 nm y de 0,5 a 200 nm, respectivamente, la composición de caucho resultante exhibió una buena capacidad de procesamiento, se impidió que se deteriore la resistencia mecánica, y fue excelente en cuanto al rendimiento de resistencia a la rodadura y la resistencia al desgaste.

A partir de la comparación entre el Ejemplo 19 y el Ejemplo Comparativo 12, se confirmó que, incluso cuando se utilizan dos o más tipos de cauchos, que incluyen el caucho natural y el caucho sintético, los efectos de la presente invención se exhibieron correctamente.

30 A partir de la comparación entre los Ejemplos 16 a 18 y el Ejemplo Comparativo 10 u 11, se confirmó que incluso cuando se utiliza el copolímero (A) en combinación con los otros componentes, los efectos de la presente invención se exhibieron correctamente.

Tabla 6

	Ejemplo 20	Ejemplo Comparativo 14
Composición (partes en masa)		
Componente (A)		
Copolímero (A-2)	50	
Homopolímero de β -farneseno		
Poliisopreno		50
TDAE		
Componente (B)		
Caucho natural	100	100
Caucho de estireno-butadieno		
Caucho de butadieno		
Componente (C)		
Negro de carbono (C-2)	10	10
Negro de carbono (C-3)		
Componente (D)		
Sílice (D-1)	90	90
Sílice (D-3)		
Reactivo de acoplamiento de silano	7,2	7,2

Componentes Opcionales		
Ácido esteárico	2	2
Óxido de zinc	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1
Antioxidante (2)	1	1
Azufre	1,5	1,5
Acelerador de vulcanización (1)	1,2	1,2
Propiedades		
viscosidad Mooney (valor relativo)	94	100
resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	115	100
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60 °C; tan δ) (valor relativo)	83	100

5 A partir de la comparación entre el Ejemplo 20 y Ejemplo Comparativo 14, se confirmó que cuando el copolímero (A) se compuso en una cantidad de 0,1 a 100 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B), la composición de caucho resultante exhibió una buena capacidad de procesamiento, y era excelente en cuanto al rendimiento de resistencia a la rodadura sin deterioro de la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste.

A partir de la comparación entre el Ejemplo 20 y el Ejemplo Comparativo 14, se confirmó que cuando la sílice (D) se combinó en una cantidad de 5 de 0,1 a 150 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B), los efectos de la presente invención se exhibieron correctamente.

10

REIVINDICACIONES

1. Un copolímero que comprende una unidad de monómero (a) derivada de isopreno y una unidad de monómero (b) derivada de farneseno.
- 5 2. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la unidad de monómero (b) es una unidad de monómero derivada de β -farneseno.
3. El copolímero de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que una relación de masa de la unidad de monómero (a) a una suma de la unidad de monómero (a) y la unidad de monómero (b) en el copolímero es de 1 a 99% en masa.
- 10 4. El copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el copolímero tiene una distribución de peso molecular (M_w/M_n) de 1,0 a 4,0.
5. El copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de 2.000 a 500.000.
6. El copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el copolímero tiene una viscosidad de fusión de 0,1 a 3.000 Pa \cdot s, medida a 38 $^{\circ}$ C.
- 15 7. El copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el copolímero se produce por medio de la realización de una polimerización aniónica en presencia de un iniciador de metal orgánico.
8. Un proceso para producir el copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende por lo menos el paso de copolimerización de isopreno con farneseno.
- 20 9. Una composición de caucho que comprende (A) el copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; (B) un componente de caucho; y (C) negro de carbono.
10. Una composición de caucho que comprende (A) del copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; (B) un componente de caucho; y (D) sílice.
11. Una composición de caucho que comprende (A) del copolímero de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7; (B) un componente de caucho; (C) negro de carbono; y (D) sílice.
- 25 12. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 9 u 11, en la que el negro de carbono (C) tiene un tamaño de partícula promedio de 5 a 100 nm.
13. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en la que la sílice (D) tiene un tamaño de partícula promedio de 0,5 a 200 nm.
- 30 14. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 9, en la que el contenido del copolímero (A) y el negro de carbono (C) en la composición de caucho es de 0,1 a 100 partes en masa y de 0,1 a 150 partes en masa, respectivamente, sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).
15. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 10, en la que el contenido del copolímero (A) y la sílice (D) en la composición de caucho es de 0,1 a 100 partes en masa y de 0,1 a 150 partes en masa, respectivamente, sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).
- 35 16. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 11, en la que el contenido del copolímero (A), el negro de carbono (C) y la sílice (D) en la composición de caucho es de 0,1 a 100 partes en masa, de 0,1 a 150 partes en masa y de 0,1 a 150 partes en masa, respectivamente, sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).
- 40 17. La composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 16, en la que el componente de caucho (B) es por lo menos un caucho seleccionado del grupo que consiste en un caucho de estireno-butadieno, un caucho natural, un caucho de butadieno y un caucho de isopreno.
18. Un neumático que utiliza la composición de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 9 a 17 por lo menos como una parte del mismo.