

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 614 822**

51 Int. Cl.:

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 47/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.02.2013 PCT/JP2013/053904**

87 Fecha y número de publicación internacional: **29.08.2013 WO2013125496**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.02.2013 E 13751718 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2818507**

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

30 Prioridad:

24.02.2012 JP 2012039413

24.02.2012 JP 2012039414

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

02.06.2017

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 2 614 822 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho y neumático

Campo técnico

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

Antecedentes

10 Hasta la fecha, en el campo de aplicación de neumáticos en los que se requiere una resistencia al desgaste y una resistencia mecánica, se han usado ampliamente composiciones de caucho cuya resistencia mecánica se ha mejorado incorporando un agente de refuerzo, como negro de carbono o sílice, en un componente de caucho, como un caucho natural y un caucho de estireno-butadieno. Cuando el tamaño de las partículas del negro de carbono o sílice usados en la composición de caucho es tan grande como de aproximadamente 10 a aproximadamente 200 nm, generalmente es difícil obtener una interacción suficiente entre el negro de carbono o la sílice y el componente de caucho, por lo que la composición de caucho resultante tiende a que su resistencia mecánica apenas sea mejorada en un grado suficiente. Además, los neumáticos producidos a partir de dicha composición de caucho tienden a exhibir una dureza baja y, por lo tanto, tienden a tener una estabilidad insuficiente de conducción.

15 Por otro lado, cuando se usa negro de carbono o sílice en la composición de caucho, tiene un tamaño medio de partículas tan pequeño como de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 nm y, por lo tanto, una gran superficie específica, que origina que la composición de caucho pueda tener mejores propiedades, como resistencia mecánica y resistencia al desgaste, debido a una gran interacción entre el negro de carbono, etc. y el componente de caucho. Además, los neumáticos producidos a partir de dicha composición de caucho pueden tener mejor estabilidad de conducción debido a su mayor dureza.

20 Sin embargo, en el caso de usar en la composición de caucho un negro de carbono o sílice que tengan un tamaño medio de partículas pequeño, se sabe que la aptitud de dispersión del negro de carbono o sílice en el caucho resultante tiende a deteriorarse debido a una gran fuerza cohesiva entre las partículas de negro de carbono o sílice. La aptitud deteriorada de dispersión del negro de carbono o sílice en la composición de caucho tiende a inducir una etapa prolongada de amasadura y, por lo tanto, tiende a dar una influencia negativa sobre la productividad de la composición de caucho. También, la aptitud deteriorada de dispersión del negro de carbono o sílice tiende a generar calor en la composición de caucho, por lo que la resistencia a la rodadura de los neumáticos producidos a partir de la composición de caucho tiende a deteriorarse y frecuentemente no satisface los requisitos de neumáticos de baja resistencia a la rodadura (neumáticos denominados de bajo consumo de combustible). Además, en el caso de que el negro de carbono o sílice usados en la composición de caucho tengan un tamaño medio de partículas pequeño, tiende a producirse el problema de que la composición de caucho resultante exhiba una viscosidad alta y, por lo tanto, se deteriora su aptitud de procesamiento.

25 Así, la resistencia mecánica y dureza de la composición de caucho para neumáticos son propiedades que tienen una relación contradictoria con la resistencia a la rodadura y la aptitud procesamiento de la composición y, por lo tanto, se considera que la composición de caucho apenas ha mejorado en ambas propiedades de una manera bien equilibrada.

30 En el documento de patente 1, como composición de caucho cuyas propiedades antes mencionadas pueden ser mejoradas de una manera bien equilibrada se describe un neumático que incluye un componente de caucho que contiene un caucho a base de dienos, constituido por un copolímero de estireno-butadieno modificado y un copolímero a base de dienos conjugados modificado, y una carga, como negro de carbono o sílice en una proporción de mezcla predeterminedada.

35 Sin embargo, el neumático descrito en el documento de patente 1 no satisface no sólo la resistencia mecánica y dureza, sino tampoco el comportamiento de resistencia a la rodadura y la aptitud de procesamiento a un nivel suficientemente alto y, por lo tanto, todavía hay una fuerte demanda de neumáticos que tengan mejoradas estas propiedades.

40 Además, en el documento de patente 2, se describe una composición de caucho que contiene en una proporción de mezcla predeterminedada un componente de caucho, sílice y un agente de acoplamiento de silanos y que tiene una estructura molecular específica.

45 Sin embargo, la composición de caucho descrita en el documento de patente 2 tampoco satisface la aptitud de procesamiento, comportamiento de resistencia a la rodadura y dureza a un nivel suficientemente alto y, por lo tanto, todavía hay una fuerte demanda de composiciones de caucho que tengan más mejoradas estas propiedades.

Mientras tanto, los documentos de patentes 3 y 4 describen un polímero de β -fameseno, pero no hay un estudio suficiente sobre sus aplicaciones prácticas.

Lista de citas

Bibliografía de patentes

5 Documento de patente 1: JP 2010-209256A

Documento de patente 2: JP 2009- 120819A

Documento de patente 3: Folleto WO 2010/027463^a1

Documento de patente 4: Folleto PCT WO 2010/027464A1

Compendio de la invención

10 Problema técnico

Se ha realizado la presente invención en vista de los problemas antes mencionados. La presente invención proporciona una composición de caucho que exhibe no sólo una buena aptitud de procesamiento tras el mezclado, moldeo o curado, sino también un comportamiento excelente de resistencia a la rodadura debido a una mejor aptitud de dispersión de negro de carbono y sílice en la composición de caucho. Y además apenas sufre deterioro de su resistencia mecánica y dureza, y un neumático que usa dicha composición de caucho.

Solución al problema

20 Como resultado de extensas e intensas investigaciones, los autores de la presente invención han encontrado que cuando se usa un polímero a base de dienos conjugados que tiene una estructura específica, la composición de caucho resultante puede tener mejor aptitud de procesamiento, puede exhibir una resistencia reducida a la rodadura debido a la mejor aptitud de dispersión de negro de carbono y sílice en la composición de caucho y además apenas sufre deterioro de su resistencia mecánica y dureza. La presente invención se ha conseguido en base de los descubrimientos antes mencionados.

Esto es, la presente invención se refiere a una composición de caucho que incluye un componente de caucho (A), un polímero de fameseno (B) y sílice (C).

25 Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la presente invención, se proporciona una composición de caucho que tiene no sólo una buena aptitud de procesamiento de mezclado, moldeo o curado, sino también un comportamiento excelente de resistencia a la rodadura debido a una mejor aptitud de dispersión de negro de carbono y sílice en dicha composición de caucho y apenas sufre deterioro de su resistencia mecánica y dureza, y un neumático obtenido usando dicha composición de caucho.

Descripción de realizaciones

Composición de caucho

La composición de caucho de acuerdo con la presente invención incluye un componente de caucho (A), un polímero de fameseno (B) y sílice (C).

35 Componente de caucho (A)

Ejemplos del componente de caucho (A) incluyen caucho de estireno-butadieno (en lo sucesivo denominado simplemente "SBR"), un caucho natural, 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, los preferidos son SBR, un caucho natural, un caucho de butadieno y un caucho de isopreno y el más preferido es SBR. Estos cauchos se pueden usar solos o en forma de mezclas de dos o más de ellos.

Caucho sintético

45 Ejemplos del caucho sintético preferido usado como componente (A) 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-isopreno, un caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo y un caucho de cloropreno. Entre estos cauchos sintéticos, los preferidos son SBR, un caucho de isopreno y un caucho de butadieno, y el más preferido es

SBR.

SBR (A-I)

5 Como SBR (A-I), se pueden usar los usados generalmente en las aplicaciones de neumáticos. Más específicamente, el SBR (A-I) tiene preferiblemente un contenido de estireno de 0,1 a 70% en masa, más preferiblemente de 5 a 50% en masa y aún más preferiblemente de 15 a 35% en masa. También, el SBR (A-I) tiene preferiblemente un contenido de vinilo de 0,1 a 60% en masa y más preferiblemente de 0,1 a 55% en masa.

10 El peso molecular medio ponderal (Mw) del SBR es preferiblemente de 100.000 a 2.500.000, más preferiblemente de 150.000 a 2.000.000 y aún más preferiblemente de 200.000 a 1.500.000. Cuando el peso molecular medio ponderal del SBR cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante puede tener mejor aptitud de procesamiento y mejor resistencia mecánica.

Mientras tanto, en la presente memoria, el peso molecular medio ponderal es el valor medido por el método descrito más adelante en los ejemplos.

15 La temperatura de transición vítrea (Tg) del SBR usado en la presente invención, medida por análisis térmico diferencial, es preferiblemente de -95 a 0°C y más preferiblemente de -95 a -5°C. Cuando se ajusta la Tg del SBR en el intervalo antes especificado, es posible evitar un incremento de la viscosidad del SBR y mejorar su aptitud de manipulación.

Método para producir SBR

20 El SBR utilizable en la presente invención se puede producir copolimerizando estireno y butadieno. El método de producción del SBR no está limitado particularmente 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, especialmente preferidos son un método de polimerización en emulsión y un método de polimerización en solución.

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

25 Se puede producir E-SBR por un método ordinario de polimerización en emulsión. Por ejemplo, se emulsionan una cantidad predeterminada de monómero de estireno y una cantidad predeterminada de monómero de butadieno y se dispersan en presencia de un reactivo emulsionante y después se someten a polimerización en emulsión usando un iniciador de radicales.

30 Como reactivo emulsionante, se puede usar una sal de un ácido graso de cadena larga que tenga 10 o más átomos de carbono o una sal del ácido rosínico. Ejemplos específicos de reactivos emulsionantes incluyen sales potásicas y sales sódicas de ácidos grasos tales como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico.

35 Como dispersante para la polimerización de la emulsión anterior se puede utilizar usualmente agua. El dispersante también puede contener un disolvente orgánico soluble en agua, como metanol o etanol, salvo que el uso de dicho disolvente orgánico tenga una influencia negativa sobre la estabilidad de la polimerización.

Ejemplos de iniciadores de la polimerización por radicales incluyen persulfatos (como persulfato amónico y persulfato potásico), peróxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno.

40 Para ajustar adecuadamente el peso molecular del E-SBR obtenido, se puede usar un reactivo de transferencia de cadenas. Ejemplos de reactivos de transferencia de cadenas incluyen mercaptanos, (como t-dodecilmercaptano y n-dodecilmercaptano), tetracloruro de carbono, ácido tioglicólico, diterpeno, terpinoleno, γ -terpineno y dímero de α -metilestireno.

45 La temperatura usada en la polimerización en emulsión se puede determinar aproximadamente de acuerdo con el tipo de iniciador de la polimerización por radicales usado y usualmente es preferiblemente de 0 a 100°C y más preferiblemente de 0 a 60°C. El método de polimerización puede ser un método de polimerización continua o un método de polimerización discontinua. La reacción de polimerización se puede detener añadiendo al sistema de la reacción un reactivo de terminación.

Ejemplos de reactivos de terminación incluyen aminas (como isopropilhidroxilamina, dietilhidroxilamina e hidroxilamina), compuestos a base de quinonas (como hidroquinona y benzoquinona) y nitrito sódico.

50 Después de detener la reacción de polimerización, si se requiere, se puede añadir un antioxidante. Además, después de detener la reacción de polimerización, si se requiere, se pueden separar del látex resultante los monómeros que no han reaccionado. Después, el polímero obtenido se coagula añadiendo como coagulante una

sal, como cloruro sódico, cloruro cálcico y cloruro potásico, y si se requiere ajustando el pH del sistema de coagulación al valor deseado añadiendo un ácido, como ácido nítrico y ácido sulfúrico, y después el disolvente dispersante se separa de la solución de la reacción para recuperar el polímero en forma de fragmentos. Los fragmentos así recuperados se lavan con agua y se deshidratan y después se secan usando un secador de bandas para obtener el E-SBR. Mientras tanto, tras la coagulación del polímero, el látex se puede mezclar previamente con un aceite diluyente en forma de dispersión emulsionada para recuperar el polímero en forma de caucho diluido por el aceite.

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

Se puede producir S-SBR por un método ordinario de polimerización en solución. Por ejemplo, se polimerizan estireno y butadieno en un disolvente usando, si se requiere, un metal activo polimerizable aniónicamente, en presencia de un compuesto polar.

Ejemplos de metales activos polimerizables aniónicamente incluyen metales alcalinos, como litio, sodio y potasio; metales alcalinotérreos, como berilio, magnesio, calcio, estroncio y bario; y metales de las tierras raras del grupo de los lantánidos, como lantano y neodimio. Entre estos metales activos, los preferidos son metales alcalinos y metales alcalinotérreos y los más preferidos son metales alcalinos. Los metales alcalinos se usan preferiblemente en forma de un compuesto orgánico del metal alcalino.

Ejemplos de disolventes incluyen hidrocarburos alifáticos, como n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e isooctano; hidrocarburos alicíclicos, como ciclopentano, ciclohexano y metilciclohexano; e hidrocarburos aromáticos, como benceno y tolueno. Estos disolventes usualmente se pueden usar en un intervalo tal que el monómero se disuelve a una concentración de 1 a 50% en masa.

Ejemplos específicos de compuestos orgánicos de metal alcalino incluyen compuestos orgánicos de monolitio, como n-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio, hexil-litio, fenil-litio y estilbena-litio; compuestos orgánicos polifuncionales de litio, como dilitiometano, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dilitio-2-etilciclohexano y 1,3,5-trilitiobenceno; y sodionaftaleno y potasionaftaleno. Entre estos compuestos orgánicos de metal alcalino, los preferidos son compuestos orgánicos de litio y los más preferidos son compuestos orgánicos de monolitio. La cantidad del compuesto orgánico de metal alcalino usado se puede determinar aproximadamente de acuerdo con el peso molecular del S-SBR requerido.

El compuesto orgánico de metal alcalino se puede usar en forma de amida orgánica del metal alcalino formada por reacción de una amina secundaria, como dibutilamina, dihexilamina y dibencilamina, con el metal alcalino.

El compuesto polar usado en la polimerización en solución no está limitado particularmente siempre que el compuesto se pueda usar de ordinario en la polimerización aniónica para controlar la microestructura de restos de butadieno y la distribución de estireno en una cadena de copolímero, sin desactivar la reacción. Ejemplos de compuestos polares incluyen éteres, como dibutil éter, tetrahidrofurano y dietil éter de etilenglicol; aminas terciarias, como tetrametilendiamina y trimetilamina; y alcóxidos de metal alcalino y fosfinas.

La temperatura usada en la reacción de polimerización anterior usualmente está en el intervalo de -80 a 150°C , preferiblemente de 0 a 100°C y más preferiblemente de 30 a 90°C . El método de polimerización puede ser un método continuo o un método discontinuo. También, para mejorar la aptitud de copolimerización al azar entre estireno y butadieno, preferiblemente el estireno y butadieno se aportan a una solución de reacción de una manera continua o intermitente de modo que la proporción composicional entre el estireno y el butadieno en el sistema de polimerización caiga dentro de un intervalo específico.

La reacción de polimerización se puede detener añadiendo al sistema de reacción un alcohol, como metanol o isopropanol, como reactivo de terminación. Además, antes de añadir el agente de terminación, se puede añadir un reactivo de acoplamiento, como tetracloruro de estaño, tetraclorosilano, tetrametoxisilano, tetraglicidil-1,3-bis(aminometil)ciclohexano y 2,4-tolilendiisocianato, que sea capaz de reaccionar con un extremo activo de la cadena del polímero, o un reactivo modificador del extremo de la cadena, como 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona y N-vinilpirrolidona. La solución de la reacción de polimerización obtenida después de detener la reacción de polimerización se puede secar directamente o separar por vapor de agua para separar disolvente, con lo que se recupera el S-SBR deseado. Mientras tanto, antes de separar el disolvente, se puede mezclar previamente la solución de la reacción de polimerización con un aceite diluyente para recuperar el S-SBR en forma de caucho diluido con el aceite.

(iii) Caucho de estireno-butadieno modificado (SBR modificado)

En la presente invención, también se puede usar un SBR modificado producido introduciendo un grupo funcional en el SBR. Ejemplos de grupos funcionales que se pueden introducir en un SBR modificado incluyen un grupo amino, un grupo alcóxilisililo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi y un grupo carbonilo.

Como método para producir el SBR modificado, se puede usar, por ejemplo, el método en el que antes de añadir el reactivo de terminación, se puede añadir al sistema de la reacción un reactivo de acoplamiento, como tetracloruro de estaño, tetraclorosilano, dimetildiclorosilano, dimetildietoxisilano, tetrametoxisilano, tetraetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, tetraglicidil-1,3-bis(aminometil)ciclohexano y 2,4-tolilendiisocianato, que sea capaz de reaccionar con un extremo activo de la cadena del polímero; un reactivo modificador del extremo de la cadena, como 4,4'-bis(diethylamino)benzofenona y N-vinilpirrolidona, u otros reactivos modificadores como los descritos en el documento JP 2011-132298^a.

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.

10 Caucho de isopreno (A-II)

El caucho de isopreno puede ser un caucho de isopreno disponible comercialmente que se puede obtener por polimerización usando un catalizador Ziegler, como catalizadores a base de tetrahaluro de titanio-trialquilaluminio, catalizadores a base de cobalto-cloruro de dietilaluminio, catalizadores a base níquel-trifluoruro de boro-trialquilaluminio y catalizadores a base de níquel--cloruro de dietilaluminio; un catalizador a base un metal de las tierras raras del grupo de los lantánidos, como catalizadores a base de una sal de neodimio de un ácido de Lewis de un ácido orgánico de trietilaluminio; y un compuesto orgánico de metal alcalino usado de modo similar para la producción de S-SBR. Entre estos cauchos de isopreno, los preferidos son cauchos de isopreno obtenidos por polimerización usando el catalizador Ziegler debido a su alto contenido de isómero cis. Además, también se pueden usar los cauchos de isopreno que tienen un contenido extremadamente alto de isómero cis que se producen usando el catalizador a base de metal de las tierras raras del grupo de los lantánidos.

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

El peso molecular medio ponderal del caucho de isopreno es preferiblemente de 90.000 a 2.000.000 y más preferiblemente de 150.000 a 1.500.000. Cuando el peso molecular medio ponderal del caucho de isopreno cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante puede exhibir una buena aptitud de procesamiento y una buena resistencia mecánica.

El caucho de isopreno puede tener parcialmente una estructura ramificada o puede contener parcialmente un grupo funcional polar usando un reactivo modificador de tipo polifuncional, por ejemplo, un reactivo modificador como tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio, un alcoxisilano que contiene un grupo epoxi en una de sus moléculas y un alcoxisilano que contiene grupos amino.

35 Caucho de butadieno (A-III)

El caucho de isopreno puede ser un caucho de butadieno disponible comercialmente que se puede obtener por polimerización usando un catalizador Ziegler, como catalizadores a base de tetrahaluro de titanio-trialquilaluminio, catalizadores a base de cobalto-cloruro de dietilaluminio, catalizadores a base de níquel-trifluoruro de boro-trialquilaluminio y catalizadores a base de níquel-cloruro de dietilaluminio; un catalizador a base un metal de las tierras raras del grupo de los lantánidos, como catalizadores a base de una sal de neodimio de un ácido de Lewis de un ácido orgánico de trietilaluminio; y un compuesto orgánico de metal alcalino usado de modo similar para la producción de S-SBR. Entre estos cauchos de butadieno, los preferidos son cauchos de butadieno obtenidos por polimerización usando el catalizador Ziegler debido a su alto contenido de isómero cis. Además, también se pueden usar los cauchos de butadieno que tienen un contenido extremadamente alto de isómero cis que se producen usando el catalizador a base de metal de las tierras raras del grupo de los lantánidos.

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

El peso molecular medio ponderal del caucho de butadieno es preferiblemente de 90.000 a 2.000.000 y más preferiblemente de 150.000 a 1.500.000. Cuando el peso molecular medio ponderal del caucho de butadieno cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante puede exhibir una buena aptitud de

procesamiento y una buena resistencia mecánica.

El caucho de butadieno puede tener parcialmente una estructura ramificada o puede contener parcialmente un grupo funcional polar usando un reactivo modificador de tipo polifuncional, por ejemplo, un reactivo modificador como tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio, un alcoxisilano que contiene un grupo epoxi en una de sus moléculas y un alcoxisilano que contiene grupos amino.

Igual que el componente de caucho, además de por lo menos uno del SBR, el caucho de isopreno y el caucho de butadieno, se pueden usar uno o más cauchos seleccionados del grupo que consiste en un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un caucho de dieno-etileno-propileno, un caucho de copolímero de butadieno-acrilonitrilo y un caucho de cloropreno. El método de producir estos cauchos no está limitado particularmente y, en la presente invención, también se puede usar cualquier caucho disponible comercialmente.

En la presente invención, cuando se use el SBR, el caucho de isopreno, el caucho de butadieno y los otros cauchos sintéticos en combinación con el polímero de fameseno (B) mencionado a continuación, es posible mejorar la aptitud de procesamiento de la composición de caucho resultante, la aptitud de dispersión de negro de carbono en la composición de caucho y la resistencia a la rodadura.

Cuando se use una mezcla de dos o más tipos de cauchos sintéticos, se puede seleccionar opcionalmente la combinación de los cauchos sintéticos salvo que afecten negativamente a los efectos de la presente invención. También, se pueden controlar apropiadamente diversas propiedades de la composición de caucho resultante, como el comportamiento de resistencia a la rodadura y la resistencia al desgaste., seleccionando una combinación adecuada de los cauchos sintéticos.

Caucho natural

Ejemplos de cauchos naturales usados componente de caucho (A) en la presente invención incluyen TSR, como SMR, SIR y STR; cauchos naturales usados de ordinario en la industria de neumáticos, como RSS; cauchos naturales de alta pureza; y cauchos naturales modificados, como cauchos naturales epoxidados, cauchos naturales hidroxilados, cauchos naturales hidrogenados y cauchos naturales con injertos. Entre estos cauchos naturales, los preferidos son SMR20 y RSS#3 desde los puntos de vista de su menor variación de la calidad y su buena disponibilidad. Estos cauchos naturales se pueden usar solos o como combinación de dos o más de ellos.

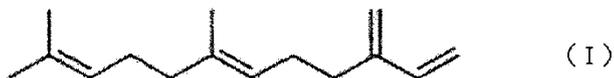
Mientras tanto, el método de producir el caucho usado como componente (A) en la presente invención no está limitado particularmente y, como caucho, se puede usar cualquier producto adecuado disponible comercialmente.

En la presente invención, usando el componente de caucho (A) combinado con el polímero de fameseno mencionado a continuación, en la composición de caucho resultante se puede mejorar la aptitud de procesamiento, la aptitud de dispersión de negro de carbono y la resistencia a la rodadura.

Polímero de fameseno (B)

La composición de caucho de la presente invención contiene un polímero de fameseno (B) [denominado también en lo sucesivo simplemente "polímero (B)"].

El polímero de fameseno (B) usado en la presente invención es preferiblemente un polímero producido polimerizando β -fameseno representado por la siguiente fórmula (I) por el método mencionado a continuación, y es más preferiblemente un homopolímero de β -fameseno.



El peso molecular medio ponderal del polímero (B) es preferiblemente de 2.000 a 500.000, más preferiblemente de 8.000 a 500.000, aún más preferiblemente de 15.000 a 450.000 y lo más preferiblemente de 15.000 a 300.000. Cuando el peso molecular del polímero (B) cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante de acuerdo con la presente invención tiene buena aptitud de procesamiento, y además se puede mejorar la aptitud de dispersión de la sílice (C) y del negro de carbono (D) en la composición de caucho y, por lo tanto, puede exhibir buena resistencia a la rodadura. Mientras tanto, el peso molecular medio ponderal del polímero (B) usado en la presente memoria es el valor medido por el método descrito en los ejemplos mencionados más adelante.

En la presente invención, se pueden usar, en forma de mezcla, dos o más tipos de polímeros (B) que tengan pesos moleculares medios ponderales diferentes entre sí.

5 La viscosidad del fundido (medida a 38°C) del polímero (B) es preferiblemente de 0,1 a 3.000 Pa.s, más preferiblemente de 0,6 a 3.000 Pa.s, aún más preferiblemente de 0,6 a 2.800 Pa.s, aún más preferiblemente de 1,5 a 2.600 Pa.s y lo más preferiblemente de 2,5 a 800 Pa.s. Cuando la viscosidad del fundido del polímero (B) cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante se puede amasar fácilmente y tiene mejor aptitud de procesamiento. Mientras tanto, en la presente memoria la viscosidad del fundido del polímero (B) es el valor medido por el método descrito en los ejemplos descritos más adelante.

10 La distribución del peso molecular (Mw/Mn) del polímero (B) es preferiblemente de 1,0 a 8,0, más preferiblemente de 1,0 a 5,0 y aún más preferiblemente de 1,0 a 3,0. Cuando la distribución del peso molecular (Mw/Mn) del polímero (B) cae dentro del intervalo antes especificado, el polímero resultante (B) puede exhibir adecuadamente una variación menor de su viscosidad.

15 La temperatura de transición vítrea del polímero (B) puede variar dependiendo del contenido de vinilo o del contenido de los otros monómeros presentes y preferiblemente es de -90 a 0°C y más preferiblemente de -90 a -10°C. Cuando la temperatura de transición vítrea del polímero (B) cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante puede exhibir una buena resistencia a la rodadura. El contenido de vinilo del polímero (B) es preferiblemente 99% en masa o menos y más preferiblemente 90% en masa o menos.

20 En la presente invención, el polímero (B) se mezcla en una cantidad de 0,1 a 100 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 50 partes en masa y aún más preferiblemente de 1 a 30 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad del polímero (B) mezclada cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante puede exhibir buena aptitud de procesamiento, buena resistencia mecánica y buena resistencia a la rodadura.

25 El polímero (B) se puede producir mediante un método de polimerización en emulsión y los métodos descritos en los folletos PCT WO 2010/027463A1 y PCT WO 2010/027464A1, etc. Entre estos métodos de polimerización, los preferidos son un método de polimerización en emulsión y un método de polimerización en solución y el más preferido es un método de polimerización en solución.

25 Método de polimerización en emulsión

El método de polimerización en emulsión puede ser cualquier método conocido adecuado convencionalmente. Por ejemplo, se emulsiona y dispersa una cantidad predeterminada de un monómero de fameseno en presencia de un reactivo emulsionante y después se somete la emulsión resultante a polimerización en emulsión usando un iniciador de la polimerización por radicales.

30 Como agente emulsionante se puede usar, por ejemplo, una sal de un ácido graso de cadena larga que tenga 10 átomos de carbono o más o una sal del ácido rosínico. Ejemplos específicos de reactivos emulsionantes incluyen sales sódicas y potásicas de ácidos grasos tales como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico.

35 Como dispersante para la polimerización en emulsión se usa usualmente agua y el dispersante también puede contener un disolvente orgánico soluble en agua, como metanol o etanol, salvo que el uso de dicho disolvente orgánico tenga una influencia negativa sobre la estabilidad de la dispersión.

Ejemplos de iniciadores de la polimerización por radicales incluyen persulfatos, como persulfato amónico y persulfato potásico, peróxidos orgánicos y peróxido de hidrógeno.

40 Para ajustar el peso molecular del polímero resultante (B) se puede usar un agente de transferencia de cadenas. Ejemplos de reactivos de transferencia de cadenas incluyen mercaptanos, como t-dodecilmercaptano y n-dodecilmercaptano, tetracloruro de carbono, ácido tioglicólico, diterpeno, terpinoleno, γ -terpineno y un dímero de α -metilestireno.

45 La temperatura usada tras la polimerización en emulsión puede ser determinada aproximadamente de acuerdo con el tipo de iniciador de la polimerización por radicales libres y usualmente es preferiblemente de 0 a 100°C y más preferiblemente de 0 a 60°C. El método de polimerización puede ser un método continuo de polimerización o un método discontinuo de polimerización. La reacción de polimerización se puede detener añadiendo al sistema de la reacción un reactivo de terminación.

Ejemplos de reactivos de terminación incluyen aminas, como isopropilhidroxilamina, dietilhidroxilamina e hidroxilamina, compuestos a base de quinonas, como hidroquinona y benzoquinona, y nitrito sódico.

50 Después de detener la reacción de polimerización, si se requiere, se puede añadir un antioxidante. Además, después de detener la reacción de polimerización, si se requiere, se pueden separar del látex resultante los monómeros que no han reaccionado. Después, se coagula el polímero resultante (B) añadiendo como coagulante

una sal, como cloruro sódico, cloruro cálcico o cloruro potásico y, si se requiere para ajustar el pH del sistema de coagulación al valor deseado, un ácido, como ácido nítrico o ácido sulfúrico, y después el disolvente dispersante se separa de la solución de la reacción para recuperar el polímero (B). El polímero así recuperado se lava con agua, se deshidrata y después se seca para obtener el polímero (B). Mientras tanto, si se requiere, tras coagular el polímero, éste se puede mezclar previamente con un aceite diluyente en forma de dispersión emulsionada para recuperar el polímero (B) en forma de un caucho diluido por el aceite.

Método de polimerización en solución

El método de polimerización en solución para producir el polímero (B) puede ser cualquier método adecuado conocido convencionalmente. Por ejemplo, se puede polimerizar un monómero de fameseno en un disolvente, usando un catalizador Ziegler, un catalizador a base de metalocenos o un metal activo polimerizable de aniones, si se requiere, en presencia de un compuesto polar.

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

Ejemplos de disolventes usados en la polimerización en solución incluyen hidrocarburos alifáticos, como n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e isooctano; hidrocarburos alicíclicos, como ciclopentano, ciclohexano y metilciclopentano; e hidrocarburos aromáticos, como benceno, tolueno y xileno.

Ejemplos específicos de compuestos orgánicos de metal alcalino incluyen compuestos orgánicos de monolitio, como metil-litio, etil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, t-butil-litio, hexil-litio, fenil-litio y estilbena-litio; compuestos orgánicos polifuncionales de litio, como dilitiometano, dilitionaftaleno, 1,4-dilitiobutano, 1,4-dolitio-2-etilciclohexano y 1,3,5-trilitiobenceno; y sodionaftaleno y potasionaftaleno. Entre estos compuestos orgánicos de metal alcalino, los preferidos son compuestos orgánicos de litio y los más preferidos son compuestos orgánicos de monolitio. La cantidad del compuesto orgánico de metal alcalino usada puede ser determinada apropiadamente de acuerdo con el peso molecular requerido del polímero de fameseno y preferiblemente es de 0,01 a 3 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de fameseno.

El compuesto orgánico de metal alcalino se puede usar en forma de una amida orgánica del metal alcalino formada por reacción de una amina secundaria, como dibutilamina, dihexilamina o dibencilamina, con el compuesto orgánico de metal alcalino.

El compuesto polar se puede usar en la polimerización aniónica para controlar la microestructura de restos de fameseno sin desactivar la reacción. Ejemplos de compuestos polares incluyen compuestos éteres, como dibutil éter, tetrahidrofurano y dietiléter de etilenglicol.; aminas terciarias, como tetrametiletilendiamina y trimetilamina; alcóxidos de metal alcalino y compuestos fosfinas. El compuesto polar se usa preferiblemente en una cantidad de 0,01 a 1,000 equivalentes molares, con respecto al compuesto orgánico del metal alcalino.

La temperatura usada en la reacción de polimerización antes descrita es usualmente de -80 a 150°C, preferiblemente de 0 a 100°C y más preferiblemente de 0 a 90°C. El método de polimerización puede ser un método discontinuo o un método continuo.

La reacción de polimerización se puede detener añadiendo al sistema de la reacción un agente de terminación, como metanol o isopropanol. La solución resultante de la reacción de polimerización se puede verter en un disolvente polar, como metanol, para precipitar el polímero (B). Alternativamente, la solución de la reacción de polimerización se puede lavar con agua y separar después de la solución y secar el sólido para aislar el polímero (B).

Polímero modificado

El polímero (B) así obtenido puede ser sometido a un tratamiento de modificación. Ejemplos de grupos funcionales usados en el tratamiento de modificación incluyen un grupo amino, un grupo amido, un grupo imino, un grupo imidazol, un grupo urea, un grupo alcoxisililo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo éter, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo mercapto, un grupo isocianato, un grupo nitrilo y un grupo anhídrido de ácido.

Como método de producir el polímero modificado se puede usar, por ejemplo, el método en el que, antes de añadir el reactivo de terminación, se añade un reactivo de acoplamiento, como tetracloruro de estaño, cloruro de dibutil-litio, tetraclorosilano, trietoxisilano, tetraglicidil-1,3-bis(aminometil)ciclohexano y 2,4-tolilendiisocianato, que sea capaz de reaccionar con un extremo activo de la cadena del polímero, un reactivo modificador del extremo de la cadena,

como 4,4'-bis(dietilamino)benzofenona, N-vinilpirrolidona, N-metilpirrolidona, 4-dimetilaminobencilidenanilina y dimetilimidazolidinona, o se añaden al sistema de la reacción de polimerización otros reactivos modificadores como los descritos en el documento JP 2011-132298A. Además, cuando se use, el polímero aislado puede tener injertos de anhídrido maleico, etc.

- 5 En el polímero modificado, el sitio del polímero en el que se introducen los grupos funcionales puede ser un extremo de la cadena o una cadena lateral del polímero. Además, estos grupos funcionales se pueden usar combinados con dos o más de ellos.

El reactivo modificador se puede usar en una cantidad de 0,1 a 10 equivalentes molares, con respecto al compuesto orgánico de metal alcalino.

- 10 Sílice (C)

Ejemplos de sílices (C) incluyen sílice húmeda (sílice hidratada), sílice seca (sílice anhidra), silicato cálcico y silicato de aluminio. De estas sílices, desde el punto de vista de mejorar más la aptitud de procesamiento, resistencia mecánica y resistencia al desgaste de la composición de caucho resultante, la preferida es sílice húmeda. Estas sílices se pueden usar solas o en forma de mezcla de dos o más de ellas.

- 15 El tamaño medio de partículas de la sílice (C) es preferiblemente de 0,5 a 200 nm, más preferiblemente de 5 a 150 nm y aún más preferiblemente de 10 a 100 nm, desde el punto de vista de mejorar la aptitud de procesamiento, resistencia a la rodadura, resistencia mecánica y resistencia al desgaste de la composición de caucho resultante.

Mientras tanto, el tamaño medio de partículas de la sílice (C) puede ser determinado midiendo diámetros de las partículas de sílice por microscopía electrónica de transmisión y calculando el valor medio de los diámetros medidos.

- 20 La sílice © se mezcla en la composición de caucho en una cantidad de 0,1 a 150 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 130 partes en masa y aún más preferiblemente de 5 a 100 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad de sílice mezclada cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante puede ser mejorada en aptitud de procesamiento, resistencia a la rodadura, resistencia mecánica y resistencia al desgaste.

- 25 Negro de carbono (D)

Ejemplos de negros de carbono (D) incluyen negros de carbono tales como negro de horno, negro de canal, negro térmico, negro de acetileno y negro Ketjen. Entre estos negros de carbono, desde los puntos de vista de velocidad alta de curado y mejores propiedades de resistencia mecánica de la composición de caucho, el preferido es negro de horno.

- 30 El negro de carbono tiene preferiblemente un tamaño medio de partículas de 5 a 100 nm, más preferiblemente de 5 a 80 nm y aún más preferiblemente de 5 a 70 nm, desde el punto de vista de mejorar la aptitud de dispersión, resistencia mecánica y dureza de la composición de caucho resultante.

- 35 Ejemplos de negros de carbono disponibles comercialmente como negro de carbono (D) que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 100 nm incluyen "DIABLACK" disponible de Mitsubishi Chemical Corporation y "SEAST" disponible de Tokai Carbon Co. Ltd. Ejemplos de negros de acetileno disponibles comercialmente como negro de carbono (D) que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 100 nm incluyen "DENKABLACK" disponible de Denki Kagaku Kogyo K. K. Ejemplos de negros de carbono Ketjen disponibles comercialmente como negro de carbono (D) que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 100 nm incluyen "ECP600JD" disponible de Lion Corp.

- 40 El negro de carbono (D) puede ser sometido a un tratamiento ácido con ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o una mezcla de dichos ácidos o puede ser sometido a un tratamiento térmico en presencia de aire para un realizar un tratamiento de oxidación en su superficie, desde el punto de vista de mejorar la aptitud de humectación o de dispersión del negro de carbono (D) en el componente de caucho (A) y en el polímero (B). Además, desde el punto de vista de mejorar la resistencia mecánica de la composición de caucho de la presente invención, el negro de carbono puede ser sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de 2.000 a 3.000°C
- 45 en presencia de un catalizador de grafitización. Como catalizador de grafitización se puede usar adecuadamente boro, óxidos de boro (como, por ejemplo, B₂O₂, B₂O₃, B₄O₃ y B₄O₅) y oxiácidos de boro (como, por ejemplo, ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetrabórico) y sus sales, carburos de boro (como, por ejemplo, B₄C y B₆C), nitruro de boro (como BN) y otros compuestos de boro.

- 50 El tamaño de partículas del negro de carbono (D) puede ser controlado por pulverización, etc. Para pulverizar el negro de carbono (D) se puede usar un molino rotativo de alta velocidad (como un molino de martillos, un molino de pásas o un molino de jaula, o diversos molinos de bolas (como un molino de rodillos, un molino de vibración o un molino planetario) o un molino de agitación (como un molino de perlas, un molino de atrición, un molino tubular de

circulación y un molino anular), etc.

Mientras tanto, el tamaño medio de partículas del negro de carbono (D) puede ser determinado midiendo diámetros de partículas del negro de carbono usando un microscopio electrónico del tipo de transmisión y calculando el valor medio de los diámetros medidos.

5 En la composición de caucho de la presente invención, el negro de carbono (D) se mezcla preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 150 partes en masa, más preferiblemente de 0,1 a 130 partes en masa y aún más preferiblemente de 0,1 a 100 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad de negro de carbono (D) mezclado cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante exhibe buena resistencia mecánica, buena dureza y buena aptitud de procesamiento y el negro de carbono (D) tiene una buena aptitud de dispersión en la composición de caucho.

Componentes opcionales

Reactivo de acoplamiento de silanos

15 La composición de caucho de la presente invención contiene preferiblemente un reactivo de acoplamiento de silanos. Ejemplos de reactivos de acoplamiento de silanos incluyen 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 y un compuesto a base de cloro.

20 Ejemplos específicos de compuestos a base de sulfuro incluyen tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(trietoxisililetilo), tetrasulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trimetoxisililetilo), trisulfuro de bis(trietoxisililpropilo), trisulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), disulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 2-trimetoxisililetil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazol, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropilbenzotiazol, monosulfuro de metacrilato de 3-trietoxisililpropilo y monosulfuro de metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo.

25 Ejemplos específicos de compuestos a base de mercapto incluyen 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano y 2-mercaptoetiltriethoxisilano.

Ejemplos específicos de compuestos a base de vinilo incluyen viniltriethoxisilano y viniltrimetoxisilano.

Ejemplos específicos de compuestos a base de amino incluyen 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-(2-aminoetil)aminopropiltriethoxisilano y 3-(2-aminoetil)aminopropiltrimetoxisilano.

30 Ejemplos específicos de compuestos a base de glicidoxi incluyen γ -glicidoxipropiltriethoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano y γ -glicidoxipropilmetildimetoxisilano.

Ejemplos específicos de compuestos a base de nitro incluyen 3-nitropropiltrimetoxisilano y 3-nitropropiltriethoxisilano.

Ejemplos específicos de compuestos a base de cloro incluyen 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloropropiltriethoxisilano, 2-cloroetiltrimetoxisilano y 2-cloroetiltriethoxisilano.

35 Estos reactivos de acoplamiento de silanos se pueden usar solos o en forma de mezcla de dos o más de ellos. De estos acoplamientos de silanos los preferidos, desde los puntos de vista de gran efecto de adición y bajo coste, son disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) y 3-mercaptopropiltrimetoxisilano.

40 El reactivo de acoplamiento de silanos se mezcla en la composición de caucho preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 30 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 20 partes en masa y aún más preferiblemente de 1 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa de la sílice (C). Cuando la cantidad del reactivo de acoplamiento de silanos mezclado cae dentro del intervalo antes especificado, la composición de caucho resultante puede ser mejorada en aptitud de dispersión, efecto de acoplamiento, propiedad reforzante y resistencia al desgaste.

Otras cargas

45 Con el fin de aumentar la resistencia mecánica de la composición de caucho, mejorar diversas propiedades como resistencia al calor y resistencia a la intemperie, controlar la dureza y mejorar más el coste añadiendo un diluyente, si se requiere, la composición de caucho también puede contener una carga distinta de la sílice © y del negro de carbono (D).

La carga distinta de la sílice (C) y del negro de carbono (D) se puede seleccionar apropiadamente de acuerdo con las aplicaciones de la composición de caucho obtenida. Por ejemplo, como carga se pueden usar uno o más cargas

seleccionadas del grupo que consiste en cargas orgánicas y cargas inorgánicas, como caolín, talco, mica, carbonato cálcico, hidróxido magnésico, hidróxido de aluminio, sulfato bórico, óxido de titanio, fibras de vidrio, cargas fibrosas y esferas de vidrio. La carga antes descrita se mezcla en la composición de caucho de la presente invención preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 120 partes en masa, más preferiblemente de 5 a 90 partes en masa y aún más preferiblemente de 10 a 80 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A). Cuando la cantidad de carga mezclada cae dentro del intervalo antes especificado, se puede mejorar más la resistencia mecánica de la composición de caucho resultante.

La composición de caucho de la presente invención también puede contener, si se requiere, un reactivo de reblandecimiento con el fin de mejorar la aptitud de procesamiento, fluidez, etc. de la composición de caucho resultante, salvo que influya negativamente sobre los efectos de la presente invención. Ejemplos de estos reactivos de reblandecimiento incluyen un aceite de procesamiento como un aceite de silicona, un aceite aromático, TDAE (extractos aromáticos destilados tratados), MES (solvatos extraídos suaves), RAE (extractos aromáticos residuales), un aceite de parafina y un aceite de naftaleno; un polímero líquido como un polibutadieno de peso molecular bajo, un poliisopreno de peso molecular bajo, un copolímero de estireno-butadieno de peso molecular bajo y un copolímero de estireno-isopreno de peso molecular bajo. Mientras tanto, los copolímeros antes mencionados pueden estar en forma de un copolímero de bloques o de un copolímero al azar. El polímero líquido tiene preferiblemente un peso molecular medio ponderal de 500 a 100.000, desde el punto de vista de una buena aptitud de procesamiento de la composición de caucho resultante. El aceite de procesamiento o el polímero líquido usados como reactivos de reblandecimiento se mezcla en la composición de caucho de la presente invención preferiblemente en una cantidad menor que 50 partes en masa, con respecto 100 partes en masa del componente de caucho (A).

La composición de caucho de la presente invención también puede contener, si se requiere, uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en un antioxidante, un inhibidor de la oxidación, un lubricantes, un estabilizador frente a la luz, un retardador de la combustión, un adyuvante de procesamiento, un colorante como pigmentos y materias colorantes, un ignífugo, un reactivo antiestático, un reactivo de antibloqueo, un absorbente de radiaciones ultravioletas, un reactivos de desmolde, un reactivo espumante, un reactivo antimicrobiano, un reactivo contra mohos y un perfume, con el fin de mejorar la resistencia al desgaste, resistencia a la oxidación, etc. de la composición de caucho resultante, salvo que influyan negativamente sobre los efectos de la presente invención.

Ejemplos de inhibidores de la oxidación incluyen compuestos a base de fenoles trabados estéricamente, compuestos a base de fósforo, compuestos a base de lactonas y compuestos a base de hidroxilos.

Ejemplos de antioxidantes incluyen compuestos a base de aminas-cetonas, compuestos a base de imidazoles, compuestos a base de aminas, compuestos a base de fenoles, compuestos a base de azufre y compuestos a base de fósforo.

La composición de caucho de la presente invención se usa preferiblemente en forma de un producto entrecruzado producido añadiendo a la composición de caucho en reactivo de entrecruzamiento. Ejemplos de reactivos de entrecruzamiento incluyen azufre y compuestos de azufre, oxígeno, peróxidos orgánicos, resinas fenólicas y resinas de amino, quinona y derivados de quinona-dioxima, compuestos halogenados, compuestos aldehídicos, compuestos alcohólicos, compuestos epoxídicos, haluros de metales, y haluros orgánicos de metales y compuestos de silanos. Estos reactivos de entrecruzamiento se pueden usar solos o en forma de combinación de dos o más de ellos. El reactivo de entrecruzamiento se mezcla en la composición de caucho preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 10 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A).

Cuando se use azufre como reactivo de entrecruzamiento, preferiblemente se usa un adyuvante de la vulcanización o un acelerador de la vulcanización, combinado con el reactivo de entrecruzamiento.

Ejemplos de adyuvantes de la vulcanización incluyen ácidos grasos, como ácido esteárico, y óxidos metálicos, como óxido de cinc.

Ejemplos de aceleradores de la vulcanización incluyen compuestos a base de guanidinas, compuestos a base de sulfonas-amidas, compuestos a base de tiazoles, compuestos a base de Thiuram® (disulfuro de tetraetiltiocarbamoilo), compuestos a base de tioureas, compuestos a base de ácido ditiocarbámico, compuestos a base de aldehídos-aminas, o compuestos a base de aldehídos-amoníaco, compuestos a base de imidazolininas y compuestos a base de xantatos. Estos adyuvantes de la vulcanización o aceleradores de la vulcanización se pueden usar solos o en forma de combinación de dos o más de ellos. El adyuvante de la vulcanización o acelerador de la vulcanización se añade a la composición de caucho preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 15 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A).

El método para producir la composición de caucho de la presente invención no está limitado particularmente y, en la presente invención, se puede usar cualquier método adecuado siempre que se mezclen uniformemente entre sí los respectivos componentes. El método de mezclar uniformemente los respectivos componentes se puede realizar

usando una amasadora de tipo cerrado de tipo tangencial o una amasadora del tipo de tamiz, una mezcladora Brabender, una mezcladora Banbury o una mezcladora interna, una extrusora de una sola hélice, una extrusora de doble hélice, un cilindro mezclador, etc., usualmente en un intervalo de temperatura de 70 a 270°C.

Neumático

- 5 El neumático de la presente invención se produce usando la composición de caucho de la presente invención, al menos en una parte del neumático, y por lo tanto puede exhibir una buena resistencia mecánica y un comportamiento excelente de resistencia a la rodadura.

Ejemplos

- 10 A continuación se describe la invención con más detalle con referencia a los siguientes ejemplos. Sin embargo, se debe indicar que los siguientes ejemplos son sólo ilustrativos y no limitan el alcance de la invención.

Los respectivos componentes usados en los siguientes ejemplos y ejemplos comparativos son los siguientes:

Componente de caucho (A):

A-1: Caucho de estireno-butadieno "JSR1500" (disponible de JRC Corp.):

Peso molecular medio ponderal 450.000

- 15 Contenido de estireno 23,5% en masa

(Producido por el método de polimerización en emulsión)

A-2: Caucho de butadieno "BR01" (disponible de JRC Corp.):

Peso molecular medio ponderal 550.000

Contenido de isómero sic 95% en masa

- 20 A-3: Caucho natural "SMR20" (caucho natural de Malasia)

Polímero (B):

Polifamesenos (B-1) a (B-4) y (B-5) a (B-7), producidos en los ejemplos de producción 1 a 4 y 6 a 8.

Sílice (C):

C-1: "ULTRASIL 7000GR"

- 25 Sílice húmeda, tamaño medio de partículas 7 nm

Disponible de Evonik Degussa Japan Co. Ltd.

C-2: "AEROSIL 300"

Sílice seca, tamaño medio de partículas 2nm

Disponible de Nippon Aerosil Co. Ltd.

- 30 C-3: "NIPSIL-74P"

Sílice húmeda, tamaño medio de partículas 74 nm

Disponible de Tosoh Silica Corp.

Negro de carbono (D):

D-1: "DIABLACK H"

- 35 Tamaño medio de partículas 30 nm

Disponible de M Chemical Corp.

D-2: "DIABLACK E"

Tamaño medio de partículas 50 nm

Disponible de Mitsubishi Chemical Corp.

D-3: "DIABLACK I"

Tamaño medio de partículas 20 nm

Disponible de Mitsubishi Chemical Corp.

5 D-4: "SEAST V"

Tamaño medio de partículas 60 nm

Disponible de Tokai Carbon Co. Ltd.

Componentes opcionales

Poliisopreno:

10 Poliisopreno (X-1) producido en el ejemplo de producción 5

Poliisopreno (X-2) producido en el ejemplo de producción 9

TDAE:

"VivaTec500", disponible de H & R Corp.

Ácido esteárico:

15 "LUNAC S-20, disponible de Kao Corp.

Reactivo de acoplamiento de silanos:

"Si75", disponible de Evonik Degussa Japan C. Ltd.

Óxido de cinc:

Óxido de cinc, disponible de Sakai Chemical Industry Co. Ltd.

20 Antioxidante (1):

"NOCRAC 6C", disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co. Ltd.

Antioxidante (2):

"ANTAGE RD", disponible de Kawaguchi Chemical Industry Co. Ltd.

Azufre:

25 Polvo fino de azufre, tamiz 200, disponible de Tsurumi Chemical Industry Co. Ltd.

Acelerador de la vulcanización (1):

"NOCCELER CZ-G", disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co. Ltd.

Acelerador de la vulcanización (2):

"NOCCELER CZ-G", disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co. Ltd.

30 Acelerador de la vulcanización (3):

"NOCCELER TBT-N", disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co. Ltd.

Acelerador de la vulcanización (4):

"NOCCELER NS-P", disponible de Ouchi Shinko Chemical Industrial Co. Ltd.

Ejemplo de producción 1

35 Producción de polifameseno (B-1)

Se purgó previamente con nitrógeno un reactor a presión y después se secó y cargó con 1.070 g de hexano y 11,5 g

de n-butil-litio (en forma de solución del 17% en masa en hexano). Se calentó el contenido del reactor a 50°C, se añadieron 1.755 g de β-fameseno y se polimerizó durante 1 hora. Se mezcló la solución resultante de la reacción de polimerización con metanol y después se lavó con agua. Después de separar de la solución de la reacción de polimerización el agua, se secó la solución resultante a 70°C durante 12 horas, obteniéndose así un polifameseno (B-1) que tenía las propiedades indicadas en la tabla 1.

5

Ejemplo de producción 2

Producción de polifameseno (B-2)

Se purgó previamente con nitrógeno un reactor a presión y después se secó y cargó con 900 g de ciclohexano y 164,4 g de sec-butil-litio (en forma de solución del 10,5% en masa en ciclohexano). Se calentó el contenido del reactor a 50°C, se añadieron 1.785 g de β-fameseno y se polimerizó durante 1 hora. Se mezcló la solución resultante de la reacción de polimerización con metanol y después se lavó con agua. Después de separar de la solución de la reacción de polimerización el agua, se secó la solución resultante a 70°C durante 12 horas, obteniéndose así un polifameseno (B-2) que tenía las propiedades indicadas en la tabla 1.

10

Ejemplo de producción 3

Producción de polifameseno (B-3)

Se purgó previamente con nitrógeno un reactor a presión y después se secó y cargó con 1.370 g de hexano y 5,8 g de n-butil-litio (en forma de solución del 17% en masa en hexano). Se calentó el contenido del reactor a 50°C, se añadieron 1.359 g de β-fameseno y se polimerizó durante 1 hora. Se mezcló la solución resultante de la reacción de polimerización con metanol y después se lavó con agua. Después de separar de la solución de la reacción de polimerización el agua, se secó la solución resultante a 70°C durante 12 horas, obteniéndose así un polifameseno (B-3) que tenía las propiedades indicadas en la tabla 1.

20

Ejemplo de producción 4

Producción de polifameseno (B-4)

Se purgó previamente con nitrógeno un reactor a presión y después se secó y cargó con 313 g de hexano y 0,7 g de n-butil-litio (en forma de solución del 17% en masa en ciclohexano). Se calentó el contenido del reactor a 50°C, se añadieron 226 g de β-fameseno y se polimerizó durante 1 hora. Se mezcló la solución resultante de la reacción de polimerización con metanol y después se lavó con agua. Después de separar de la solución de la reacción de polimerización el agua, se secó la solución resultante a 70°C durante 12 horas, obteniéndose así un polifameseno (B-4) que tenía las propiedades indicadas en la tabla 1.

25

Ejemplo de producción 5

Producción de poliisopreno (X-1)

Se purgó previamente con nitrógeno un reactor a presión y después se secó y cargó con 600 g de hexano y 44,9 g de n-butil-litio (en forma de solución del 17% en masa en hexano). Se calentó el contenido del reactor a 70°C, se añadieron 2.050 g de isopreno y se polimerizó durante 1 hora. Se mezcló la solución resultante de la reacción de polimerización con metanol y después se lavó con agua. Después de separar de la solución de la reacción de polimerización el agua, se secó la solución resultante a 70°C durante 12 horas, obteniéndose así un poliisopreno (X-1) que tenía las propiedades indicadas en la tabla 1.

30

Ejemplo de producción 6

Producción de polifameseno (B-5)

Se purgó previamente con nitrógeno un reactor a presión y después se secó y cargó con 274 g de hexano como disolvente y 1,2 g de n-butil-litio (en forma de solución del 17% en masa en hexano) como iniciador. Se calentó el contenido del reactor a 50°C, se añadieron 272 g de β-fameseno y se polimerizó durante 1 hora. Sucesivamente, la solución resultante de la reacción de polimerización se trató con metanol y después se lavó con agua. Después de separar de la solución de la reacción de polimerización el agua, se secó la solución resultante a 70°C durante 12 horas, obteniéndose así un polifameseno (B-5). En la tabla 1 se indican diversas propiedades del polifameseno (B-5) así obtenido.

45

Ejemplo de producción 7

Producción de polifameseno (B-6)

5 Se purgó previamente con nitrógeno un reactor a presión y después se secó y cargó con 240 g de ciclohexano como disolvente y 1,7 g de n-butil-litio (en forma de solución del 17% en masa en hexano) como iniciador. Se calentó el contenido del reactor a 50°C, se añadieron 0,5 g de N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina y 340 g de β-fameseno y se polimerizó durante 1 hora. Sucesivamente, la solución resultante de la reacción de polimerización se trató con metanol y después se lavó con agua. Después de separar de la solución de la reacción de polimerización el agua, se secó la solución resultante a 70°C durante 12 horas, obteniéndose así un polifameseno (B-6). En la tabla 1 se indican diversas propiedades del polifameseno (B-6) así obtenido.

10 Ejemplo de producción 8

Producción de polifameseno (B-7)

15 Se cargó un reactor a presión con 500 g de polifameseno producido por el mismo método descrito en el ejemplo de producción 6, 0,5 g de "NOCRAC 6C" como antioxidante y 2,5 g de anhídrido maleico. Después de purgar el reactor con nitrógeno, se calentó el contenido del reactor a 170°C y se realizó la reacción a esa temperatura durante 10 horas, obteniéndose así un polifameseno (B-7). En la tabla 1 se indican diversas propiedades del polifameseno (B-7) así obtenido.

Ejemplo de producción 9

Producción de poliisopreno (X-2)

20 Se purgó previamente con nitrógeno un reactor a presión y después se secó y cargó con 600 g de hexano y 13,9 g de n-butil-litio (en forma de solución del 17% en masa en hexano). Se calentó el contenido del reactor a 70°C, se añadieron 1.370 g de isopreno y se polimerizó durante 1 hora. Se mezcló la solución resultante de la reacción de polimerización con metanol y después se lavó con agua. Después de separar de la solución de la reacción de polimerización el agua, se secó la solución resultante a 70°C durante 12 horas, obteniéndose así un poliisopreno (X-2). En la tabla 1 se indican diversas propiedades del poliisopreno (X-2) así obtenido.

25 Mientras tanto, el peso molecular medio ponderal y la viscosidad del fundido de cada uno del polímero (B) y poliisopreno se midieron por los métodos siguientes.

Método de medir el peso molecular medio ponderal

30 Se midió el peso molecular medio ponderal (M_w) y la distribución del peso molecular (M_w/M_n) de cada uno del polímero (B) y poliisopreno por GPC (cromatografía de permeabilidad de gel) tomando como sustancia patrón de referencia el peso molecular de un poliestireno. Los aparatos de medida y las condiciones de medición fueron los siguientes.

- Aparato de GPC: dispositivo "GPC8020", disponible de Tosoh Corp.
- Columna de separación: "TSgelG4000HXL", disponible de Tosoh Corp.
- Detector: "R1-8020", disponible de Tosoh Corp.
- 35 — Eluyente: Tetrahidrofurano
- Caudal del eluyente: 1,0 ml/min
- Concentración de la muestra: 5 ml/10 ml
- Temperatura de la columna: 40°C

Método de medir la viscosidad del fundido

40 Se midió la viscosidad del fundido del polímero (B) a 38°C usando un viscosímetro Brookfield, disponible de Brookfield Engineering Lab. Inc.

Método de medir el contenido de vinilo

45 Se sometió una solución preparada disolviendo 50 mg del polímero (B) en 1 ml de $CDCl_3$ a una medición por 1H -RMN a 400 Mhz a una frecuencia acumulativa de 512 veces. En la gráfica obtenida por esta medición, se consideró la porción del espectro en el intervalo de 4,94 a 5,22 ppm como espectro derivado de una estructura de vinilo,

mientras que se consideró una porción del espectro en el intervalo de 4,45 a 4,85 ppm como espectro combinado derivado de la estructura de vinilo y de un enlace 1,4, y se calculó el contenido de vinilo de acuerdo con la fórmula siguiente:

$$\text{Contenido de vinilo} = \frac{\text{Valor integrado de 4,94 a 5,22 ppm}}{2} / \left\{ \frac{\text{valor integrado de 4,94 a 5,22 ppm}}{2} + [\text{valor integrado de 4,45 a 4,85 ppm}] - (\text{valor integrado de 4,94 a 5,22 ppm}) / 3 \right\}$$

Método de medir la temperatura de transición vítrea

Se colocó una muestra de diez miligramos del polímero (B) en una bandeja de aluminio y se midió un termograma de la muestra a un incremento de la temperatura de 10°C/min por calorimetría de exploración diferencial (DSC) y se determinó el valor del pico superior observado en la curva DDSC, que se definió como temperatura de transición vítrea del polímero (B).

Tabla 1

	Polímero	Peso molecular medio ponderal (10 ³)	Distribución del peso molecular (Mw/Mn)	Contenido de vinilo (% moles)	Temperatura de transición vítrea (°C)	Viscosidad del fundido a 38°C (Pa.s)
Ejemplo de producción 1	Polifameseno (B-1)	100	1,2	7	-73	32
Ejemplo de producción 2	Polifameseno (B-2)	9	1,1	8	-73	0,7
Ejemplo de producción 3	Polifameseno (B-3)	180	1,2	7	-73	180
Ejemplo de producción 4	Polifameseno (B-4)	430	1,5	7	-73	2.200
Ejemplo de producción 5	Poliisopreno (X-1)	32	1,1	-	-	74
Ejemplo de producción 6	Polifameseno (B-5)	140	1,1	7	-73	65
Ejemplo de producción 7	Polifameseno (B-6)	100	1,1	50	-66	62
Ejemplo de producción 8	Polifameseno (B-7)	140	1,2	7	-71	90
Ejemplo de producción 9	Poliisopreno (X-2)	60	1,1	-	-	480

Ejemplos 1 a 5 y ejemplos comparativos 1 a 3

Se cargaron respectivamente en una mezcladora cerrada del tipo Banbury el componente de caucho (A), polímero (B), sílice (C), negro de carbono (D), poliisopreno, reactivo de acoplamiento de silanos, TDAE, ácido esteárico, óxido de cinc y antioxidante en las proporciones (partes en masa) indicadas en la tabla 2 y se amasaron juntos durante 6 minutos de tal modo que la temperatura de iniciación fue 75°C y la temperatura de la resina alcanzó 160°C. La mezcla resultante se sacó de la mezcladora de una sola vez y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se colocó en un cilindro mezclador y, después de añadir azufre y el acelerador de la vulcanización a la mezcla, se amasó el contenido del cilindro mezclador a 60°C durante 6 minutos, obteniéndose así una composición de caucho. Se midió por el método mencionado a continuación la viscosidad Mooney de la composición de caucho así obtenida.

Después, la composición de caucho resultante se moldeó en una prensa (a 145°C durante 20 a 40 minutos) para preparar una hoja (espesor 2 mm). En la hoja así obtenida se evaluó por los métodos mencionados a continuación el comportamiento de resistencia a la rodadura, dureza y resistencia a la tracción en la rotura. En la tabla 2 se indican los resultados.

Mientras tanto, el método de medir y evaluar las respectivas propiedades son los siguientes.

Viscosidad Mooney

(1) Como índice de la aptitud de procesamiento de la composición de caucho, se midió la viscosidad Mooney (ML 1+4) de la composición de caucho, antes de ser curada, a 100°C de acuerdo con la norma JIS K6300. Los valores de los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos son valores relativos con respecto a los valores del ejemplo comparativo 3 que se tomaron como 100. Un valor más bajo de la viscosidad Mooney indica una aptitud de procesamiento más excelente.

(2) Comportamiento de resistencia a la rodadura

La hoja de la composición de caucho preparada en los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos se cortó en una pieza de ensayo que tenía unas dimensiones de 40 mm de longitud y 7 mm de ancho. En la pieza de ensayo así obtenida se midió el valor de tg δ como índice del comportamiento de resistencia a la rodadura usando un aparato dinámico de medición de la viscoelasticidad, disponible de GABO GmbH, bajo condiciones que incluían una temperatura de medición de 60°C, una frecuencia de 10 Hz y una distorsión estática de 2%. Los valores de los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos son valores relativos con respecto a los valores del ejemplo comparativo 3 que se tomaron como 100. Un valor más bajo indica un comportamiento excelente de la resistencia a la rodadura de la composición de caucho.

(3) Dureza

La dureza de la hoja de la composición de caucho preparada en los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos se midió usando un medidor de la dureza tipo A de acuerdo con la norma JIS K6253, y la dureza así medida se usó como índice de la flexibilidad de la composición de caucho. Cuando la dureza es menor que 50, un neumático producido a partir de la composición de caucho adolece de deformación grade y, por lo tanto, tiene menor estabilidad de conducción.

(4) Resistencia a la tracción en la rotura

Se conformó la hoja de la composición de caucho preparada en los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos en una pieza de ensayo con forma de pesa de acuerdo con la norma JIS 3 y se midió de acuerdo con la norma JIS 3 la resistencia a la tracción en la rotura de la muestra de ensayo obtenida, usando un medidor de tracción disponible de Instron Corp. Los valores de los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos son valores relativos con respecto a los valores del ejemplo comparativo 3 que se tomaron como 100. Un valor mayor indica una mayor resistencia a la rotura de la composición de caucho.

Tabla 2

	Ejemplos					Ejemplos comparativos		
	1	2	3	4	5	1	2	3
Proporción de mezclado (partes en masa)								
Componente (A) Caucho de estireno-butadieno	100	100	100	100	100	100	100	100
Componente (B) Polifameseno (B-1) Polifameseno (B-2) Polifameseno (B-3) Polifameseno (B-4)	10	10	10	10	10			
Poliisopreno (X-1)						10		
TDAE							10	
Componente (C) Sílice (C-1) Sílice (C-2) Sílice (C-3)	25	25	25	25	25	25	25	25
Componente (D) Negro de carbono (D-1) Negro de carbono (D-2)	25	25	25	25	25	25	25	25
Componentes opcionales								
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1
Agente de acoplamiento de silanos	2	2	2	2	2	2	2	2
Óxido de cinc	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

ES 2 614 822 T3

Acelerador de la vulcanización (1)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de la vulcanización (2)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,2	0,3
Acelerador de la vulcanización (3)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Propiedades								
Viscosidad Mooney (valores relativos)	73	67	74	78	68	70	71	100
Resistencia a la rodadura (a 60°C; tg δ (valor relativo)	92	103	91	94	88	105	105	100
Dureza (tipo A)	65	60	64	67	61	60	60	67
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	102	101	98	103	97	105	106	100

5 La composición de caucho obtenida en los ejemplos 1 a 5 exhibía una viscosidad Mooney baja y, por lo tanto, buena aptitud de procesamiento. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los ejemplos 1, 3, 4 y 5 exhibían un comportamiento bajo de resistencia a la rodadura. En particular, se evitó que se deterioraran la resistencia mecánica y la dureza de las composiciones de caucho obtenidas en los ejemplos 1, 3 y 4 y, por lo tanto, se podían usar adecuadamente como composición de caucho para neumáticos.

Ejemplos 6 a 26 y ejemplos comparativos 4 a 16

10 Se cargaron respectivamente en una mezcladora cerrada del tipo Banbury el componente de caucho (A), polímero (B), sílice (C), negro de carbono (D), poliisopreno, reactivo de acoplamiento de silanos, TDAE, ácido esteárico, óxido de cinc y antioxidante en las proporciones (partes en masa) indicadas en las tablas 3 a 5 y se amasaron juntos durante 6 minutos de tal modo que la temperatura de iniciación fue 75°C y la temperatura de la resina alcanzó 160°C. La mezcla resultante se sacó de la mezcladora de una sola vez y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se colocó en un cilindro mezclador y, después de añadir azufre y el acelerador de la vulcanización a la mezcla, se amasó el contenido del cilindro mezclador a 60°C durante 6 minutos, obteniéndose así una composición de caucho. Se midió por el método mencionado a continuación la viscosidad Mooney de la composición de caucho así obtenida.

15 Después, la composición de caucho resultante se moldeó en una prensa (a 145°C durante 10 a 45 minutos) para preparar una hoja (espesor 2 mm). En la hoja así obtenida se evaluó por los métodos antes mencionados el comportamiento de resistencia a la rodadura y la dureza. Los resultados se indican en las tablas 3 y 5.

20 Mientras tanto, los valores de la viscosidad Mooney y comportamiento de la resistencia a la rodadura de los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos son valores relativos con respecto a cada valor del ejemplo comparativo 3 indicado en la tabla 2 que se tomaron como 100.

Tabla 3

	Ejemplos											
	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
Proporción de mezclado (partes en masa)												
Componente (A)												
Caucho de estireno-butadieno	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Caucho de butadieno						30			30	30	30	30
Caucho natural							30					
Componente (B)												
Polifameseno (B-1)	15	20	10	10	10	10	10	10	6	6	4	
Polifameseno (B-2)												
Poliisopreno (X-1)			10									
TDAE				10								4
Componente (C)												
Sílice (C-1)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Componente (D)												
Negro de carbono (D-1)	25	25	25	25	25	25	25	25	20	25	21	25
Componentes opcionales												
Ácido esteárico	1		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Reactivo de acoplamiento de silanos	2	2	2	2	2	2	2	1,6	2	2	2	2
Óxido de cinc	3,5	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	1
Antioxidante (2)	1	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	1,5
Acelerador de vulcanización (1)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4

Acelerador de vulcanización (2)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Acelerador de vulcanización (3)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Acelerador de vulcanización (3)	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)	65	55	54	54	50	70	66	63	82	74	74
Resistencia a la rodadura (a 60°C; tg δ (valor relativo)	98	99	102	101	106	95	91	87	95	90	96
Dureza (tipo A)	59	57	56	56	53	61	58	58	62	60	61

Tabla 3

(continuación)

	Ejemplos comparativos					
	4	5	6	7	8	9
Proporción de mezclado (partes en masa)						
Componente (A)						
Caucho de estireno-butadieno	100	70	70	100	70	70
Caucho de butadieno		30			30	30
Caucho natural			30			
Componente (B)						
Polifameseno (B-1)						
Polifameseno (B-2)						
Poliisopreno (X-1)						4
TDAE	20	10	10	10	6	4
Componente (C)						
Sílice (C-1)	25	25	25	20	25	25
Componente (D)						
Negro de carbono (D-1)	25	25	25	25	25	25
Componentes opcionales						
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1
Reactivo de acoplamiento de silanos	2	2	2	1,6	2	2
Óxido de cinc	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	0,5	1,5	1,5
Acelerador de la vulcanización (1)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de la vulcanización (2)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Acelerador de la vulcanización (3)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Propiedades						
Viscosidad Mooney (valor relativo)	5n0	64	66	58	75	75
Comportamiento de resistencia a la rodadura (a 60°C; tg δ) (valor relativo)	108	99	99	92	96	97
Dureza (tipo A)	51	58	55	54	60	60

5 La composición de caucho obtenida en los ejemplos 6 a 13 exhibía una viscosidad Mooney baja y, por lo tanto, una buena aptitud de procesamiento, y además se evita que se deteriore su dureza. Además, la composición de caucho exhibía un comportamiento bajo de resistencia a la rodadura y, por lo tanto, se puede usar adecuadamente como composición de caucho para neumáticos.

10 Además, por comparación entre los ejemplos 8 a 10 y el ejemplo comparativo 4, se confirmó que incluso aunque se usen dos o más tipos de polímeros (B) o se use el polímero (B) combinado con los otros componentes opcionales, también fue posible obtener las composiciones de caucho que tienen un comportamiento excelente de resistencia a la rodadura sin deterioro de su dureza.

15 Además, por comparación entre el ejemplo 11 y el ejemplo comparativo 5, entre el ejemplo 12 y el ejemplo comparativo 6, entre el ejemplo 14 o 15 y el ejemplo comparativo 8 y entre el ejemplo 16 y el ejemplo comparativo 9, se confirmó que incluso aunque se usen dos o más tipos de componentes de caucho (A), también fue posible obtener las composiciones de caucho que tienen un comportamiento excelente de resistencia a la rodadura sin deterioro de su dureza.

Tabla 4

	Ejemplos							Ejemplos comparativos			
	17	18	19	20	21	22	23	10	11	12	13
Proporción de mezclado (partes en masa)											
Componente (A) Caucho de estireno-utadieno	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Componente (B) Polifameseno (B-1) Polifameseno (B-5) Polifameseno (B-6) Polifameseno (B-7) modificado por ácido maleico	1	3	10	10		10	10				
Poliisopreno (X-2)											10
TDAE								1	3	10	
Componente (C) Sílice (C-1)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
Componente (D) Negro de carbono (D-1)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	21	25
Componentes opcionales											
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Reactivo de acoplamiento de silanos	2	2	2	2	2	2,5	1,5	2	2	2	2
Óxido de cinc	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 la vulcanización (1)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4
Acelerador de la vulcanización (2)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Acelerador de la vulcanización (3)	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)	94	90	75	77	80	75	76	92	86	71	74
Comportamiento de resistencia a la rodadura (a 60°C; tg δ) (valor relativo)											
Dureza (tipo A)	100 68	100 71	96 65	98 71	95 67	96 68	99 66	101 68	103 71	105 65	105 66

5 Por comparación entre el ejemplo 17 y el ejemplo comparativo 10, entre el ejemplo 18 y el ejemplo comparativo 11 y entre el ejemplo 19 y el ejemplo comparativo 12, se confirmó que cuando se usa el polímero (B) en una cantidad de 0,1 partes en masa o más con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A), fue posible obtener las composiciones de caucho que tienen una buena aptitud de procesamiento y un comportamiento excelente de resistencia a la rodadura que evitan deterioro de su dureza.

Por comparación entre el ejemplo 20 o 21 y el ejemplo comparativo 12 o 13, se confirmó que incluso aunque se use el polímero (B) modificado o vinilado, fue posible obtener los efectos de la presente invención.

10 Además, por el ejemplo 22 o 23 se confirmó que incluso aunque se mezcle el reactivo de acoplamiento de silanos en una cantidad de 0,1 a 30 partes en masa con respecto a 100 partes en masa de la sílice (C), también fue posible obtener la composición de caucho que tiene un comportamiento excelente de resistencia a la rodadura sin deterioro de su dureza.

Tabla 5

	Ejemplos			Ejemplos comparativos		
	24	25	26	14	15	16
Proporción de mezclado (partes en masa)						
Componente (A) Caucho de estireno-butadieno	100	100	100	100	100	100
Componente (B) Polifameseno (B-5)	50	30	10			
TDAE				50	30	10
Componente (C) Sílice (C-1) Sílice (C-2) Sílice (C-3)	1	80	5	1	80	5
Componente (D) Negro de carbono (D-1) Negro de carbono (D-2) Negro de carbono (D-3) Negro de carbono (D-4)	80	1	45	80	1	45
Componentes opcionales Ácido esteárico Reactivo de acoplamiento de silanos Óxido de cinc Antioxidante (1) Antioxidante (2) Azufre Acelerador de la vulcanización (1) Acelerador de la vulcanización (2) Acelerador de la vulcanización (3)	1 0,08 3,5 1 1 1,5 0,4 0,4 1,2	1 6,4 3,5 1 1 1,5 0,4 0,3 1,2	1 0,4 3,5 1 1 1,5 0,4 0,3 1,2	1 2 3,5 1 1 1,5 0,4 0,3 1,2	1 2 3,5 1 1 1,5 0,4 0,3 1,2	1 2 3,5 1 1 1,5 0,4 0,3 1,2
Propiedades Viscosidad Mooney (valor relativo) Comportamiento de resistencia a la rodadura (a 60°C; tg δ) valor relativo Dureza (tipo A)	41 158 59	74 127 71	71 107 63	37 165 55	58 133 66	71 123 63

5 Por comparación entre el ejemplo 24 y el ejemplo comparativo 14, entre el ejemplo 25 y el ejemplo comparativo 15 y entre el ejemplo 26 y el ejemplo comparativo 16, se confirmó que cuando se mezclan el polímero (B) en una cantidad de 100 partes en masa o menos, la sílice (C) en una cantidad de 0,1 a 150 partes en masa y el negro de carbono en una cantidad de 0,1 a 150 en partes en mas, todas estas cantidades con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A), fue posible obtener las composiciones de caucho que tienen un comportamiento excelente de resistencia a la rodadura que evita deterioro de su dureza. Además se confirmó que cuando se usa una sílice (C) que tiene un tamaño medio de partículas de 0,5 a 200 nm o un negro de carbono (D) que tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 100 nm, también fue posible obtener los efectos de la presente invención.

10 Ejemplos 27 a 30 y ejemplos comparativos 17 a 19

15 Se cargaron respectivamente en una mezcladora cerrada de tipo Banbury el componente de caucho (A), polímero (B), sílice (C), poliisopreno, reactivo de acoplamiento de silanos, TDAE, ácido esteárico, óxido de cinc y antioxidante en las proporciones (partes en masa) indicadas en las tabla 6 y se amasaron juntos durante 6 minutos de tal modo que la temperatura de iniciación fue 75°C y la temperatura de la resina alcanzó 160°C. La mezcla resultante se sacó de la mezcladora y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se colocó en un cilindro mezclador y, después de añadir azufre y el acelerador de la vulcanización a la mezcla, se amasó el contenido del cilindro mezclador a 60°C durante 6 minutos, obteniéndose así una composición de caucho. Se midió por el método mencionado a continuación la viscosidad Mooney de la composición de caucho así obtenida.

20 Después, la composición de caucho resultante se moldeó en una prensa (a 145°C durante 20 a 40 minutos) para preparar una hoja (espesor 2 mm). En la hoja así obtenida se evaluó por los métodos mencionados a continuación el comportamiento de la resistencia a la rodadura y la dureza. En la tabla 6 se indican los resultados.

(1) Viscosidad Mooney

Como índice de la aptitud de procesamiento de la composición de caucho, se midió la viscosidad Mooney (ML 1+4) de la composición de caucho, antes de ser curada, a 100°C de acuerdo con la norma JIS K6300. Los valores de los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos indicados en la tabla 6 son valores relativos con respecto a los valores del ejemplo comparativo 19 que se tomaron como 100. Un valor más bajo de la viscosidad Mooney indica una aptitud de procesamiento más excelente.

(2) Comportamiento de la resistencia a la rodadura

La hoja de la composición de caucho preparada en los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos se cortó en una pieza de ensayo que tenía unas dimensiones de 40 mm de longitud y 7 mm de ancho. En la pieza de ensayo así obtenida se midió el valor de tg δ como índice del comportamiento de la resistencia a la rodadura usando un aparato dinámico de medición de la viscoelasticidad, disponible de GABO GmbH, bajo condiciones que incluían una temperatura de medición de 60°C, una frecuencia de 10 Hz y una distorsión estática de 10%. Los valores de los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos son valores relativos con respecto a los valores del ejemplo comparativo 19 que se tomaron como 100. Un valor más bajo indica un comportamiento excelente de la resistencia a la rodadura de la composición de caucho.

(3) Dureza

La dureza de la hoja de la composición de caucho preparada en los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos se midió usando un medidor de la dureza de tipo A de acuerdo con la norma JIS K6253, y la dureza así medida se usó como índice de la flexibilidad de la composición de caucho. Cuando el valor de la dureza es menor que 50, un neumático producido a partir de la composición de caucho adolece de deformación grade y, por lo tanto, tiene menor estabilidad de conducción.

Tabla 6

	Ejemplos				Ejemplos comparativos		
	27	28	29	30	17	18	19
Proporción de mezclado (partes en masa)							
Componente (A)							
Caucho de estireno-butadieno	100	100	100	100	100	100	100
Componente (B)							
Polifameseno (B-1)	10						
Polifameseno (B-2)		10					
Polifameseno (B-3)			10				
Polifameseno (B-4)				10			
Poliisopreno (X-1)					10		
TDAE						10	
Componente (C)							
Sílice (C-1)	50	50	50	50	50	50	50
Componentes opcionales							
-Acido esteárico	1	1	1	1	1	1	1
Reactivo de acoplamiento de silanos	4	4	4	4	4	4	4
Óxido de cinc	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1	1	1	1	1	1
Antioxidante (2)	1	1	1	1	1	1	1
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Acelerador de la vulcanización (1)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Acelerador de la vulcanización (2)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acelerador de la vulcanización (3)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Propiedades							
Viscosidad Mooney (valor relativo)	85	74	85	88	81	74	100
Comportamiento de la resistencia a la rodadura (a 60°C; tg δ) (valor relativo)	90	103	91	94	106	105	100
Dureza (tipo A)	67	62	67	68	63	61	68

Las composiciones de caucho obtenidas en los ejemplos 27 a 30 exhibían una viscosidad Mooney baja y una buena aptitud de procesamiento. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los ejemplos 27 a 30 exhibían un bajo comportamiento de la resistencia a la rodadura y se evitó que tuvieran deterioro de la dureza, incluso en comparación con las de los ejemplos comparativos 17 y 18. Entre ellas, las composiciones de caucho obtenidas en

los ejemplos 27, 29 y 30 exhibían un buen equilibrio entre una resistencia baja a la rodadura y una dureza alta y, por lo tanto, se pueden usar adecuadamente como composición de caucho para neumáticos. Por otro lado, la composición de caucho obtenida en el ejemplo comparativo 19 exhibía una viscosidad Mooney alta y tenía aptitud insuficiente de procesamiento.

5 Ejemplos 31 y 32 y ejemplos comparativos 20 a 22

Se cargaron respectivamente en una mezcladora cerrada de tipo Banbury el componente de caucho (A), polímero (B), sílice (C), poliisopreno, reactivo de acoplamiento de silanos, TDAE, ácido esteárico, óxido de cinc y antioxidante en las proporciones (partes en masa) indicadas en la tabla 7 y se amasaron juntos durante 6 minutos de tal modo que la temperatura de iniciación fue 75°C y la temperatura de la resina alcanzó 160°C. La mezcla resultante se sacó de la mezcladora y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se colocó en un cilindro mezclador y, después de añadir azufre y el acelerador de la vulcanización a la mezcla, se amasó el contenido del cilindro mezclador a 60°C durante 6 minutos, obteniéndose así una composición de caucho. Se midió por el método antes mencionado la viscosidad Mooney de la composición de caucho así obtenida.

Después, la composición de caucho resultante se moldeó en una prensa (a 145°C durante 45 minutos) para preparar una hoja (espesor 2 mm). En la hoja así preparada se evaluó por los métodos antes mencionados el comportamiento de la resistencia a la rodadura y la dureza. En la tabla 7 se indican los resultados.

Los valores de la viscosidad Mooney, comportamiento de resistencia a la rodadura y resistencia a la tracción en la rotura de los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos indicados en la tabla 7 son valores relativos con respecto a los valores del ejemplo comparativo 22 que se tomaron como 100.

20 Tabla 7

	Ejemplos		Ejemplos comparativos		
	31	32	20	21	22
Proporción de mezclado (partes en masa)					
Componente (A) Caucho natural	100	100	100	100	100
Componente (B) Polifameseno (B'5) Polifameseno (B-7) modificado por ácido maleico	6	6			
Poliisopreno (X-2) TDAE			6	6	
Componente (C) Sílice (C-1)	50	50	50	50	50
Componentes opcionales					
Ácido esteárico	2	2	2	2	2
Reactivo de acoplamiento de silanos	4	4	4	4	4
Óxido de cinc	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1	1	1	1
Antioxidante (2)	1	1	1	1	1
Azufre	1,5	1,5	3,5	3,5	3,5
Acelerador de la vulcanización (4)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2
Propiedades					
Viscosidad Mooney (valor relativo)	86	94	87	90	100
Comportamiento de resistencia a la rodadura (a 60°C; tg δ) (valor relativo)	93	94	108	96	100
Dureza (tipo A)	56	56	57	54	61
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	103	103	94	93	100

Las composiciones de caucho obtenidas en los ejemplos 31 y 32 exhibían una viscosidad Mooney baja y una aptitud buena de procesamiento. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los ejemplos 31 y 32 exhibían un comportamiento bajo de resistencia a la rodadura y se evitó que tuvieran deterioro de la resistencia mecánica y dureza incluso en comparación con los ejemplos comparativos 20 y 21 y, por lo tanto, se pueden usar adecuadamente como composición de caucho para neumáticos. Por otro lado, la composición de caucho obtenida en el ejemplo comparativo 22 exhibía una viscosidad Mooney alta y tenía aptitud insuficiente de procesamiento.

REIVINDICACIONES

1. Un neumático que comprende, al menos parcialmente, una composición de caucho que comprende un componente de caucho (A), un polímero de fameseno (B) y sílice (C).
- 5 2. El neumático de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el polímero (B) es un homopolímero de β -fameseno. 3. El neumático de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en el que la sílice (C) tiene un tamaño medio de partículas de 0,5 a 200 nm.
4. El neumático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el polímero (B) tiene una viscosidad del fundido de 0,1 a 3.000 Pa.s (medida a38°C).
- 10 5. El neumático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el polímero (B) tiene un peso molecular medio ponderal de 2.000 a 500.000.
6. El neumático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el contenido del polímero (B) en la composición de caucho es 0,1 a 100 partes en masa y el contenido de sílice (C) en la composición de caucho es 0,1 a 150 partes en masa, ambos con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A).
- 15 7. El neumático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que la composición de caucho comprende además negro de carbono (D).
8. El neumático de acuerdo con la reivindicación 7, en el que el negro de carbono (D) tiene un tamaño medio de partículas de 5 a 100 nm.
- 20 9. El neumático de acuerdo con la reivindicación 7 u 8, en el que el contenido del polímero (B) en la composición de caucho es 0,1 a 100 partes en masa, el contenido de sílice (C) en la composición de caucho es 0,1 a 150 partes en masa y el contenido de negro de carbono (D) en la composición de caucho es 0,1 a 150 partes en masa, todos ellos con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho (A).
10. El neumático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el componente de caucho (A) 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.
- 25 11. El neumático de acuerdo con la reivindicación 10, en el que el caucho de estireno-butadieno tiene un peso molecular medio ponderal de 100.000 a 2.500.000.
12. El neumático de acuerdo con la reivindicación 10 u 11, en el que el caucho de estireno-butadieno tiene un contenido de estireno de 0,1 a 70% en masa.
- 30 13. El neumático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 12, en el que el caucho de butadieno tiene un peso molecular medio ponderal de 90.000 a 2.000.000.
14. El neumático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 10 a 13, en el que el caucho de butadieno tiene un contenido de vinilo de 50% en masa o menos.
15. El neumático de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en el que el polímero (B) tiene una distribución del peso molecular de 1,0 a 8,0.