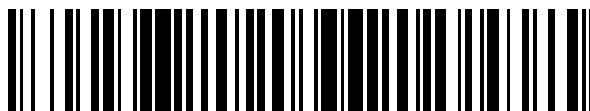


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 618 942**

51 Int. Cl.:

C08F 236/04	(2006.01)	C08L 47/00	(2006.01)
B60C 1/00	(2006.01)		
C08F 236/22	(2006.01)		
C08K 3/04	(2006.01)		
C08K 3/36	(2006.01)		
C08L 7/00	(2006.01)		
C08L 9/00	(2006.01)		
C08F 236/06	(2006.01)		
C08L 9/06	(2006.01)		
C08L 21/00	(2006.01)		

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **02.04.2013 PCT/JP2013/060127**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **10.10.2013 WO2013151068**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.04.2013 E 13771874 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.01.2017 EP 2835386**

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

30 Prioridad:

04.04.2012 JP 2012085928

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

22.06.2017

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 2 618 942 T3

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

DESCRIPCIÓN

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

Campo de la técnica

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

Antecedentes de la técnica

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

20 Por otra parte, cuando el negro de carbón usado en la composición de caucho tiene un tamaño medio de las partículas tan pequeño como de aproximadamente 5 a aproximadamente 100 nm y por lo tanto una gran superficie específica, la composición de caucho resultante se puede mejorar en propiedades tales como la resistencia mecánica y la resistencia al desgaste debido a la gran interacción entre el negro de carbón y el componente de caucho. Además, los neumáticos fabricados a partir de tal composición de caucho se pueden mejorar en su estabilidad en la dirección debido a un aumento de la dureza de los mismos.

25 Sin embargo, para el caso cuando se usa el negro de carbón con un pequeño tamaño medio de las partículas en la composición de caucho, se sabe que la composición de caucho resultante tiende a deteriorarse en su capacidad de dispersión del negro de carbón en la misma debido a una alta fuerza de cohesión entre las partículas del negro de carbón. La deteriorada capacidad de dispersión del negro de carbón en la composición de caucho tiende a inducir una prolongada etapa de amasado y por lo tanto tiende a dar una influencia adversa sobre la productividad de la composición de caucho. También, la deteriorada capacidad de dispersión del negro de carbón tiende a causar la generación de calor en la composición de caucho, de modo que los neumáticos producidos a partir de dicha composición tienden a deteriorarse en su rendimiento de resistencia a la rodadura y con frecuencia pueden fallar en satisfacer los requisitos para los neumáticos de baja resistencia a la rodadura, es decir, para los llamados neumáticos de bajo consumo de combustible. Además, en el caso donde se usa negro de carbón en la composición de caucho con un pequeño tamaño medio de las partículas, tiende a ocurrir un problema tal que la composición de caucho resultante exhibe una alta viscosidad y por lo tanto se deteriora su procesabilidad.

40 Así, la resistencia mecánica y la dureza de la composición de caucho para neumáticos son propiedades que tienen una relación contradictoria con el rendimiento de resistencia a la rodadura y la procesabilidad de la misma, y por lo tanto se considera que la composición de caucho apenas se mejora en ambas las propiedades de una manera bien equilibrada.

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

También, el Documento de Patente 2 describe el neumático que incluye un componente de caucho que contiene un caucho a base de dieno constituido de un copolímero de estireno-butadieno modificado y un polímero a base de dieno conjugado modificado, y un material de carga tal como negro de carbón en una relación de composición específica.

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

55 Mientras, el Documento de Patente 3 y el Documento de Patente 4 describen un polímero de β -farneseno, pero carecen de un estudio suficiente sobre las aplicaciones prácticas del mismo.

Listado de citas

Literatura de Documentos de Patente

Documento de Patente 1: JP 2011-195804A

Documento de Patente 2: JP 2010-209256A

5 Documento de Patente 3: WO 2010/027463A

Documento de Patente 4: WO 2010/027464A

Compendio de la invención

Problema técnico

10 La presente invención se ha realizado a la vista de los problemas convencionales anteriores. La presente invención proporciona un copolímero capaz de mejorar una capacidad de dispersión de un material de carga tal como negro de carbón y sílice en una composición de caucho cuando se usa el copolímero como una parte de la composición de caucho; una composición de caucho que contiene el copolímero, no sólo exhibe una buena procesabilidad durante la formación, el moldeo o el curado, sino también es excelente en su rendimiento de resistencia a la rodadura y en su resistencia al desgaste y, además, apenas sufre de deterioro en su resistencia mecánica; y un neumático obtenido usando la composición de caucho.

Solución al Problema

20 Como resultado de intensivas y extensivas investigaciones, los presentes inventores han encontrado que cuando se usa un copolímero que contiene una unidad de monómero derivada de un dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono y una unidad de monómero derivada de farneseno en una composición de caucho, la composición de caucho resultante se puede mejorar no sólo en su procesabilidad, sino también en su resistencia mecánica, resistencia al desgaste y rendimiento de resistencia a la rodadura. La presente invención se ha realizado sobre la base del hallazgo anterior.

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

25 [1] Un copolímero que incluye una unidad de monómero (a) derivado de un dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono y una unidad de monómero (b) derivado de farneseno.

[2] Un proceso para producir el copolímero, que incluye al menos la etapa de copolimerizar un dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono con farneseno.

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

30 [4] Una composición de caucho que incluye (A) el copolímero anterior; (B) un componente de caucho; y (D) sílice.

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

[6] Un neumático que usa la composición de caucho anterior al menos como una parte del mismo.

Efectos ventajosos de la invención

35 Según la presente invención, es posible proporcionar un copolímero capaz de mejorar una capacidad de dispersión de un material de carga tal como negro de carbón y sílice en una composición de caucho cuando se usa el copolímero como una parte de la composición de caucho; una composición de caucho que contiene el copolímero, no sólo exhibe una buena procesabilidad durante la formulación, el moldeo o el curado, sino que también es excelente en su rendimiento de resistencia a la rodadura y resistencia al desgaste y, además, apenas sufre del deterioro en su resistencia mecánica; y un neumático obtenido usando la composición de caucho.

Descripción de las realizaciones

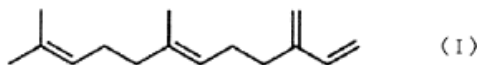
[Copolímero]

El copolímero según la presente invención es un copolímero que incluye una unidad de monómero (a) derivada de dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono y una unidad de monómero (b) derivada de farneseno.

45 Ejemplos del dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono que constituye la unidad de monómero (a) incluyen butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-fenil-butadieno, 1,3-pentadieno, 2-metil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 1,3-ciclohexadieno, 2-metil-1,3-octadieno, 1,3,7-octatrieno, mirceno y cloropreno. De

estos dienos conjugados, se prefieren butadieno y mirceno. Estos dienos conjugados se pueden usar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

5 En la presente invención, la unidad de monómero (b) puede ser una unidad de monómero derivada de α -farneseno o una unidad de monómero derivada de β -farneseno representado por la siguiente fórmula (I). Sin embargo, de estas unidades de monómero, desde el punto de vista de la producción facilitada del copolímero, se prefiere la unidad de monómero derivada de β -farneseno. Mientras, el α -farneseno y el β -farneseno se pueden usar juntos en combinación.



10 El peso molecular promedio en peso (M_w) del copolímero 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 e incluso aún más preferiblemente de 15.000 a 300.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del copolímero está comprendido dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho mencionada a continuación tiene una buena procesabilidad y, además, se puede mejorar en su capacidad de dispersión del negro de carbón o de la sílice formulados en la misma y por lo tanto, puede exhibir un buen rendimiento de resistencia a la rodadura. Mientras, el

15 peso molecular promedio en peso del copolímero, como se usa en la presente memoria, es el valor medido por el método descrito a continuación en los Ejemplos. En la presente invención, se pueden usar dos o más tipos de copolímeros que son diferentes el uno del otro en su peso molecular promedio en peso en la forma de una mezcla de los mismos.

20 La viscosidad en estado fundido del copolímero medida a 38°C es preferiblemente de 0,1 a 3.000 Pa·s, más preferiblemente de 0,6 a 2.800 Pa·s, aún más preferiblemente de 1,5 a 2.600 Pa·s, e incluso aún más preferiblemente de 1,5 a 800 Pa·s. Cuando la viscosidad en estado fundido del copolímero está comprendida dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante se puede amasar fácilmente y se puede mejorar en su procesabilidad. Mientras, en la presente especificación, la viscosidad en estado fundido del copolímero es el valor medido por el método descrito a continuación en los Ejemplos.

25 La relación en masa de la unidad de monómero (a) a la suma de la unidad de monómero (a) y la unidad de monómero (b) en el copolímero es preferiblemente del 1 al 99 % en masa, más preferiblemente del 10 al 80 % en masa y aún más preferiblemente del 15 al 70 % en peso desde el punto de vista de mejorar la procesabilidad y el rendimiento de resistencia a la rodadura de la composición de caucho resultante.

30 La distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) del copolímero es preferiblemente de 1,0 a 4,0, más preferiblemente de 1,0 a 3,0 y aún más preferiblemente de 1,0 a 2,0. Cuando la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) del copolímero está comprendida dentro del intervalo especificado anteriormente, el copolímero resultante puede exhibir adecuadamente una menor variación en la viscosidad del mismo.

35 El copolímero según la presente invención puede ser cualquier copolímero adecuado siempre que se produzca al menos por copolimerización de un dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono con farneseno, y el copolímero también se puede producir por copolimerización de otro monómero con el dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono y farneseno.

Ejemplos del otro monómero incluyen compuestos de vinilo aromáticos tales como estireno, α -metil estireno, 2-metil estireno, 3-metil estireno, 4-metil estireno, 2,4-diisopropil estireno, 2,4-dimetil estireno, 4-terc-butil estireno, y 5 terc-butil-2-metil estireno.

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

[Proceso para la producción del copolímero]

45 El copolímero según la presente invención se produce preferiblemente mediante el proceso de producción de la presente invención que incluye al menos la etapa de copolimerizar un dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono con farneseno. Más específicamente, el copolímero se puede producir mediante un método de polimerización en emulsión, un método de polimerización en disolución o similar. De estos métodos, se prefiere el método de polimerización en disolución.

(Método de polimerización en emulsión)

50 El método de polimerización en emulsión para producir el copolímero puede ser cualquier método adecuado conocido convencionalmente. Por ejemplo, una cantidad predeterminada de un monómero farneseno y una cantidad predeterminada de un monómero derivado de un dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono se emulsionan y dispersan en presencia de un reactivo emulsionante, y luego la emulsión resultante se somete a polimerización en emulsión usando un iniciador de polimerización por radical.

Como reactivo emulsionante, se pueden usar, por ejemplo, una sal de un ácido graso de cadena larga con 10 o más átomos de carbono o una sal de ácido de colofonia. Ejemplos específicos del reactivo emulsionante incluyen sales de potasio y sales de sodio de ácidos grasos tales como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico.

- 5 Como agente dispersante para la polimerización en emulsión, se puede usar generalmente agua, y el agente dispersante también puede contener un disolvente orgánico soluble en agua tal como metanol y etanol a no ser que el uso de tal disolvente orgánico proporcione cualquier efecto adverso sobre la estabilidad durante la polimerización.

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

- 10 Con el fin de ajustar un peso molecular del copolímero resultante, se puede usar un reactivo de transferencia de cadena. Ejemplos del reactivo de transferencia de cadena incluyen mercaptanos tales como t-dodecil mercaptano y n-dodecil mercaptano; y tetracloruro de carbono, ácido tioglicólico, diterpeno, terpinoleno, γ -terpineno y un dímero del α -metil estireno.

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

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

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

(Método de polimerización en disolución)

- 35 El método de polimerización en disolución para producir el copolímero puede ser cualquier método adecuado conocido convencionalmente. Por ejemplo, un monómero de farneseno se puede polimerizar con un monómero derivado de dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono en un disolvente usando un catalizador a base de Ziegler, un catalizador a base de metaloceno o un metal activo polimerizable por anión, si es necesario, en presencia de un compuesto polar.

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

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

- 50 El compuesto de metal alcalino orgánico se puede usar en la forma de una amida de metal alcalino orgánica, haciendo que una amina secundaria tal como una dibutilamina, dihexilamina y bencilamina reaccione con el mismo.

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

El compuesto polar se puede usar en la polimerización por aniones para controlar una microestructura o una estructura aleatoria de un resto derivado de farneseno o de un resto derivado de dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono sin causar la desactivación de la reacción. Ejemplos del compuesto polar incluyen compuestos de éter tales como éter dibutílico, éter dietílico, tetrahidrofurano, dioxano y éter dietílico del etilenglicol; piridina; aminas terciarias tales como tetrametil etilendiamina y trimetilamina; y alcóxidos de metales alcalinos tales como t-butóxido de potasio; y compuestos de fosfina. El compuesto polar se usa preferiblemente en una cantidad de desde 0,01 a 1.000 moles equivalentes sobre la base del compuesto de metal alcalino orgánico.

El copolímero según la presente invención se produce preferiblemente mediante la realización de una polimerización aniónica en la presencia de un iniciador de metal orgánico tal como los anteriores compuestos de metales alcalinos orgánicos desde el punto de vista de controlar fácilmente una distribución de pesos moleculares del copolímero resultante dentro del intervalo anteriormente mencionado.

La temperatura usada en la anterior reacción de polimerización es generalmente de -80 a 150°C, preferiblemente de 0 a 100°C, y más preferiblemente de 10 a 90°C. El método de polimerización puede ser un método por lotes o un método en continuo. El dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono y el farneseno se suministran, respectivamente, a la disolución de la reacción en una manera continua o intermitente tal que la relación de composición del dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono y el farneseno en el sistema de polimerización se encuentra dentro de un intervalo específico, o una mezcla del dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono y el farneseno que se ha preparado previamente tal que una relación en la composición de estos compuestos se controla a un intervalo específico se suministra a la disolución de la reacción, por lo que es posible producir un copolímero al azar. Alternativamente, el dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono y el farneseno se polimerizan secuencialmente en la disolución de la reacción de tal modo que una relación en la composición de estos compuestos en el sistema de polimerización se controla a un intervalo específico, por lo que es posible producir un copolímero de bloques.

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

{Copolímero Modificado}

El copolímero según la presente invención se puede usar en una forma modificada. Ejemplos de un grupo funcional usado para modificar el copolímero incluyen un grupo amino, un grupo alcoxisililo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi, un grupo carboxilo, un grupo carbonilo, un grupo mercapto, un grupo isocianato y un grupo anhídrido de ácido.

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

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

[Composición de caucho]

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

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

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

<Componente de caucho (B)>

5 Ejemplos del componente de caucho (B) usados en la presente invención incluyen un caucho natural, un caucho de estireno-butadieno (en lo sucesivo denominado simplemente como "SBR"-por sus siglas en inglés-), un caucho de butadieno, un caucho de isopreno, un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un caucho de etileno propileno dieno, un caucho de etileno propileno dieno, un caucho de copolímero de butadieno y acrilonitrilo y un caucho de cloropreno. De estos cauchos, se prefieren los SBR (por sus siglas en inglés), un caucho natural, un caucho de butadieno y un caucho de isopreno, y son más preferidos SBR (por sus siglas en inglés) y un caucho natural. Estos cauchos se pueden usar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos.

[Caucho natural]

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

[Caucho sintético]

20 Ejemplos de un caucho sintético usado como el componente de caucho (B) en la presente invención incluyen SBR (por sus siglas en inglés), un caucho de butadieno, un caucho de isopreno, un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un caucho de etileno propileno dieno, un caucho de copolímero de butadieno y acrilonitrilo y un caucho de cloropreno. De estos cauchos, se prefieren SBR, un caucho de isopreno y un caucho de butadieno.

(SBR)

25 Como SBR (por sus siglas en inglés), se pueden usar los generalmente usados en las aplicaciones de neumáticos. Más específicamente, el SBR (por sus siglas en inglés) tiene preferiblemente un contenido de estireno desde el 0,1 al 70 % en masa y más preferiblemente del 5 al 50 % en masa. Además, el SBR (por sus siglas en inglés) tiene preferiblemente un contenido de vinilo desde el 0,1 al 60 % en masa y más preferiblemente del 0,1 al 55 % en masa.

30 El peso molecular promedio en peso (Mw) del SBR (por sus siglas en inglés) es preferiblemente de 100.000 a 2.500.000, más preferiblemente de 150.000 a 2.000.000 y aún más preferiblemente de 200.000 a 1.500.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del SBR está comprendido dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante se puede mejorar tanto en la procesabilidad y en la resistencia mecánica. Mientras tanto, en la presente memoria descriptiva, el peso molecular promedio en peso es el valor medido por el método descrito a continuación en los Ejemplos.

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

<<Método para la producción del SBR>>

40 El SBR (B-1) de uso en la presente invención se puede producir por copolimerización de estireno y butadieno. El método de producción del SBR (por sus siglas en inglés) no está particularmente limitado, y el SBR (por sus siglas en inglés) se puede producir por cualquiera de un método de polimerización en emulsión, un método de polimerización en disolución, un método de polimerización en fase vapor y un método de polimerización en masa. De estos métodos de polimerización, se prefieren un método de polimerización en emulsión y un método de polimerización en disolución.

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

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

50 Como reactivo emulsionante, se pueden usar, por ejemplo, una sal de un ácido graso de cadena larga con 10 o más átomos de carbono o una sal de ácido de colofonia. Ejemplos específicos del reactivo emulsionante incluyen sales de potasio y sales de sodio de ácidos grasos tales como ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico y ácido esteárico.

Como dispersante para la anterior polimerización en emulsión, generalmente se puede usar agua. El dispersante también puede contener un disolvente orgánico soluble en agua tal como metanol y etanol a no ser que el uso de dicho disolvente orgánico provoque alguna influencia adversa sobre la estabilidad durante la polimerización.

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

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

10 La temperatura usada en la polimerización en emulsión se puede determinar apropiadamente según el tipo de iniciador de polimerización por radicales usado en la misma, y generalmente 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 en continuo o un método de polimerización por lotes. La reacción de polimerización se puede detener por la adición de un reactivo de terminación al sistema de reacción.

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

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

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

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

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

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

45 El compuesto de metal alcalino orgánico se puede usar en la forma de una amida de metal alcalino orgánica, haciendo que una amina secundaria tal como una dibutilamina, dihexilamina y dibencilamina reaccione con el mismo.

50 El compuesto polar usado en la polimerización en disolución no está particularmente limitado siempre que el compuesto no cause la desactivación de la reacción en la polimerización aniónica y se pueda usar normalmente para controlar una microestructura de un resto derivado de butadieno y la distribución del estireno en una cadena del copolímero obtenido. Ejemplos del compuesto polar incluyen compuestos de éter tales como éter dibutílico, éter dietílico, tetrahidrofurano, dioxano y éter dietílico del etilenglicol; piridina; aminas terciarias tales como tetrametil etilendiamina y trimetilamina; y alcóxidos de metales alcalinos tales como t-butóxido de potasio; y compuestos de fosfina. El compuesto polar se usa preferiblemente en una cantidad de desde 0,01 a 1.000 moles equivalentes sobre la base del compuesto de metal alcalino orgánico.

55 Ejemplos del disolvente incluyen hidrocarburos alifáticos tales como n-butano, n-pentano, isopentano, n-hexano, n-heptano e isooctano; hidrocarburos alicíclicos tales como ciclopentano, ciclohexano y metil ciclopentano; e

hidrocarburos aromáticos tales como benceno y tolueno. Estos disolventes se usan preferentemente en una cantidad tal que un monómero se disuelve generalmente en el mismo a una concentración de desde el 1 al 50 % en masa.

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

10 La reacción de polimerización se puede detener por la adición de un alcohol tal como metanol e isopropanol como un reactivo de terminación al sistema de reacción. La disolución de la reacción de polimerización obtenida después de detener la reacción de polimerización se puede someter directamente a secado o a separación por arrastre con vapor para eliminar el disolvente de la misma, recuperando así el S-SBR (por sus siglas en inglés) según lo previsto. Mientras tanto, antes de eliminar el disolvente, la disolución de la reacción de polimerización se puede mezclar
15 previamente con un aceite extendedor para recuperar el S-SBR (por sus siglas en inglés) en la forma de un caucho extendido con aceite.

{Caucho de estireno-butadieno modificado (SBR modificado)}

20 En la presente invención, también se puede usar un SBR (por sus siglas en inglés) modificado producido por la introducción de un grupo funcional en el SBR (por sus siglas en inglés). Ejemplos del grupo funcional a introducir en el SBR (por sus siglas en inglés) incluyen un grupo amino, un grupo alcoxisililo, un grupo hidroxilo, un grupo epoxi y un grupo carboxilo.

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

30 En el SBR modificado (por sus siglas en inglés), 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.

(Caucho de isopreno)

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

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

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

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

(Caucho de butadieno)

5 El caucho de butadieno puede ser un caucho de butadieno disponible comercialmente que se puede obtener, por ejemplo, por la polimerización usando un catalizador a base de Ziegler tal como catalizadores a base de tetrahialuro de titanio-trialquilo de aluminio, catalizadores a base de cloruro de dietilo de aluminio-cobalto, catalizadores a base de trialquilo de aluminio-trifluoruro de boro-níquel y catalizadores a base de cloruro de dietilo de aluminio-níquel; un catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos tales como catalizadores a base de trietilo de aluminio-sal de neodimio de un ácido orgánico-ácido de Lewis; o un compuesto de metal alcalino orgánico como se usa de manera similar para la producción del S-SBR (por sus siglas en inglés). Entre estos cauchos de butadieno, son preferidos los cauchos de butadieno obtenidos por la polimerización usando el catalizador a base de Ziegler debido a un alto contenido del isómero cis de los mismos. Además, también se pueden usar aquellos cauchos de butadieno que tienen un ultra alto contenido de isómero cis que se producen usando el catalizador de metal de tierras raras a base de lantánidos.

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

20 El peso molecular promedio en peso del caucho de butadieno es preferiblemente de 90.000 a 2.000.000, más preferiblemente de 150.000 a 1.500.000 y aún más preferiblemente de 250.000 a 800.000. Cuando el peso molecular promedio en peso del caucho de butadieno está comprendido dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición del caucho resultante puede exhibir una buena procesabilidad y una buena resistencia mecánica.

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

30 Como caucho sintético diferente del SBR (por sus siglas en inglés), del caucho de isopreno y del caucho de butadieno en la presente invención se pueden usar uno o más cauchos seleccionados del grupo que consiste en un caucho de butilo, un caucho de butilo halogenado, un caucho de etileno propileno dieno, un caucho de copolímero de acrilonitrilo y butadieno y un caucho de cloropreno. El método de producción de estos cauchos no está particularmente limitado, y en la presente invención también se pueden usar cualesquiera cauchos sintéticos adecuados disponibles en el mercado.

35 En la presente invención, cuando se usa el componente de caucho (B) en combinación con el copolímero (A) antes mencionado, es posible mejorar una procesabilidad de la composición de caucho resultante, una capacidad de dispersión del negro de carbón y de la sílice, etc., en la misma y un rendimiento de resistencia a la rodadura de la misma.

40 Cuando se usa una mezcla de dos o más tipos de cauchos sintéticos, la combinación de los cauchos sintéticos se puede seleccionar opcionalmente a no ser que se vean influidos negativamente los efectos de la presente invención. Además, varias propiedades de la composición del caucho resultante, tales como un rendimiento de resistencia a la rodadura y una resistencia al desgaste se pueden controlar de forma adecuada mediante la selección de una combinación adecuada de los cauchos sintéticos.

Mientras, el método para producir el caucho usado como el componente de caucho (B) en la presente invención no está particularmente limitado, y también se puede usar como caucho cualquier producto disponible en el mercado.

45 La composición de caucho contiene preferiblemente el copolímero (A) anterior en una cantidad de desde 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 sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho anterior (B) desde el punto de vista de mejorar un rendimiento de resistencia a la rodadura y una resistencia al desgaste de la composición de caucho.

<Negro de carbón (C)>

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

55 Ejemplos de productos disponibles comercialmente del negro de horno incluyen "DIABLACK" disponible de Mitsubishi Chemical Corp., y "SEAST" disponible de Tokai Carbon Co., Ltd. Ejemplos de productos disponibles

comercialmente del negro de acetileno incluyen "DENKABLACK" disponible de Denki Kagaku Kogyo K. K.. Ejemplos de productos disponibles comercialmente del negro Ketjen incluye "ECP600JD" disponible de Lion Corp.

5 El negro de carbón (C) se puede someter a un tratamiento ácido con ácido nítrico, ácido sulfúrico, ácido clorhídrico o un ácido mixto de los mismos o se puede someter a un tratamiento térmico en presencia de aire para llevar a cabo un tratamiento de oxidación de la superficie del mismo, desde el punto de vista de mejorar una capacidad de humectación o una capacidad de dispersión del negro de carbón (C) en el copolímero (A) y en el componente de caucho (B). Además, desde el punto de vista de mejorar una resistencia mecánica de la composición de caucho de la presente invención, el negro de carbón se puede someter a un tratamiento térmico a una temperatura de desde 10 2.000 a 3.000°C en presencia de un catalizador de grafitización. Como el catalizador de grafitización, se puede usar adecuadamente boro, óxidos de boro (tales como, por ejemplo, B₂O₂, B₂O₃, B₄O₃ y B₄O₅), oxoácidos de boro (tales como, por ejemplo, ácido ortobórico, ácido metabórico y ácido tetrabórico) y sales de los mismos, carburos de boro (tales como, por ejemplo, B₄C y B₆C), nitruro de boro (tales como BN) y otros compuestos de boro.

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

20 El negro de carbón (C) usado en la composición de caucho de la presente invención tiene preferiblemente un tamaño medio de las partículas de desde 5 a 100 nm y más preferiblemente de 10 a 80 nm desde el punto de vista de mejorar una capacidad de dispersión y una resistencia mecánica de la composición del caucho.

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

25 En la composición de caucho de la presente invención, el negro de carbón (C) se formula preferiblemente en una cantidad de desde 0,1 a 150 partes en masa, más preferiblemente de 2 a 150 partes en masa, aún más preferiblemente de 5 a 90 partes en masa e incluso aún más preferiblemente de 20 a 80 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B). Cuando la cantidad del negro de carbón (C) formulada está comprendida dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante no sólo es excelente en resistencia mecánica, dureza y procesabilidad, sino que también exhibe una buena capacidad de 30 dispersión del negro de carbón (C) en la misma.

<Sílice (D)>

35 Ejemplos de la sílice (D) incluyen sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro), silicato de calcio y silicato de aluminio. De estas sílices, desde el punto de vista de mejorar adicionalmente una procesabilidad, una resistencia mecánica y una resistencia al desgaste de la composición de caucho resultante, se prefiere la sílice húmeda. Estas sílices se pueden usar solas o en combinación de cualesquiera dos o más de las mismas.

40 La sílice (D) tiene preferiblemente un tamaño medio de las partículas de desde 0,5 a 200 nm, más preferiblemente de 5 a 150 nm, aún más preferiblemente de 10 a 100 nm, e incluso aún más preferiblemente de 10 a 60 nm desde el punto de vista de mejorar una procesabilidad, un rendimiento de resistencia a la rodadura, una resistencia mecánica y una resistencia al desgaste de la composición de caucho resultante.

Mientras, el tamaño medio de las partículas de la sílice (D) se puede determinar mediante el cálculo de un valor medio de los diámetros de las partículas de sílice medidos usando un microscopio electrónico del tipo de transmisión.

45 En la composición de caucho de la presente invención, la sílice (D) se formula preferiblemente en una cantidad de desde 0,1 a 150 partes en masa, más preferiblemente de 0,5 a 130 partes en masa, aún más preferiblemente de 5 a 100 partes en masa e incluso aún más preferiblemente de 5 a 95 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B). Cuando la cantidad de la sílice (D) formulada está comprendida dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante se puede mejorar en su procesabilidad, rendimiento de resistencia a la rodadura, resistencia mecánica y resistencia al desgaste.

50 La composición de caucho según la presente invención contiene más preferiblemente el copolímero (A) anterior, negro de carbón (C) y sílice (D) en cantidades de desde 0,1 a 100 partes en masa, de 0,1 a 150 partes en masa y de 0,1 a 150 partes en masa, respectivamente, sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B) anterior.

<Componentes opcionales>

(Reactivo de acoplamiento de silano)

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

Ejemplos del compuesto a base de sulfuro incluyen bis(3-trietoxisililpropil) tetrasulfuro, bis(2-trietoxisililetil) tetrasulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil) tetrasulfuro, bis(2-trimetoxisililetil) tetrasulfuro, bis(3-trietoxisililpropil) trisulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil) trisulfuro, bis(3-trietoxisililpropil) disulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil) disulfuro, 3-trimetoxisililpropil- N,N-dimetil tiocarbamoilo tetrasulfuro, 3-trietoxisililpropil- N,N-dimetil tiocarbamoil tetrasulfuro, 2-trimetoxisililetil- N,N-dimetil tiocarbamoilo tetrasulfuro, 3-trimetoxisililpropil benzotiazol tetrasulfuro, 3-trietoxisililpropil benzotiazol tetrasulfuro, 3-trietoxisililpropil metacrilato monosulfuro y 3-trimetoxisililpropil metacrilato monosulfuro.

Ejemplos del compuesto a base de mercapto incluyen 3-mercaptopropil trimetoxisilano, 3-mercaptopropil trietoxisilano, 2-mercaptoetil trimetoxisilano y 2-mercaptoetil trietoxisilano.

Ejemplos del compuesto a base de vinilo incluyen vinil trietoxisilano y vinil trimetoxisilano.

Ejemplos del compuesto a base de amino incluyen 3-aminopropil trietoxisilano, 3-aminopropil trimetoxisilano, 3-(2-aminoetil) aminopropil trietoxisilano y 3-(2-aminoetil) aminopropil trimetoxisilano.

Ejemplos del compuesto a base de glicidoxi incluyen γ -glicidoxipropil trietoxisilano, γ -glicidoxipropil trimetoxisilano, γ -glicidoxipropil metil dietoxisilano y γ -glicidoxipropil metil dimetoxisilano.

Ejemplos del compuesto a base de nitro incluyen 3-nitropropil trimetoxisilano y 3-nitropropil trietoxisilano.

Ejemplos del compuesto a base de cloro incluyen 3-cloropropil trimetoxisilano, 3-cloropropil trietoxisilano, 2-cloroetil trimetoxisilano y 2-cloroetil trietoxisilano.

Estos reactivos de acoplamiento de silano se pueden usar solos o en combinación de cualesquiera dos o más de los mismos. De estos agentes de acoplamiento de silano, desde los puntos de vista de un gran efecto de adición y bajos costos, son preferidos son bis(3-trietoxisililpropil) disulfuro, bis(3-trietoxisililpropil) tetrasulfuro y 3-mercaptopropil trimetoxisilano.

El contenido del agente de acoplamiento de silano en la composición de caucho es preferiblemente 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 sobre la base de 100 partes en masa de la sílice (D). Cuando el contenido del reactivo de acoplamiento de silano en la composición de caucho está comprendido dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante se puede mejorar en su capacidad de dispersión, efecto de acoplamiento, propiedad de refuerzo y resistencia al desgaste.

(Otros materiales de carga)

A los efectos de aumentar una resistencia mecánica de la composición de caucho, mejorar diversas propiedades tales como una resistencia al calor y una resistencia a la intemperie de la misma, controlar una dureza de la misma, y además mejorar la economía por la adición de un extensor a la misma, la composición de caucho según la presente invención puede contener además un material de carga diferente al negro de carbón (C) y la sílice (D), si es necesario.

El material de carga diferente al negro de carbón (C) y a la sílice (D) se puede seleccionar apropiadamente según las aplicaciones de la composición de caucho obtenida. Por ejemplo, como el material de carga, se pueden usar una o más cargas seleccionadas entre el grupo que consiste en materiales de carga orgánicos, y materiales de carga inorgánicos tales como arcilla, talco, mica, carbonato de calcio, hidróxido de magnesio, hidróxido de aluminio, sulfato de bario, óxido de titanio, fibras de vidrio, materiales de carga fibrosos y esferas de vidrio. El contenido del material de carga anterior en la composición de caucho de la presente invención, si se formula en la misma, es preferiblemente 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 sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B). Cuando el contenido del material de carga en la composición de caucho está comprendido dentro del intervalo especificado anteriormente, la composición de caucho resultante se puede mejorar adicionalmente en su resistencia mecánica.

La composición de caucho según la presente invención también puede contener, si es necesario, un emoliente a los efectos de mejorar una procesabilidad, una capacidad de flujo o similar de la composición de caucho resultante a no ser que se vean influidos negativamente los efectos de la presente invención. Ejemplos del emoliente incluyen un aceite de proceso, tal como un aceite de silicona, un aceite aromático, TDAE por sus siglas en inglés (extractos aromáticos destilados tratados), MES por sus siglas en inglés (solvatos ligeros extraídos), RAE por sus siglas en

inglés (extractos aromáticos residuales), un aceite parafínico y un aceite nafténico; un componente de resina tal como resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de hidrocarburos alicíclicos, resinas a base de C9, resinas a base de colofonia, resinas a base de cumarona-indeno y resinas a base de fenol; y un polímero líquido, tal como un polibutadieno de bajo peso molecular, un poliisopreno bajo peso molecular, un copolímero de estireno-butadieno de bajo peso molecular y un copolímero de estireno-isopreno de bajo peso molecular. Mientras, los copolímeros anteriores pueden estar en la forma de un copolímero de bloques o un copolímero aleatorio. El polímero líquido tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso de desde 500 a 100.000 desde el punto de vista de una buena procesabilidad de la composición de caucho resultante. El aceite de proceso anterior, el componente de resina o polímero líquido como emoliente se formula preferiblemente en la composición de caucho de la presente invención en una cantidad de menos de 50 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).

La composición de caucho según la presente invención también puede contener un homopolímero de β -farneseno a no ser que se vean influidos negativamente los efectos de la presente invención. El contenido del homopolímero de β -farneseno en la composición de caucho, si se formula en la misma, es preferiblemente menos de 50 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).

La composición de caucho según la presente invención también puede contener, si es necesario, uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en un antioxidante, un inhibidor de oxidación, una cera, un lubricante, un estabilizador de luz, un retardante de combustión, un coadyuvante de transformación, un colorante tales como pigmentos y colorantes, un retardante de llama, un reactivo antiestático, un reactivo de mateado, un reactivo separador, un absorbente de ultravioleta, un reactivo de liberación, un reactivo de formación de espuma, un reactivo antimicrobiano, un reactivo resistente al moho y un perfume, a los efectos de mejorar una resistencia a la intemperie, una resistencia al calor, una resistencia a la oxidación o similares de la composición de caucho resultante, a no ser que se vean influidos negativamente los efectos de la presente invención.

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

Ejemplos del antioxidante incluyen compuestos a base de amina-cetona, compuestos a base de imidazol, compuestos a base de amina, compuestos a base de fenol, compuestos a base de azufre y compuestos a base de fósforo.

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

Cuando se usa azufre como el reactivo de reticulación, se usa preferiblemente un coadyuvante de vulcanización o un acelerador de vulcanización en combinación con el reactivo de reticulación.

Ejemplos del coadyuvante de vulcanización incluyen ácidos grasos tales como ácido esteárico y óxidos metálicos tales como óxido de cinc.

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

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

[Neumático]

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

5 Ejemplos

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

Los respectivos componentes usados en los siguientes Ejemplos y Ejemplos Comparativos son los siguientes.

10 Copolímero (A):

Copolímeros (A-1) a (A-4) obtenidos en los Ejemplos de Producción 1 a 4, respectivamente.

Componente de caucho (B):

Caucho natural "STR20" (caucho natural de Tailandia)

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

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

Peso molecular promedio en peso = 550.000

Contenido del isómero cis= 95 % en masa

Negro de carbón (C-1):

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

20 Negro de carbón (C-2):

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

Negro de carbón (C-3):

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

Sílice (D-1):

25 "ULTRASIL7000GR" disponible de Evonik Degussa Japan Co., Ltd.; sílice húmeda; tamaño medio de las partículas: 14 nm

Sílice (D-2):

"AEROSIL 300" disponible de Nippon Aerosil Co., Ltd.; sílice seca; tamaño medio de las partículas: 7 nm

Sílice (D-3):

30 "NIPSIL E-74P" disponible en Tosoh Silica Corporación; sílice húmeda; tamaño medio de las partículas: 74 nm

Poliisopreno:

Poliisopreno obtenido en el Ejemplo de Producción 5

Homopolímero de β -farneseno:

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

35 TDAE:

"VivaTec500", disponible de H & R Corp.

Reactivo de acoplamiento de silano:

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

Ácido esteárico:

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

Óxido de cinc:

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

Antioxidante (1):

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

Antioxidante (2):

"Antage RD" (disponible de Kawaguchi Chemical Industry Co., Ltd.)

Azufre:

Polvo fino de azufre de malla 200 (disponible de Tsurumi Chemical Industry Co., Ltd.)

10 Acelerador de vulcanización (1):

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

Acelerador de vulcanización (2):

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

Acelerador de vulcanización (3):

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

Acelerador de vulcanización (4):

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

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

20 Un recipiente de reacción a presión purgado previamente con nitrógeno y luego seco, se cargó con 1.490 g de ciclohexano como disolvente y 13,3 g de sec-butilo de litio (en la forma de una disolución de ciclohexano al 10,5 % en masa) como un iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y se añadieron al mismo 1.500 g de una mezcla de butadieno (a) y β -farneseno (b) (que se preparó previamente por la mezcla de 300 g de butadieno (a) y 1.200 g de β -farneseno (b) en un cilindro) a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. La disolución de la reacción de polimerización resultante se trató con metanol y luego se lavó con agua.

25 Después de separar el agua de la disolución de la reacción de polimerización lavada de este modo, la disolución resultante se secó a 70°C durante 12 h, obteniéndose de este modo un copolímero aleatorio de β -farneseno/butadieno (A-1). En la Tabla 1 se muestran varias propiedades del copolímero aleatorio de β -farneseno/butadieno (A-1) así obtenido.

Ejemplo de Producción 2: Producción del copolímero aleatorio de β -farneseno/butadieno (A-2)

30 Un recipiente de reacción a presión purgado previamente con nitrógeno y luego seco, se cargó con 1.790 g de ciclohexano como disolvente y 12,4 g de sec-butilo de litio (en la forma de una disolución de ciclohexano al 10,5 % en masa) como un iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y se añadieron al mismo 1.200 g de una mezcla de butadieno (a) y β -farneseno (b) (que se preparó previamente por la mezcla de 480 g de butadieno (a) y 720 g de β -farneseno (b) en un cilindro) a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. La disolución de la reacción de polimerización resultante se trató con metanol y luego se lavó con agua.

35 Después de separar el agua de la disolución de la reacción de polimerización lavada de este modo, la disolución resultante se secó a 70°C durante 12 h, obteniéndose de este modo un copolímero aleatorio de β -farneseno/butadieno (A-2). En la Tabla 1 se muestran varias propiedades del copolímero aleatorio de β -farneseno/butadieno (A-2) así obtenido.

40 Ejemplo de producción 3: Producción del copolímero de bloques de β -farneseno/butadieno (A-3)

Un recipiente de reacción a presión purgado previamente con nitrógeno y luego seco, se cargó con 1.790 g de ciclohexano como disolvente y 12,4 g de sec-butilo de litio (en la forma de una disolución de ciclohexano al 10,5 % en masa) como un iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y se añadieron 480 g de butadieno (a) al mismo a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 720 g de β -farneseno (b) a la disolución de la reacción de polimerización a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó adicionalmente durante 1 h. La disolución de la reacción de polimerización resultante se trató con metanol y luego se lavó con agua. Después de separar el agua de la disolución de la reacción de polimerización lavada de este modo, la disolución resultante se secó a 70°C durante 12 h, obteniéndose de este

modo un copolímero de bloques de β -farneseno/butadieno (A-3). En la Tabla 1 se muestran varias propiedades del copolímero de bloques de β -farneseno/butadieno (A-3) así obtenido.

Ejemplo de producción 4: Producción del copolímero de bloques de β -farneseno/butadieno/ β -farneseno (A-4)

5 Un recipiente de reacción a presión purgado previamente con nitrógeno y luego seco, se cargó con 1.790 g de ciclohexano como disolvente y 12,4 g de sec-butilo de litio (en la forma de una disolución de ciclohexano al 10,5 % en masa) como un iniciador. El contenido del recipiente de reacción se calentó a 50°C, y se añadieron 360 g de β -farneseno (b) al mismo a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 480 g de butadieno (a) a la disolución de la reacción de polimerización a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó adicionalmente durante 1 h. Sucesivamente, se añadieron 360 g de β -farneseno (b) a la disolución de la reacción de polimerización a una velocidad de 10 ml/min, y la mezcla se polimerizó adicionalmente durante 1 h. La disolución de la reacción de polimerización resultante se trató con metanol y luego se lavó con agua. Después de separar el agua de la disolución de la reacción de polimerización lavada de este modo, la disolución resultante se secó a 70°C durante 12 h, obteniéndose de este modo un copolímero de bloques de β -farneseno/butadieno/ β -farneseno (A-4). En la Tabla 1 se muestran varias propiedades del copolímero de bloque de β -farneseno/butadieno/ β -farneseno (A-4) así obtenido.

Ejemplo de producción 5: Producción del poliisopreno

20 Un recipiente de reacción a presión purgado previamente con nitrógeno y luego seco, se cargó con 600 g de hexano y 44,9 g de n-butilo de litio (en la forma de una disolución de hexano al 17 % en masa). El contenido del recipiente de reacción se calentó a 70°C, y se añadieron al mismo 2.050 g de isopreno, y la mezcla se polimerizó durante 1 h. La disolución de la reacción de polimerización resultante se mezcló con metanol y luego se lavó con agua. Después de separar el agua de la disolución de la reacción de polimerización lavada de este modo, la disolución resultante se secó a 70°C durante 12 h, obteniéndose de este modo un poliisopreno con propiedades como las mostradas en la Tabla 1.

Ejemplo de producción 6: Producción del homopolímero de β -farneseno

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

Mientras, se midieron el peso molecular promedio en peso y la viscosidad en estado fundido de cada uno de copolímero (A), poliisopreno y homopolímero de β -farneseno mediante los siguientes métodos.

35 (Método de medición del peso molecular promedio en peso)

El peso molecular promedio en peso (M_w) y la distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de cada uno de copolímero (A), poliisopreno y homopolímero de β -farneseno se midieron por GPC, por sus siglas en inglés (cromatografía de permeación en gel) en términos de un peso molecular de poliestireno como sustancia patrón de referencia. Los dispositivos y las condiciones de medición son las siguientes.

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

(Método de medición de la viscosidad en estado fundido)

La viscosidad en estado fundido de cada uno de copolímero (A), poliisopreno y homopolímero de β -farneseno se midió a 38°C usando un viscosímetro tipo B disponible de Brookfield Engineering Labs. Inc.

Tabla 1

	Polímero	Forma de polimerización	(a)/{(a)+(b)} (% en masa)	Peso molecular promedio en peso (x 10 ³)	Distribución de pesos moleculares Mw/Mn	Viscosidad en estado fundido (a 38°C) (Pa·s)
Ejemplo de Producción 1	Copolímero (A-1)	Aleatorio	20	129	1,05	304
Ejemplo de Producción 2	Copolímero (A-2)	Aleatorio	40	91	1,04	465
Ejemplo de Producción 3	Copolímero (A-3)	Bloques	40	103	1,03	638
Ejemplo de Producción 4	Copolímero (A-4)	Bloques	40	92	1,05	673
Ejemplo de Producción 5	Polisopreno	-	-	32	1,1	74
Ejemplo de Producción 6	Homopolímero de β-farneseno	-	-	140	1,1	65

Ejemplos 1 a 13 y Ejemplos Comparativos 1 a 8

El copolímero (A), componente de caucho (B), negro de carbón (C), sílice (D), poliisopreno, reactivo de acoplamiento de silano, TDAE (por sus siglas en inglés), ácido esteárico, óxido de cinc y antioxidante se cargaron a sus respectivas relaciones de composición como se muestra en las Tablas 2 a 4 en un mezclador Banbury de tipo cerrado y se amasaron juntos durante 6 min de tal modo que la temperatura inicial fue de 75°C y la temperatura de la resina alcanzó 160°C. La mezcla resultante se sacó de la mezcladora una vez, y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se colocó en un rodillo de mezcla, y después de la adición del azufre y del acelerador de vulcanización a la misma, se amasó el contenido del rodillo de mezcla a 60°C durante 6 min, obteniéndose de este modo una composición de caucho. La viscosidad Mooney de la composición de caucho así obtenida se midió por el método siguiente.

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

15 (1) Viscosidad Mooney

Como un índice de una procesabilidad de la composición de caucho, se midió la viscosidad Mooney (ML1 + 4) de la composición de caucho antes de ser curada a 100°C según la norma JIS K 6300. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en Tabla 2 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 3 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 5. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 4 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 8. Mientras, el valor más pequeño de viscosidad Mooney indica una más excelente procesabilidad.

(2) Resistencia a la tracción en la rotura

25 Una lámina preparada a partir de la composición de caucho producida en los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos se punzonó en una pieza de ensayo con forma de mancuerna N° 3 JIS, y la pieza de ensayo obtenida se sometió a la medición de resistencia a la tracción en la rotura de la misma usando un medidor de tracción disponible de Instron Corp., según la norma JIS K 6251. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 2 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 3 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 5. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos comparativos mostrados en la Tabla 4 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 8. Mientras, el valor más grande indica una mejor resistencia a la tracción en la rotura de la composición de caucho.

(3) Pérdida por abrasión DIN

35 La composición de caucho se midió para su pérdida de abrasión DIN bajo una carga de 10 N a una distancia de abrasión de 40 m según la norma JIS K 6264. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 2 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 3 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 5. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 4 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 8. Mientras, el valor más pequeño indica una menor pérdida por abrasión de la composición de caucho.

(4) Rendimiento de la resistencia a la rodadura

45 Una lámina preparada a partir de la composición de caucho producida en los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos se cortó en una pieza de ensayo con un tamaño de 40 mm de longitud x 7 mm de ancho. La pieza de ensayo así obtenida se sometió a medición de tan δ como un índice del rendimiento de resistencia a la rodadura de la composición de caucho usando un aparato de medición de viscoelasticidad dinámica disponible de GABO GmbH bajo las condiciones que incluyen una temperatura de medición de 60°C, una frecuencia de 10 Hz, una deformación estática del 10 % y una deformación dinámica del 2 %. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 2 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 3. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 3 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 5. Los valores de los respectivos Ejemplos y Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 4 son valores relativos basados en 100 como el valor del Ejemplo Comparativo 8. Mientras, el valor más pequeño indica un excelente rendimiento de resistencia a la rodadura de la composición de caucho.

Tabla 2

	Ejemplos					Ejemplos Comparativos		
	1	2	3	4		1	2	3
Composición (parte(s) en masa)								
<u>Componente (A)</u>								
Copolímero (A-1)	10							
Copolímero (A-2)		10						
Copolímero (A-3)			10					
Copolímero (A-4)				10				
Poliisopreno						10		
TDAE							10	
<u>Componente (B)</u>								
Caucho natural	100	100	100	100		100	100	100
<u>Componente (C)</u>								
Negro de carbón (C-1)	50	50	50	50		50	50	50
<u>Componentes Opcionales</u>								
Ácido esteárico	2	2	2	2		2	2	2
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
Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5		1,5	1,5	1,5
Accelerador de vulcanización (1)	1	1	1	1		1	1	1
Propiedades								
Viscosidad Mooney (valor relativo)	78	77	79	80		81	75	100
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	94	94	94	94		93	89	100

Pérdida por abrasión DIN (valor relativo)	105	97	95	101	107	114	100
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60°C; tan δ) (valor relativo)	100	108	103	104	110	119	100

Las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 exhibieron una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 3 y por lo tanto una buena procesabilidad. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 1 a 4 fueron excelentes en rendimiento de resistencia a la rodadura y en resistencia al desgaste en comparación con las de los Ejemplos Comparativos 1 y 2, y también se prevenía el deterioro de la resistencia mecánica.

5

Tabla 3

Composición (parte(s) en masa)	Ejemplos										Ejemplos Comparativos					
	5	6	7	8	9	4	5	6								
<u>Componente (A)</u>																
Copolímero (A-1)	10															
Copolímero (A-2)		10			10											
Copolímero (A-3)			10													
Copolímero (A-4)				10												
Polisopreno											10		10			
<u>Componente (B)</u>																
Caucho de estireno-butadieno	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
<u>Componente (C)</u>																
Negro de carbón (C-1)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	
Negro de carbón (C-3)														5		
<u>Componente (D)</u>																
Sílice (D-1)	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	40	25	
Sílice (D-2)														10		
<u>Componentes Opcionales</u>																
Reactivo de acoplamiento de silano	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	4	
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
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	3,5	3,5	3,5	
Antioxidante (1)	1	1	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	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 la vulcanización (2)	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,4	0,35
Acelerador de la vulcanización (3)	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,5
Acelerador de la vulcanización (4)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,5
Propiedades												
Viscosidad Mooney (valor relativo)	77	76	79	77	77	87	77	77	77	77	100	87
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	90	98	90	95	95	93	90	90	90	90	100	80
Pérdida por abrasión DIN (valor relativo)	110	107	105	105	105	107	114	114	114	114	100	114
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60°C; tan δ) (valor relativo)	100	101	101	101	101	97	104	104	104	104	100	100

5 Las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 exhibieron una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 5 y por lo tanto una buena procesabilidad. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 5 a 8 fueron excelentes en el rendimiento de resistencia a la rodadura y en la resistencia al desgaste en comparación con las del Ejemplo Comparativo 4, y también se prevenía el deterioro de la resistencia mecánica.

10 De la comparación entre el Ejemplo 9 y el Ejemplo Comparativo 6, se confirmó que cuando se controlaba un tamaño medio de las partículas del negro de carbón (C) en el intervalo de desde 5 a 100 nm y un tamaño medio de las partículas de la sílice (D) en el intervalo de desde 0,5 a 200 nm, la composición de caucho resultante exhibía una buena procesabilidad, se prevenía el deterioro de la resistencia mecánica y era excelente en su rendimiento de resistencia a la rodadura y resistencia al desgaste.

Tabla 4

	Ejemplos						Ejemplos Comparativos	
	10	11	12	13	7	8		
Composición (parte(s) en masa)								
<u>Componente (A)</u>								
Copolímero (A-1)	10							
Copolímero (A-2)		10						
Copolímero (A-3)			10					
Copolímero (A-4)				10				
Poliisopreno					10			
<u>Componente (B)</u>								
Caucho de estireno-butadieno	100	100	100	100	100	100	100	100
<u>Componente (D)</u>								
Sílice (D-1)	50	50	50	50	50	50	50	50
<u>Componentes Opcionales</u>								
Reactivo de acoplamiento de silano	4	4	4	4	4	4	4	4
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1
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
Acelerador de la vulcanización (2)	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35	0,35
Acelerador de la vulcanización (3)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Acelerador de la vulcanización (4)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5

Propiedades									
Viscosidad Mooney (valor relativo)	88	87	89	92	87	100	87	100	
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	80	92	81	80	80	100	80	100	
Pérdida por abrasión DIN (valor relativo)	114	110	109	111	114	100	114	100	
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60°C; tan δ) (valor relativo)	97	99	100	100	104	100	104	100	

- Las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 10 a 13 exhibieron una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 8 y por lo tanto una buena procesabilidad. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 10 a 13 fueron excelentes en el rendimiento de resistencia a la rodadura y resistencia al desgaste en comparación con la del Ejemplo Comparativo 7, y también se prevenía el deterioro en la resistencia mecánica.
- 5
- Ejemplos 14 a 20 y Ejemplos Comparativos 9 a 14
- El copolímero (A), componente de caucho (B), negro de carbón (C), sílice (D), homopolímero de β -farneseno, poliisopreno, reactivo de acoplamiento de silano, TDAE (por sus siglas en inglés), ácido esteárico, óxido de cinc y antioxidante se cargaron a sus respectivas relaciones de composición como se muestra en las Tablas 5 y 6 en una mezcladora Banbury de tipo cerrado y se amasaron juntos durante 6 minutos de tal modo que la temperatura inicial fue de 75°C y la temperatura de la resina alcanzó los 160°C. La mezcla resultante se sacó una vez de la mezcladora, y se enfrió a temperatura ambiente. A continuación, la mezcla se colocó en un rodillo de mezcla, y después de añadir el azufre y el acelerador de la vulcanización a la misma, se amasó el contenido del rodillo de mezcla a 60°C durante 6 min, obteniéndose de este modo una composición de caucho. La viscosidad Mooney de la composición de caucho así obtenida se midió por el método anterior.
- 10
- 15
- Además, la composición de caucho resultante se moldeó a presión (a 145°C durante 25 a 50 min) para preparar una lámina (grosor: 2 mm). La lámina así preparada se evaluó para su resistencia a la tracción en la rotura y su rendimiento de resistencia a la rodadura por los métodos anteriores. Los resultados se muestran en las Tablas 5 y 6.
- Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 14 a 19 y en los Ejemplos Comparativos 9 a 13 se midieron para su pérdida por abrasión DIN de las mismas por el método anterior. Los resultados se muestran en la Tabla 5.
- 20
- Mientras, los valores de la viscosidad Mooney, resistencia a la tracción en la rotura, pérdida por abrasión DIN y rendimiento de resistencia a la rodadura de las respectivas composiciones de caucho como se muestran en la Tabla 5 son valores relativos basados en 100 como cada uno de los valores del Ejemplo Comparativo 13.
- 25
- Además, los valores de la viscosidad Mooney, resistencia a la tracción en la rotura y rendimiento de resistencia a la rodadura de las respectivas composiciones de caucho como se muestran en la Tabla 6 son valores relativos basados en 100 como cada uno de los valores del Ejemplo Comparativo 14.

Tabla 5

	Ejemplos													Ejemplos Comparativos				
	14	15	16	17	18	19	9	10	11	12	13							
Composición (parte(s) en masa)																		
<u>Componente (A)</u>																		
Copolímero (A-2)	1	10	6	6	6	30												
Homopolímero de β-farneseno			4															
Polisopreno				4			1	10			30							
TDAE					4				10									
<u>Componente (B)</u>																		
Caucho natural	100	100	100	100	100	80	100	100	100	80	100	80	100	100				
Caucho de estireno-butadieno																		
caucho de butadieno						20					20							
<u>Componente (C)</u>																		
Negro de carbón (C-2)	45	45	45	45	45	70	45	45	45	70	45	70	45	45				
Negro de carbón (C-3)						10						10						
<u>Componente (D)</u>																		
Sílice (D-1)																		
Sílice (D-3)						5						5						
<u>Componentes opcionales</u>																		
Reactivo de acoplamiento de silano						0,4						0,4						
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	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	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	1	1				

Antioxidante (2)	1	1	1	1	1	1	1	1	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	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
Acelerador de vulcanización (1)	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	
Propiedades																					
Viscosidad Mooney (valor relativo)	99	80	78	79	78	78	88	74	78	81	76	76	76	89	89	89	74	74	74	100	
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	98	94	94	96	95	95	74	74	95	94	89	89	89	74	74	74	74	74	74	100	
Pérdida por abrasión DIN (valor relativo)	100	107	109	106	109	109	104	104	109	109	112	112	112	113	113	113	113	113	113	100	
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60°C; tan δ) (valor relativo)	100	97	96	99	103	103	139	139	103	103	106	106	106	147	147	147	147	147	147	100	

5 De la comparación entre el Ejemplo 14 y el Ejemplo Comparativo 9, se confirmó que cuando se controlaba la cantidad del copolímero (A) formulado en la composición de caucho al intervalo de desde 0,1 a 100 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (B), la composición de caucho resultante exhibía una buena procesabilidad, se prevenía el deterioro de la resistencia mecánica y de la resistencia al desgaste, y era excelente en el rendimiento de resistencia a la rodadura.

10 Las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 15 a 18 exhibieron una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 13 y por lo tanto se mejoraba en procesabilidad. Además, las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 15 a 18 tenían una resistencia a la tracción en la rotura y una resistencia al desgaste que eran casi similares a las del Ejemplo Comparativo 10 u 11, pero eran excelentes en su rendimiento de resistencia a la rodadura en comparación con las del Ejemplo Comparativo 10 u 11, y por lo tanto se podrían usar adecuadamente como una composición de caucho para neumáticos.

15 La composición de caucho obtenida en el Ejemplo 19 exhibió una baja viscosidad Mooney en comparación con la del Ejemplo Comparativo 13 y por lo tanto se mejoraba en procesabilidad. Además, la composición de caucho obtenida en el Ejemplo 19 tenía una resistencia a la tracción en la rotura que era casi similar a la del Ejemplo Comparativo 12, pero era excelente en su resistencia al desgaste y rendimiento de resistencia a la rodadura en comparación con la del Ejemplo comparativo 12, y por lo tanto se podría usar adecuadamente como una composición de caucho para neumáticos.

20 De la comparación entre el Ejemplo 19 y el Ejemplo Comparativo 12, se confirmó que cuando se formulaba la sílice (D) en una cantidad de desde 0,1 a 150 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B), se podían exhibir bien los efectos de la presente invención.

De la comparación entre el Ejemplo 19 y el Ejemplo Comparativo 12, se confirmó que cuando se formulaba el negro de carbón (C) en una cantidad de desde 0,1 a 150 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B), se podían exhibir bien los efectos de la presente invención.

25 De la comparación entre el Ejemplo 19 y el Ejemplo Comparativo 12, se confirmó que cuando se controlaban el tamaño medio de las partículas del negro de carbón (C) y de la sílice (D) a los intervalos de desde 5 a 100 nm y de 0,5 a 200 nm, respectivamente, la composición de caucho resultante exhibía una buena procesabilidad, se prevenía el deterioro de la resistencia mecánica, y era excelente en su rendimiento de resistencia a la rodadura y resistencia al desgaste.

30 De la comparación entre el Ejemplo 19 y el Ejemplo Comparativo 12, se confirmó que, incluso cuando se usaban dos o más tipos de cauchos, incluyendo el caucho natural y el caucho sintético, se podían exhibir bien los efectos de la presente invención.

De la comparación entre los Ejemplos 16 a 18 y el Ejemplo Comparativo 10 u 11, se confirmó que incluso cuando se usaba el copolímero (A) en combinación con los otros componentes, se podían exhibir bien los efectos de la presente invención.

35

Tabla 6

	Ejemplo 20	Ejemplo Comparativo 14
Composición (parte(s) en masa)		
<u>Componente (A)</u>		
Copolímero (A-2)	50	
Homopolímero de β -farneseno		
Poliisopreno		50
TDAE		
<u>Componente (B)</u>		
Caucho natural	100	100
Caucho de estireno-butadieno		
Caucho de butadieno		
<u>Componente (C)</u>		
Negro de carbón (C-2)	10	10
Negro de carbón (C-3)		
<u>Componente (D)</u>		
Sílice (D-1)	90	90
Sílice (D-3)		
<u>Componentes Opcionales</u>		
Reactivo de acoplamiento de silano	7,2	7,2
Ácido esteárico	2	2
Óxido de cinc	3,5	3,5
Antioxidante (1)	1	1
Antioxidante (2)	1	1
Azufre	1,5	1,5
Acelerador de la vulcanización (1)	1,2	1,2
Propiedades		
Viscosidad Mooney (valor relativo)	102	100
Resistencia a la tracción en la rotura (valor relativo)	118	100
Rendimiento de resistencia a la rodadura (a 60°C.; $\tan \delta$) (valor relativo)	91	100

5 De la comparación entre el Ejemplo 20 y el Ejemplo Comparativo 14, se confirmó que cuando se formulaba el copolímero (A) en una cantidad de desde 0,1 a 100 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B), la composición de caucho resultante exhibía una buena procesabilidad, y era excelente en el rendimiento de resistencia a la rodadura sin deterioro en la resistencia mecánica.

De la comparación entre el Ejemplo 20 y el Ejemplo Comparativo 14, se confirmó que cuando se formulaba la sílice (D) en una cantidad de desde 0,1 a 150 partes en masa sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B), la composición de caucho resultante exhibía una buena procesabilidad, y era excelente en el rendimiento de resistencia a la rodadura sin deterioro en la resistencia mecánica.

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Un copolímero, que comprende una unidad de monómero (a) derivada de dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono y una unidad de monómero (b) derivada de farneseno.
- 5 2.- El copolímero según la reivindicación 1, en donde la unidad de monómero (b) es una unidad de monómero derivada de β -farneseno.
- 3.- El copolímero según la reivindicación 1 ó 2, en donde una relación en masa de la unidad de monómero (a) a una suma de la unidad de monómero (a) y la unidad de monómero (b) en el copolímero es del 1 al 99 % en masa.
- 4.- El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el copolímero tiene una distribución de pesos moleculares (M_w/M_n) de 1,0 a 4,0.
- 10 5.- El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono es al menos un compuesto seleccionado del grupo que consiste en butadieno y mircenó.
- 6.- El copolímero según la reivindicación 5, en donde el dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono es butadieno.
- 15 7.- El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el copolímero tiene un peso molecular promedio en peso (M_w) de desde 2.000 a 500.000.
- 8.- El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el copolímero tiene una viscosidad en estado fundido de desde 0,1 a 3.000 Pa·s, medida a 38°C.
- 9.- El copolímero según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el copolímero se produce realizando una polimerización aniónica en presencia de un iniciador de metal orgánico.
- 20 10.- Un procedimiento para producir el copolímero como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, que comprende al menos la etapa de copolimerizar un dieno conjugado con no más de 12 átomos de carbono con farneseno.
- 11.- Una composición de caucho que comprende (A) el copolímero como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; (B) un componente de caucho; y (C) negro de carbón.
- 25 12.- Una composición de caucho que comprende (A) el copolímero como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; (B) un componente de caucho; y (D) sílice.
- 13.- Una composición de caucho que comprende (A) el copolímero como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9; (B) un componente de caucho; (C) negro de carbón; y (D) sílice.
- 30 14.- La composición de caucho según la reivindicación 11 ó 13, en donde el negro de carbón (C) tiene un tamaño medio de las partículas de desde 5 a 100 nm.
- 15.- La composición de caucho según la reivindicación 12 ó 13, en donde la sílice (D) tiene un tamaño medio de las partículas de desde 0,5 a 200 nm.
- 35 16.- La composición de caucho según la reivindicación 11, en donde los contenidos del copolímero (A) y del negro de carbón (C) en la composición de caucho son de 0,1 a 100 partes en masa y de 0,1 a 150 partes en masa, respectivamente, sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).
- 17.- La composición de caucho según la reivindicación 12, en donde los contenidos del copolímero (A) y de la sílice (D) en la composición de caucho son de 0,1 a 100 partes en masa y de 0,1 a 150 partes en masa, respectivamente, sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).
- 40 18.- La composición de caucho según la reivindicación 13, en donde los contenidos del copolímero (A), del negro de carbón (C) y de la sílice (D) en la composición de caucho son de 0,1 a 100 partes en masa, de 0,1 a 150 partes en masa y de 0,1 a 150 partes en masa, respectivamente, sobre la base de 100 partes en masa del componente de caucho (B).
- 45 19.- La composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 18, en donde el componente de caucho (B) es al 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.
- 20.- Un neumático que usa la composición de caucho como se reivindica en una cualquiera de las reivindicaciones 11 a 19 al menos como una parte del mismo.