(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 287 937**

(51) Int. Cl.:
C08K 3/04 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Número de solicitud europea: **96113925 .0**
(86) Fecha de presentación : **30.08.1996**
(87) Número de publicación de la solicitud: **0761733**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **12.03.1997**

(54) Título: **Composiciones de caucho y neumáticos que utilizan las mismas.**

(30) Prioridad: **31.08.1995 JP 7-224019**
31.08.1995 JP 7-224020

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.12.2007

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.12.2007

(73) Titular/es: **Bridgestone Corporation**
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP

(72) Inventor/es: **Satoh, Hidenori;**
Araki, Shunji y
Cataldo, Franco

(74) Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

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).

Venta de fascículos: Oficina Española de Patentes y Marcas. Pº de la Castellana, 75 – 28071 Madrid

DESCRIPCIÓN

Composiciones de caucho y neumáticos que utilizan las mismas.

Antecedentes de la invención

Campo de la invención

La presente invención se refiere a composiciones de caucho, y más particularmente a composiciones de caucho que presentan una baja pérdida por histéresis y un alto nivel de resistencia a derrapar en mojado excelentes. Además, la presente invención se refiere a neumáticos en los que se utilizan estas composiciones de caucho en la banda de rodamiento del neumático, y más específicamente, a neumáticos cuyas prestaciones de baja resistencia a la rodadura (bajo consumo de combustible) están mejoradas en gran medida y cuyas prestaciones de resistencia a derrapar en mojado son también excelentes.

Descripción de la técnica anterior

En los últimos años, dado que se ha deseado para los automóviles estabilidad y bajo consumo de combustible, se ha desarrollado una fuerte necesidad de materiales de caucho para neumáticos que presenten simultáneamente buena resistencia a derrapar en mojado y baja pérdida por histéresis (y por tanto, de neumáticos que presenten baja resistencia a la rodadura y bajo consumo de combustible). Se conoce que, generalmente, estas características están relacionadas de manera inversa. Más específicamente, si la baja pérdida por histéresis (prestaciones de baja resistencia a la rodadura) se mejora, la resistencia a derrapar en mojado se deteriora, mientras que si se mejora la resistencia a derrapar en mojado, se deteriora la baja pérdida de histéresis.

En la técnica convencional, con el fin de solucionar el problema mencionado anteriormente, se han mejorado las composiciones de caucho para neumáticos desde el punto de vista del polímero y desde el punto de vista del negro de carbón.

Se conocen muchas técnicas como procedimientos para mejorar la composición de caucho mediante el negro de carbón, y lo siguiente son ejemplos de tales procedimientos. Se sabe que si el diámetro de la partícula del negro de carbón aumenta, la composición de caucho presenta baja pérdida por histéresis pero se deteriora la resistencia a derrapar en mojado de la misma. En la presente memoria, la discusión se limitará a las características químicas de la superficie de los negros de carbón y a los efectos de las composiciones de caucho para un neumático (y por lo tanto neumáticos que utilizan estas composiciones de caucho). El documento JP-A nº 64-20246 da a conocer una composición de caucho que presenta una acumulación de calor mejorada y una propiedad de reforzamiento mejorado a altas temperaturas utilizando principalmente un negro de carbón cuyo valor de pH y concentración de grupos ácidos totales están especificados. El documento JP-A nº 2-105836 da a conocer una composición de caucho que presenta una resistencia a derrapar en húmedo, baja resistencia a la rodadura, y propiedad de reforzamiento excelentes a altas temperaturas utilizando principalmente un negro de carbón para el cual el número de grupos funcionales que contienen oxígeno está especificado. El documento JP-A nº 2-105837 da a conocer una composición de caucho que presenta una baja resistencia a la rodadura y propiedad de reforzamiento excelentes a altas temperaturas utilizando principalmente un negro de carbón cuya concentración de grupos funcionales que contienen oxígeno está especificada. El documento JP-A nº 4-130144 da a conocer una composición de caucho que presenta una baja resistencia a la rodadura y resistencia al desgaste excelentes utilizando principalmente un negro de carbón en el que la relación entre la cantidad de grupos funcionales que participan en una reacción de acetilación con anhídrido acético y la cantidad de grupos funcionales que producen oxima cuando reaccionan con hidroxilamina está especificada. El documento JP-A nº 4-189845 da a conocer una composición de caucho que presenta una baja resistencia a la rodadura y propiedad de reforzamiento excelentes a altas temperaturas utilizando principalmente un negro de carbón en el que la concentración de grupos funcionales -OH que participan en una reacción de acetilación con anhídrido acético está especificada. El documento JP-A nº 6-25472 da a conocer una composición de caucho que presenta una baja resistencia a la rodadura y tracción excelentes utilizando principalmente un negro de carbón oxidado. El documento JP-A nº 6-107863 da a conocer una composición de caucho que presenta una propiedad de reforzamiento excelente utilizando principalmente un negro de carbón en el que la concentración de grupo quinona determinada por un procedimiento con oximas y la acidez total determinada por un procedimiento de neutralización con NaOH están especificadas.

Mucha de esta técnica anterior aspiraba a alcanzar un objetivo diferente del de la presente invención mediante una composición de caucho que contenía un negro de carbón que presentaba las características descritas anteriormente, y en algunos casos un caucho modificado, y en algunos casos diversos tipos de agentes de composición. Entre esta técnica anterior, alguna intentó lograr el mismo objetivo que la presente invención, pero no se lograron efectos suficientes. Concretamente, no se conoce una composición de caucho y neumático en los que la baja pérdida por histéresis (prestaciones de baja resistencia a la rodadura) se mejore marcadamente y al mismo tiempo la resistencia a derrapar en mojado esté a un alto nivel.

Sumario de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de caucho que destaca en su baja pérdida por histéresis y resistencia a derrapar en mojado. Otro objetivo de la presente invención es proporcionar un neumático

en el que las prestaciones de baja resistencia a la rodadura y las prestaciones de resistencia a derrapar en mojado están ambas mejoradas.

Con el fin de solucionar los inconvenientes descritos anteriormente, se estudió diligentemente la estructura química, características químicas y características físicas de la superficie del negro de carbón, así como las estructuras moleculares de diversos tipos de aditivos de caucho y materiales a base de caucho. Como resultado, los presentes inventores encontraron que las propiedades deseables mencionadas anteriormente podrían lograrse simultáneamente mediante los siguientes medios utilizando un negro de carbón o utilizando un negro de carbón específico junto con otros aditivos específicos, y por tanto, los inventores llegaron a la presente invención.

Una composición de caucho de la presente invención comprende: un componente de caucho constituido por al menos un caucho seleccionado de entre el grupo constituido por cauchos sintéticos a base de dieno y caucho natural conjugados; y un negro de carbón en una cantidad de 30 a 120 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho, en la que el negro de carbón presenta ambas de las características representadas por la siguiente ecuación (I) y ecuación (II):

Ecuación (I)

$$(\text{concentración de grupos funcionales } >C=O)/N_2SA \geq 4{,}0 \times 10^{-4}$$

Ecuación (II)

$$(\text{concentración de grupos funcionales } >C=O) \geq (\text{concentración de grupos funcionales } -OH)^2 - 0{,}1 \times (\text{concentración de grupos funcionales } -OH) + 0{,}03$$

en las que (concentración de grupos funcionales >C=O) expresa la concentración (meq/g) de grupos funcionales que reaccionan con hidroxilamina y producen oxima; N_2SA expresa el área superficial específica de absorción de nitrógeno (m^2/mg); y (concentración de grupos funcionales -OH) expresa la concentración (meq/g) de grupos funcionales que participan en una reacción de acetilación con anhídrido acético.

Un neumático de la presente invención presenta una parte de banda de rodamiento, partes laterales y partes de talón, y se utiliza en la parte de banda de rodamiento una composición de caucho que comprende: un componente de caucho que consiste en al menos un caucho seleccionado de entre el grupo constituido por cauchos sintéticos a base de dieno y caucho natural conjugados; y un negro de carbón que presenta ambas de las características representadas por la ecuación (I) y ecuación (II) anteriores, en una cantidad de 30 a 120 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho.

Una composición de caucho de la presente invención comprende: un componente de caucho constituido por al menos un caucho seleccionado de entre el grupo constituido por cauchos sintéticos a base de dieno y caucho natural conjugados; de 30 a 120 partes en peso, por 100 partes en peso del componente de caucho, de un negro de carbón que presenta la característica representada por la siguiente ecuación (I); y de 0,05 a 5,0 partes en peso, por 100 partes en peso del componente de caucho, de al menos uno de: un agente de acoplamiento de silano seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos representados por las siguientes fórmulas generales (III) y (IV), un compuesto de hidrazida seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos representados por las siguientes fórmulas generales (V), (VI) y (VII), y un compuesto de tiadiazol seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos representados por la siguiente fórmula general (VIII).

Ecuación (I)

$$(\text{concentración de grupos funcionales } >C=O)/N_2SA \geq 4{,}0 \times 10^{-4}$$

en la que (concentración de grupos funcionales >C=O) expresa la concentración (meq/g) de grupos funcionales que reaccionan con hidroxilamina y producen oxima; N_2SA expresa el área superficial específica de absorción de nitrógeno (m^2/mg).

Fórmula general (III)

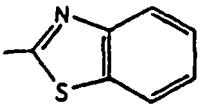
$$Y^1{}_aY^2{}_b - Si - C_nH_{2n}S_mC_nH_{2n}Si - Y^1{}_aY^2{}_b \quad \text{o} \quad Y^1{}_aY^2{}_b - Si - C_nH_{2n} - X^1$$

en la que X^1 representa un grupo nitroso, un grupo mercapto, un grupo amino, un grupo epoxi, un grupo vinilo, un átomo de cloro, o un grupo imida; Y^1 representa un grupo alcoxilo que presenta desde 1 hasta 4 átomos de carbono o un átomo de cloro; Y^2 representa un grupo alquilo que presenta desde 1 hasta 4 átomos de carbono; a es un número entero desde 1 hasta 3, b es un número entero desde 0 hasta 2, y a + b = 3, y n y m son respectivamente números enteros desde 1 hasta 6.

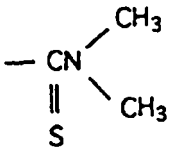
Fórmula general (IV)

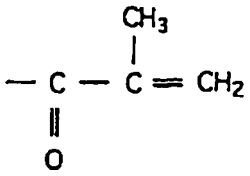
$$Y^1{}_a Y^2{}_b - Si - C_nH_{2n}S_m - X^2$$

en la que X^2 está representado por la siguiente fórmula:



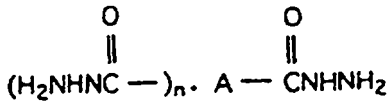
ó



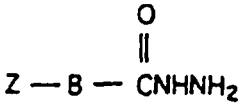


en la que Y^1 representa un grupo alcoxilo que presenta desde 1 hasta 4 átomos de carbono o un átomo de cloro; Y^2 representa un grupo alquilo que presenta desde 1 hasta 4 átomos de carbono; a es un número entero desde 1 hasta 3, b es un número entero desde 0 hasta 2, y a + b = 3; y n y m son respectivamente números enteros desde 1 hasta 6.

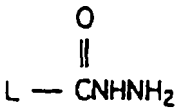
Fórmula general (V)



Fórmula general (VI)

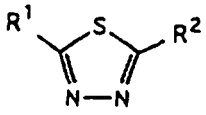


Fórmula general (VII)



en las que A representa un anillo aromático, un anillo de hidantoína saturado o insaturado, o un grupo alquilo lineal saturado o insaturado que presenta desde 1 hasta 18 átomos de carbono, n es 0 ó 1, B representa un anillo aromático; Z representa un grupo hidroxilo o un grupo amino; y L representa un grupo piridilo o un grupo hidrazino;

Fórmula general (VIII)



en la que R^1 representa un grupo mercapto; y R^2 representa un grupo mercapto, un grupo amino o un grupo trifluorometilo.

Un neumático de la presente invención presenta una parte de banda de rodamiento, partes laterales y partes de talón, y se utiliza en la parte de banda de rodamiento una composición de caucho que comprende: un componente

de caucho que consiste en al menos un caucho seleccionado de entre el grupo constituido por cauchos sintéticos a base de dieno y caucho natural conjugados; de 30 a 120 partes en peso, por 100 partes en peso del componente de caucho, de un negro de carbón que presenta la característica representada por la ecuación (I) anterior; y de 0,05 a 5,0 partes en peso, por 100 partes en peso del componente de caucho, de al menos uno de: un agente de acoplamiento de silano seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos representados por las fórmulas generales (III) y (IV) anteriores, un compuesto de hidrazida seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos representados por las siguientes fórmulas generales (V), (VI) y (VII), y un compuesto de tiadiazol seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos representados por la fórmula general (VIII) anterior.

En una forma de realización, el negro de carbón compuesto en la composición de caucho de la presente invención debe presentar las siguientes dos características: (concentración (meq/g) de grupos funcionales >C=O)/N_2SA (m^2/g) $\geq 4{,}0 \times 10^{-4}$ (que se denomina en lo sucesivo en la presente memoria característica X) y (concentración de grupos funcionales > C=O) $\geq$ (concentración de grupos funcionales -OH)^2 - 0,1 X (concentración de grupos funcionales -OH) + 0,03 (denominada en lo sucesivo en la presente memoria característica Y). Existen diversos grupos funcionales sobre la superficie del negro de carbón, y el negro de carbón se especifica utilizando diversas características basadas en estos grupos funcionales como en la descripción anterior de la técnica anterior. En la presente invención, en una realización, se utiliza un negro de carbón que se especifica mediante la característica X y la característica Y que están relacionadas con la concentración de grupos funcionales >C=O y/o la concentración de grupos funcionales -OH. El negro de carbón de la presente invención es un negro de carbón de nuevas especificaciones que no se conocían de manera convencional. La característica X expresa la concentración necesaria de grupos funcionales >C=O, y la característica Y expresa la diferencia relativa en concentraciones de los grupos funcionales >C=O y de los grupos funcionales -OH. Utilizando un negro de carbón que muestra tanto la característica X como la característica Y, la composición de caucho muestra un efecto de baja pérdida por histéresis y un efecto de resistencia a derrapar en mojado. Si el negro de carbón carece de cualquiera de estas características, es difícil que ambos de estos efectos se muestren de manera simultánea. Un negro de carbón en el que el valor sea menor de $4{,}0 \times 10^{-4}$ en la característica X y no se satisfaga la desigualdad en la característica Y, no mostrará estos efectos en un grado suficiente.

En otra forma de realización, en un caso en el que el negro de carbón compuesto en la composición de caucho de la presente invención se utiliza junto con al menos un aditivo específico, es suficiente para el negro de carbón satisfacer la característica X mencionada anteriormente. Existen diversos grupos funcionales sobre la superficie del negro de carbón, y se especifica el negro de carbón utilizando diversas características basadas en estos grupos funcionales como en la descripción anterior de la técnica anterior. En esta realización de la presente invención, se utiliza un negro de carbón que se especifica mediante la característica X que está relacionado con la concentración de grupos funcionales >C=O. La característica X expresa la concentración necesaria de grupos funcionales >C=O. Utilizando un negro de carbón que muestre la característica X y aditivos específicos tal como se describirá más adelante en la presente memoria, la composición de caucho muestra una propiedad de baja pérdida por histéresis y resistencia a derrapar en mojado mejoradas. Si faltan o bien el negro de carbón o los aditivos específicos, es difícil que ambos de estos efectos se muestren simultáneamente. Un negro de carbón que presente un valor de menos de $4{,}0 \times 10^{-4}$ (meq/m^2) en la característica X no mostrará suficientemente estos efectos.

El negro de carbón utilizado en la presente invención no está particularmente limitado siempre que satisfaga tanto la característica X como la característica Y o satisfaga la característica X si al menos se utiliza un aditivo específico, y el negro de carbón puede ser un producto disponible comercialmente, puede producirse tratando un producto disponible comercialmente, o puede ser un negro de carbón novedoso. Los ejemplos de negro de carbón utilizados en la presente invención incluyen (1) negro de horno de gas, (2) negro de carbón de tipo canal, (3) un negro de carbón obtenido oxidando negro de horno (incluyendo negro de horno de aceite y negro de horno de gas) o negro de carbón de tipo canal mediante un agente oxidante tal como HNO_3, H_2O_2, O_3, o dicromato, (4) un negro de carbón obtenido calentando negro de horno de gas o negro de carbón de tipo canal a temperaturas de 100 a 900ºC, y (5) un negro de carbón obtenido sometiendo el negro de carbón oxidado de (3) anterior a procesamiento por calor a temperaturas de 100 a 900ºC. Entre éstos, se prefieren los negros de carbón (3) y (5) desde el punto de vista de los efectos que se logran.

La cantidad compuesta del negro de carbón utilizado en la composición de caucho de la presente invención es de 30 a 120 partes en peso, y preferentemente de 35 a 100 partes en peso, por 100 partes en peso del componente de caucho. Si la cantidad compuesta es inferior a 30 partes en peso, no puede obtenerse una composición de caucho que presente un módulo de elasticidad suficiente, y no puede garantizarse la propiedad de reforzamiento. Si la cantidad compuesta excede de 120 partes en peso, no puede obtenerse la dispersión de carbono suficiente, y se deteriora el efecto de reforzamiento.

El componente de caucho utilizado en la composición de caucho de la presente invención es al menos un caucho seleccionado del grupo de cauchos sintéticos a base de dieno y caucho natural conjugados.

El caucho sintético a base de dieno conjugado puede ser (1) un caucho obtenido mediante la polimerización de un monómero de dieno conjugado, (2) un caucho obtenido mediante la copolimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero de hidrocarburo aromático de vinilo, o (3) un caucho obtenido modificando el extremo del caucho de dieno conjugado de (1) anterior o el extremo del caucho de copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo conjugado de (2) anterior mediante un grupo funcional seleccionado del grupo de grupos que contienen estaño y grupos que contienen nitrógeno. Entre éstos, se prefiere el caucho (3) anterior desde el punto de vista de mejorar la baja pérdida por histéresis y la resistencia a derrapar en mojado. Estos cauchos sintéticos pueden utilizarse

de manera única, o pueden utilizarse juntos dos o más. Además, también se utiliza preferentemente una combinación de caucho natural y uno o más de estos cauchos sintéticos. En este caso, la razón en peso de caucho sintético/caucho natural es preferentemente de 90/10 a 30/70.

Los ejemplos de monómero de dieno conjugado incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 1,3-hexadieno, así como mezclas de los mismos. Entre éstos, se prefieren 1,3-butadieno e isopreno. Los ejemplos de cauchos de dieno conjugado preferibles incluyen cis-1,4-polibutadieno superior, cis-1,4-polibutadieno inferior y cis-1,4-poliisopreno superior.

Los ejemplos de monómero de hidrocarburo aromático de vinilo incluyen estireno, viniltolueno, α-metilestireno, p-metilestireno y t-butilestirenos. Entre éstos, es preferible el estireno. Los cauchos de copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo conjugado incluyen caucho de estireno-butadieno.

Con respecto a la microestructura del caucho de copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo conjugado, por ejemplo, caucho de estireno-butadieno, la distribución composicional puede ser de tipo aleatorio, de tipo bloque o un tipo intermedio entre tipo aleatorio y tipo bloque. Es preferible una distribución composicional de tipo aleatorio. La cantidad de enlace de vinilo de la parte de dieno conjugado no está limitada particularmente. Cuando la polimerización se lleva a cabo utilizando un sistema iniciador de compuesto de litio, la cantidad de enlace de vinilo normalmente es aproximadamente del 20 al 80%. La razón en peso de estireno/butadieno no está particularmente limitada y normalmente está dentro del intervalo de 10/90 a 60/40. Como un caucho de estireno-butadieno de tipo aleatorio, se utiliza preferentemente un caucho obtenido mediante polimerización en emulsión o polimerización en disolución.

El caucho de dieno conjugado y el caucho de copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo conjugado pueden obtenerse fácilmente de manera respectiva mediante la polimerización o la copolimerización de una cantidad predeterminada del monómero descrito anteriormente utilizando, por ejemplo, un compuesto de litio orgánico como el iniciador. El compuesto de litio orgánico puede ser cualquiera de los compuestos conocidos generalmente y no está particularmente limitado. Los ejemplos incluyen alquil-litios tales como metil-litio, etil-litio, propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, hexil-litio y octil-litio; aril-litios tales como fenil-litio, tolil-litio y naftalida de litio; alquenil-litios tales como vinil-litio y propenil-litio; alquilendilitios tales como tetrametilendilitio, pentametilendilitio, hexametilendilitio, heptametilendilitio y decametilendilitio; y compuestos de litio orgánico que contienen un átomo diferente de un átomo de carbono o un átomo de hidrógeno.

La cantidad de compuesto de litio orgánico se determina según el peso molecular deseado del caucho. Generalmente, se utilizan de 0,05 a 15 mmoles y preferentemente de 0,1 a 10 mmoles del compuesto de litio orgánico por 100 g del monómero. Cuando la cantidad utilizada excede de 15 mmoles, es difícil obtener un polímero de alto peso molecular, y cuando la cantidad es inferior a 0,05 mmoles, el iniciador de la polimerización puede desactivarse debido a las impurezas dentro del sistema polimérico, de modo que la polimerización no continúa.

En el caso del caucho de dieno conjugado o el caucho de copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo conjugado, cuando se desea obtener un caucho de una estructura molecular deseada, se utiliza preferentemente un agente de aleatorización en la composición de caucho de la presente invención. En la presente memoria, “agente de aleatorización” pretende significar un compuesto que controla la microestructura del caucho, por ejemplo, aumenta la cantidad del enlace de vinilo de la parte de butadieno del caucho de estireno-butadieno o polibutadieno y controla la distribución composicional de las unidades de monómero del caucho de copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo conjugado, por ejemplo, aleatoriza las unidades de butadieno y las unidades de estireno del caucho de estireno-butadieno.

El agente de aleatorización no está limitado particularmente, y puede utilizarse cualquier agente de aleatorización conocido generalmente. Los ejemplos del agente de aleatorización incluyen éteres tales como tetrahidrofurano (THF), tetrahidropirano, 1,4-dioxano, monoglicolmetiléter (monoglime), diglicolmetiléter (diglime) y triglicolmetiléter (triglime); compuestos de oxolanilalcano oligoméricos tales como bis(2-oxolanil)metano, 2,2-bis(2-oxolanil)propano, 1,1-bis(2-oxolanil)etano y 2,2-bis(5-metil-2-oxolanil)propano; y compuestos de amina terciaria tales como trietilamina, tripropilamina, tributilamina, N,N,N’,N’-tetrametiletilendiamina (TMEDA) y dipiperidinetano.

La cantidad de agente de aleatorización está en el intervalo comprendido entre 0,01 y 100 moles por 1 mol del compuesto de litio orgánico.

La polimerización puede llevarse a cabo a cualquier temperatura arbitraria dentro del intervalo de -80 a 150ºC, y son preferibles temperaturas comprendidas entre -20 y 100ºC. La reacción de polimerización puede llevarse a cabo a presión de desarrollo, y es deseable aplicar normalmente una presión suficiente para mantener el monómero sustancialmente en fase líquida. Más específicamente, la presión depende de las diversas sustancias que se van a polimerizar, así como del diluyente utilizado y la temperatura de polimerización. Si se desea, pueden utilizarse presiones superiores, y la presión puede obtenerse mediante un procedimiento apropiado tal como presurizando el recipiente de reacción con un gas inerte para la reacción de polimerización.

Pueden utilizarse o bien polimerización en masa, polimerización en disolución o bien polimerización en emulsión como el procedimiento de polimerización. Sin embargo, es óptimo utilizar polimerización en disolución en un disolvente inerte. Es preferible que el disolvente sea un líquido en condiciones de reacción de polimerización normales,

y pueden utilizarse hidrocarburos alifáticos, alicíclicos o aromáticos. Los ejemplos preferibles del disolvente inerte incluyen propano, butano, pentano, hexano, heptano, isooctano, ciclopentano, ciclohexano, metilciclohexano, decano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno y tetrahidronaftaleno. Esto disolventes también pueden utilizarse como una mezcla de dos o más de los mismos. Generalmente, es óptimo eliminar el agua, oxígeno, dióxido de carbono, y otros venenos de catalizador de todas las sustancias que participan en el proceso de polimerización tales como el componente iniciador, el disolvente y el monómero.

Los siguientes cauchos son dos ejemplos del caucho modificado con estaño que se utiliza en la composición de caucho de la presente invención: (1) tal como se describió anteriormente, un caucho que se obtiene haciendo reaccionar, por ejemplo, un compuesto que contiene estaño con el extremo activo de un caucho de dieno conjugado obtenido mediante la polimerización de un monómero con un iniciador de compuesto de litio orgánico, o con el extremo activo de un caucho de copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo conjugado obtenido mediante la copolimerización de monómeros con un iniciador de compuesto de litio orgánico; y (2) un caucho obtenido mediante la polimerización de el monómero de dieno conjugado anterior o mediante la copolimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero de hidrocarburo aromático de vinilo utilizando un iniciador que contiene estaño de la misma manera que la utilización del iniciador de litio orgánico tal como se describió anteriormente.

El compuesto que contiene estaño utilizado como un modificador es un compuesto representado por la siguiente fórmula general:

$$SnR^1pXq \quad o \quad R^1pSn - (OCO - R^2)_{4-p}$$

en la que R^1 y R^2 son cada uno un grupo sustituyente seleccionado de entre el grupo constituido por grupo alquilo, grupo alquenilo, grupo cicloalquilo, grupo arilo, y R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes; X es un átomo de halógeno; p es un número entero de 0 a 3; y p+q = 4. Se utilizan preferentemente cloro y bromo para el átomo de halógeno X. Se utiliza preferentemente un grupo que presenta entre 1 y 20 átomos de carbono para el grupo alquilo o el grupo alquenilo utilizados para R^1 y R^2, y se utiliza preferentemente un grupo que presenta entre 6 y 20 átomos de carbono para el grupo cicloalquilo o el grupo arilo utilizados para R^1 y R^2.

Los ejemplos específicos de compuesto de haluro de estaño expresados por la fórmula general anterior SnR^1pXq incluyen tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tricloruro de metilestaño, tricloruro de octilestaño, tricloruro de fenilestaño, tribromuro de fenilestaño, tricloruro de tolilestaño, dicloruro de dimetilestaño, dibromuro de dimetilestaño, dicloruro de dietilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dioctilestaño, dicloruro de difenilestaño, dicloruro de dialilestaño, dicloruro de dibutilestaño y cloruro de tributilestaño.

Los ejemplos de compuestos de carboxilato de estaño representados por la fórmula general anterior $R^1pSn-(OCO-R^2)_{4-p}$ incluyen triestearato de metilestaño, triestearato de etilestaño, trioctanoato de butilestaño, triestearato de butilestaño, triestearato de octilestaño, trilaurato de butilestaño, dioctanoato de dibutilestaño, diestearato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, diestearato de dimetilestaño, dilaurato de dietilestaño, diestearato de dioctilestaño, laurato de trimetilestaño, estearato de trimetilestaño, octanoato de tributilestaño, estearato de tributilestaño, laurato de tributilestaño, estearato de trioctilestaño, estearato de fenilestaño, octanoato de fenilestaño, laurato de fenilestaño, diestearato de difenilestaño, dioctanoato de difenilestaño, dilaurato de difenilestaño, estearato de trifenilestaño, octanoato de trifenilestaño, laurato de trifenilestaño, triestearato de ciclohexilestaño, diestearato de diciclohexilestaño, estearato de triciclohexilestaño, acetato de tributilestaño, acetato de dibutilestaño y triacetato de butilestaño.

La reacción del compuesto que contiene estaño y el extremo activo del caucho se lleva a cabo normalmente a de 30 a 120ºC durante de 0,5 minutos a 1 hora.

La cantidad del compuesto que contiene estaño utilizada es, por 1 equivalente molar del litio en el extremo, de 0,4 a 1,5 equivalentes molares basándose en el átomo de halógeno en un caso en el que se utiliza un compuesto de haluro de estaño. Además, en un caso en el que se utiliza un compuesto de carboxilato de estaño, se utilizan de 0,2 a 3,0 equivalentes molares de grupos carboxilo por 1 equivalente molar del litio, y preferentemente se utilizan de 0,4 a 1,5 equivalentes molares de grupos carboxilo por 1 equivalente molar del litio. Si la cantidad del compuesto de haluro de estaño es inferior a 0,4 equivalentes molares o la cantidad del compuesto de carboxilato de estaño es inferior a 0,2 equivalentes molares, la propiedad de baja pérdida por histéresis de un vulcanizado del caucho obtenido tiende a deteriorarse. Si la cantidad del compuesto de haluro de estaño excede de 1,5 equivalentes molares o la cantidad del compuesto de carboxilato de estaño excede de 3,0 equivalentes molares, se forma un polímero de tipo gel, y la propiedad de baja pérdida por histéresis de un vulcanizado del mismo tiende a deteriorarse.

El iniciador que contiene estaño puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar un metal de litio con un compuesto de haluro de estaño orgánico que presenta la fórmula general $R^3{}_3SnX$. En esta fórmula, R^3 se selecciona de entre el grupo constituido por un grupo alquilo que presenta de 1 a 20 átomos de carbono, un grupo cicloalquilo que presenta de 3 a 20 átomos de carbono, un grupo arilo que presenta de 6 a 20 átomos de carbono, y un grupo aralquilo que presenta de 7 a 20 átomos de carbono. Los ejemplos del grupo alquilo incluyen n-butilo sec-butilo, metilo, etilo e isopropilo. Los ejemplos del grupo cicloalquilo incluyen ciclohexilo y mentilo. Los ejemplos del grupo arilo y el grupo aralquilo incluyen fenilo, bencilo y naftilo. En la fórmula, X es preferentemente un átomo de cloro o un átomo de bromo.

Otro ejemplo de iniciadores que contienen estaño puede obtenerse, por ejemplo, haciendo reaccionar un metal de litio con un compuesto de estaño orgánico que contiene una unión estaño-estaño y expresado por la fórmula general $R^4{}_3SnSnR^4{}_3$ (en la que R^4 presenta la misma definición que R^3). Un compuesto de estaño orgánico óptimo de este tipo presenta de 6 a 120 átomos de carbono, y un ejemplo del mismo es $(C_4H_9)_3SnSn(C_4H_9)_3$.

El iniciador que contiene estaño es preferentemente $R^3{}_3SnLi$ (en el que R^3 es tal como se definió anteriormente) que se obtiene haciendo reaccionar un metal de litio con un compuesto de haluro de estaño orgánico. El tributilestañolitio es un ejemplo del mismo.

Los siguientes dos cauchos son ejemplos del caucho que contiene nitrógeno utilizados en la composición de caucho de la presente invención: (1) tal como se describió previamente, un caucho obtenido haciendo reaccionar, por ejemplo, un compuesto de isocianato, un compuesto aromático sustituido con dialquilamino o un compuesto heteroaromático que contiene nitrógeno con el extremo activo de un caucho de dieno conjugado obtenido mediante la polimerización de un monómero utilizando un iniciador de compuesto de litio orgánico, o con el extremo activo de un caucho de copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo conjugado obtenido mediante la copolimerización de monómeros utilizando un iniciador de compuesto de litio orgánico; y (2) un caucho obtenido mediante la polimerización de el monómero de dieno conjugado anterior o mediante la copolimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero de hidrocarburo aromático de vinilo utilizando un iniciador de litio orgánico que contiene nitrógeno de la misma manera que se describió anteriormente, en el que el iniciador se prepara en la presente memoria por adelantado o se prepara *in situ* en presencia del monómero.

Los ejemplos del compuesto de isocianato incluyen 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de naftaleno, diisocianato de tolidina, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de p-fenileno, tris(isocianatofenil)tiofosfato, isocianato de xilileno, 1,2,4-triisocianato de benceno, 1,2,5,7-tetraisocianato de naftaleno, 1,3,7-triisocianato de naftaleno, isocianato de fenilo, diisocianato de hexametileno y diisocianato de metilciclohexano. Se utilizan preferentemente diisocianatos aromáticos, triisocianatos aromáticos, dímeros y trímeros de compuestos de isocianato aromáticos y aductos de los isocianatos aromáticos y poliol o poliamina mencionados anteriormente. Los compuestos de poliisocianato aromáticos tales como 2,4-diisocianato de tolileno, diisocianato de difenilmetano y diisocianato de naftaleno son los utilizados más preferentemente.

Los ejemplos de compuestos aromáticos sustituidos con dialquilamino incluyen N,N'-dimetilaminobenzofenona, N,N'-dietilaminobenzofenona, N-dimetilaminobenzaldehído, N-dietilaminobenzaldehído, cloruro de N-dimetilaminobenzoilo, metiléster del ácido N-dimetilaminobenzoico, p-dietilaminoestireno, p-dimetilaminoestireno, p-dimetilamino-α-metilestireno y 1-(N-dimetilamino)-4-clorobenceno.

Los ejemplos del compuesto heteroaromático que contiene nitrógeno incluyen 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, bis (2-piridil)cetona y bis(4-piridil)cetona.

Se utilizan de 1 a 10 equivalentes molares, y preferentemente de 0,2 a 3 equivalentes molares de estos compuestos como el grupo de reacción por 1 equivalente molar de los átomos de litio en el extremo activo del caucho. Si la cantidad del compuesto es inferior a 0,1 equivalentes molares, la reactividad con el negro de carbón es insuficiente, y la propiedad de reforzamiento tiende a deteriorarse. Además, incluso si se utilizan más de 10 equivalentes molares, la mejora ha alcanzado su punto de saturación y no pueden obtenerse mejoras adicionales mediante la adición de más compuesto. En consecuencia, las cantidades en exceso de 10 equivalentes molares son desventajosas desde un punto de vista económico.

La reacción de acoplamiento del extremo activo del caucho y los compuesto descritos anteriormente puede llevarse a cabo temperaturas comprendidas entre 0ºC y 150ºC. Puede mantenerse una temperatura constante durante toda la reacción de acoplamiento, o la temperatura puede elevarse durante todo el transcurso de la reacción de acoplamiento.

El iniciador de amida de litio se prepara haciendo reaccionar un compuesto de litio orgánico descrito anteriormente con un compuesto de amina secundaria que es un compuesto de amina o un compuesto de imina. Los ejemplos del compuesto de amina incluyen dimetilamina, dietilamina, dipropilamina, di-n-butilamina, diisobutilamina, dipentilamina, dihexilamina, diheptilamina, dioctilamina, dialilamina, diciclohexilamina, butilisopropilamina, dibencilamina, metilbencilamina, metilhexilamina y etilhexilamina. Los ejemplos del compuesto de imina incluyen trimetilenimina, pirrolidina, piperidina, 2-metilpiperidina, 3-metilpiperidina, 4-metilpiperidina, 3,5-dimetilpiperidina, 2-etilpiperidina, hexametilenimina, heptametilenimina, morfolina, N-metilpiperazina, N-etilpiperazina, N-metilimidazolidina, N-etilimidazolidina, oxazina, pirrolina, pirrol y azepina.

La cantidad de la amina secundaria es de 0,01 a 20 equivalentes molares, preferentemente de 0,1 a 5,0 equivalentes molares, y más preferentemente de 0,2 a 1,5 equivalentes molares por 1 equivalente molar de átomo de litio en el compuesto de litio orgánico. Una gran cantidad de la amina secundaria conduce a un aumento en la pérdida por histéresis del caucho. Si la cantidad de la amina secundaria es inferior a 0,01 equivalentes molares, la eficacia en la introducción de una amina terciaria en la cadena de polímero se deteriora. Cuando la cantidad de la amina secundaria excede de 20 equivalentes molares en peso, la cantidad generada de oligómeros que contienen amina, que no contribuyen a la mejora de las propiedades físicas, se hace grande, lo que no es preferible.

La explicación anterior se describe como un ejemplo de un caucho obtenido modificando sólo un extremo de una cadena de caucho de dieno conjugado o sólo un extremo de un caucho de copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo conjugado mediante un grupo que contiene estaño o un grupo que contiene nitrógeno. En cambio, debido a que el iniciador que contiene estaño o el iniciador que contiene nitrógeno es un iniciador de polimerización saliente, los extremos del caucho resultante son activos. Por tanto, el extremo activo puede reaccionar con un compuesto que contiene estaño o un compuesto que contiene nitrógeno descritos anteriormente, y puede obtenerse un caucho que presenta un grupo que contiene estaño o un grupo que contiene nitrógeno en ambos extremos de la cadena. Por consiguiente, puede obtenerse un caucho en el que se introduce arbitrariamente un grupo que contiene estaño o un grupo que contiene nitrógeno deseados en uno o ambos extremos del caucho.

El agente de acoplamiento de silano utilizado en la composición de caucho de la presente invención se selecciona del grupo de compuestos representados por las fórmulas generales III y IV anteriores. Los ejemplos del compuesto de fórmula general III incluyen tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo) y γ-mercaptopropiltrimetoxisilano. Los ejemplos del compuesto de fórmula general IV incluyen tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoílo, tetrasulfuro de trimetoxisililpropil-mercaptobenzotiazol, monosulfuro de trietoxisililpropilmetacrilato y tetrasulfuro de dimetoximetilsililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoílo. Entre éstos, son preferibles el tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo) y γ-mercaptopropiltrimetoxisilano desde el punto de vista del efecto de baja pérdida de histéresis.

El compuesto de hidrazida utilizado en la composición de caucho de la presente invención funciona como un agente que mejora la baja pérdida por histéresis y se selecciona del grupo de compuestos expresados por las fórmulas generales V, VI y VII anteriores. Los ejemplos del compuesto de fórmula general V incluyen isoftaloildihidrazida, tereftaloildihidrazida, azelaoildihidrazida, azepinoildihidrazida, succinoildihidrazida, icosanoihidrazida, 7,11-octadecadien-1,18-dicarbohidrazida y 1,3-bis(hidrazinocarboetil)-5-isopropilhidantoína. Los ejemplos del compuesto de fórmula general VI incluyen 2-hidroxi-3-naftolhidrazida, antraniloilhidrazida, saliciloilhidrazida y 4-hidroxibenzoilhidrazida. Los ejemplos del compuesto de fórmula general VII incluyen carbodihidrazida e isonicotinoilhidrazida. Entre éstos, es preferible 2-hidroxi-3-naftolhidrazida desde el punto de vista del efecto de baja pérdida de histéresis.

El compuesto de tiadiazol utilizado en la composición de caucho de la presente invención funciona como un agente que mejora la baja pérdida por histéresis y se selecciona del grupo de compuestos representados por la fórmula general VIII anterior. Los ejemplos del compuesto de fórmula VIII incluyen 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol, 2-amino-5-mercapto-1,3,4-tiadiazol y 2-amino-5-trifluorometil-1,3,4-tiadiazol. Entre éstos, es preferible 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol desde el punto de vista del efecto de baja pérdida de histéresis.

Las cantidades de composición de los compuestos expresados por las fórmulas generales III hasta VIII son, por 100 partes en peso del componente de caucho, de 0,05 a 5,0 partes en peso, y preferentemente de 0,1 a 1,0 partes en peso. Si la cantidad de composición es inferior a 0,05 partes es peso, no se logran suficientes efectos. No es preferible una cantidad de composición que exceda de 5,0 partes es peso desde el punto de vista del equilibrio con las otras propiedades físicas del caucho.

En la composición de caucho de una realización de la presente invención, interactúan un caucho sintético a base de dieno conjugado y un negro de carbón especificado por la característica X y la característica Y, y se mejora la propiedad de baja perdida de histéresis. Debido a los efectos de reforzamiento provocados por la interacción, se mejora también la resistencia a derrapar en mojado. Además, los efectos de la composición de caucho de la presente invención se potencian incluso más cuando se utiliza un caucho de dieno conjugado que contiene estaño o que contiene nitrógeno o un copolímero de hidrocarburo aromático de dieno/vinilo como el caucho sintético a base de dieno conjugado. Esto es lo más probablemente debido a la interacción entre el grupo modificador del caucho y el grupo funcional especificado de la superficie del negro de carbón.

En otra forma de realización, un grupo funcional de un agente de acoplamiento y/o un agente que mejora la baja pérdida por histéresis reacciona con un grupo funcional de un negro de carbón especificado por la característica X. Los otros extremos respectivos de estos aditivos interactúan con un caucho sintético a base de dieno conjugado, y se mejora la baja pérdida de histéresis. Debido a los efectos de reforzamiento provocados por la interacción, se mejora también la resistencia a derrapar en mojado.

Los agentes de composición utilizados habitualmente en la industria del caucho, tales como otras cargas de reforzamiento, cargas inorgánicas que no son de reforzamiento, agentes vulcanizantes, ácido esteárico, óxido de zinc, aceleradores de la vulcanización, antioxidantes y suavizantes, pueden componerse de manera apropiada en la composición de caucho de la presente invención.

La composición de caucho de la presente invención se utiliza preferentemente como el caucho de la banda de rodadura para un neumático y el caucho del lateral para un neumático, y especialmente como el caucho de la banda de rodadura. La composición de caucho también se utiliza para otros productos de caucho de los que se requiere la propiedad de baja pérdida por histéresis, tales como cinturones y amortiguadores de choques.

Ejemplos

La presente invención se describirá en lo sucesivo en la presente memoria de manera concreta mediante los siguientes ejemplos. Debe observarse que la presente invención no se limita a los siguientes ejemplos, y son posibles otras realizaciones dentro del alcance de la invención.

Se tomaron diversas mediciones tal como sigue.

*Medición de N_2SA (área superficial específica de absorción de nitrógeno)

Según la norma ASTM D3037, se determinó el área superficial específica (m^2) por 1 gramo de negro de carbón a partir de la cantidad absorbida de nitrógeno (N_2).

*Medición de la concentración de grupos funcionales >C=O

1) *Preparación de negro de carbón oximizado*

Se colocaron aproximadamente 1,5 g de negro de carbón en dos matraces Erlenmeyer, respectivamente. Se añadió una disolución en la que se había disuelto 1 g de clorhidrato de hidroxilamina en 20 ml de piridina a uno de los matraces, mientras que se añadieron 20 ml de piridina al otro matraz. Se unió un condensador a la parte superior del matraz Erlenmeyer, y se conectó un tubo de cloruro de calcio y un aparato de desoxigenación al condensador. Se hizo pasar una corriente de gas nitrógeno a través del aparato completo para desplazar el aire de manera que se obtuvo una atmósfera de nitrógeno.

Se colocaron los matraces es un baño de aceite mantenido a 100ºC, y se llevó a cabo la reacción durante 16 horas a esa temperatura. Después de que se hubiera completado la reacción, mientras los reactivos se enfriaban, se añadieron 50 ml de ácido clorhídrico 3 normal y se neutralizó el exceso de hidroxilamina. El contenido se filtró por succión, y se separó el negro de carbón oximizado sobre un papel de filtro número 5B y se aclaró de nuevo con 300 ml de agua destilada.

Tras el aclarado, se colocó el negro de carbón oximizado en un aparato de secado mantenido a 105ºC y se secó hasta que se alcanzó un peso constante, y se preparó así el negro de carbón oximizado. (Se llevaron a cabo las mismas operaciones para el blanco).

2) *Determinación cuantitativa de nitrógeno*

(1) *Preparación de la muestra para la determinación cuantitativa*

Se midieron de manera precisa aproximadamente 0,2 gramos del negro de carbón oximizado y aproximadamente 0,2 gramos de un negro de carbón control y se colocaron en tolvas de descomposición de semi-micro-Kjeldahl respectivas. Se añadieron a cada tolva 2,5 g de sulfato de calcio y 0,02 g de mercurio (II), y finalmente, 4 ml de ácido sulfúrico concentrado.

Se unió la tolva de descomposición a un aparato de descomposición de semi-micro-Kjeldahl. Se hizo pasar una corriente de agua del grifo a través de un aspirador de succión de gases de escape, y se prendió el quemador de gases. La intensidad de la llama del quemador se hizo débil hasta el punto de que el contenido dentro de la tolva de descomposición no hirvió al principio. Cuando la cantidad de humo blanco generado a partir de la tolva de descomposición disminuyó de tal manera que había poco humo blanco, se aumentó gradualmente la intensidad de la llama hasta el punto de que el contenido hirvió. Este alto calor se mantuvo durante 1 hora después de que el contenido de la tolva se descomposición se hubiese vuelto completamente transparente. Entonces, se apagó la llama, y después de que la tolva se hubiera enfriado al aire hasta temperatura ambiente, se retiró la tolva del aparato de descomposición, y se añadieron aproximadamente 10 ml de agua destilada a la tolva parte a parte. Se colocó la disolución del contenido en un matraz de muestreo de un aparado de destilación de nitrógeno de semi-micro-Kjedahl. Se lavó la tolva de descomposición varias veces con una pequeña cantidad de agua, y se añadió el agua a la disolución en el matraz de muestreo.

(2) *Determinación cuantitativa de nitrógeno*

Se unió el matraz de muestreo a un aparato de destilación, y se conectó un vaso de precipitados que contenía 5 ml de una disolución de ácido bórico al 2% a la salida de un condensador montado sobre el aparato de destilación. Se inyectaron 25 ml de una disolución de hidróxido de sodio/tiosulfato de sodio (50%/5%) a partir de la abertura de inyección de álcali del aparato de destilación. Se cerraron la abertura de inyección y la abertura de vapor, y se llevó a cabo la destilación durante 9 minutos con el fin de atrapar el amoniaco en la disolución de ácido bórico.

Se valoró la disolución de ácido bórico al 2% en la que se había disuelto amoniaco con ácido clorhídrico 1/100 normal.

Utilizando una disolución de sulfato de amonio con una cantidad de nitrógeno conocida de manera precisa, se llevaron a cabo las mismas operaciones, y se preparó una curva de calibración. Se determinó el miliequivalente de nitrógeno en la muestra a partir de la cantidad valorada de la muestra y la curva de calibración, y se calculó el miliequivalente de los grupos funcionales >C=O por 1 g de negro de carbón (meq/g) según la siguiente ecuación.

Concentración de grupos funcionales >C=O

$$= \frac{\text{cantidad de nitrógeno de negro de carbón oximizado}}{\text{peso de negro de carbón oximizado}} - \frac{\text{cantidad de nitrógeno de negro de carbón oximizado}}{\text{peso de negro de carbón control}}$$

*Medición de la concentración de grupos funcionales -OH

1) *Preparación de negro de carbón acetilado*

Se colocaron 20 ml de piridina y 10 ml de anhídrido acético en un matraz Erlenmeyer que contenía aproximadamente 2 g de negro de carbón. Se conectó un tubo de cloruro de calcio a la parte superior de un condensador, y se colocó en la salida del matraz Erlenmeyer. Se hizo pasar una corriente de nitrógeno a través del aparato para desplazar el aire de manera que se obtuvo una atmósfera de nitrógeno.

Se colocó el matraz en un baño de aceite mantenido a 120ºC, y se llevó a cabo la reacción durante 15 horas a esa temperatura. Después de que se hubiera completado la reacción, mientras los reactivos se enfriaban, se añadieron 100 ml de agua destilada y se descompuso el anhídrido acético en exceso. Entonces, se separó el negro de carbón por filtración por succión, y se aclaró con aproximadamente 300 ml de agua destilada.

Se colocó el negro de carbón acetilado y aclarado en un aparado de secado mantenido a 105ºC y se secó hasta que se alcanzó un peso constante, y se preparó así el negro de carbón acetilado.

2) *Determinación cuantitativa de ácido acético*

Se midió de manera precisa aproximadamente 1 g del negro de carbón acetilado y se colocó en un vaso de precipitados. Se añadió al vaso de precipitados una disolución en la que se habían añadido 2 g de hidróxido de bario a 20 ml de agua destilada calentada. Se colocó el vaso de precipitados en un baño de agua a 100ºC, y se llevó a cabo la hidrólisis durante 5 horas. Se enfrió el contenido y se filtró por succión utilizando un filtro de membrana. Se aclararon el vaso de precipitados y el filtro con una pequeña cantidad de agua destilada. Se hizo pasar el líquido que consistía en el filtrado y el líquido de aclarado por una columna de Umberlite IR120 (nombre comercial, fabricado por Organo Corporation) de resina de intercambio catiónico activada con ácido clorhídrico, de modo que se libera el ácido acético. Se aclaró la columna hasta que no se observó la acidez del ácido acético en el filtrado.

Todo el líquido que había pasado a través de la columna se recogió y se valoró con una disolución de hidróxido de bario 1/500 normal utilizando un indicador que era una mezcla de rojo de metilo y verde de bromocresol.

Antes de la valoración, se preparó una curva de calibración por adelantado utilizando una disolución patrón de ácido acético 1/500 normal. Se determinó la cantidad de ácido acético en la muestra a partir del valor de la valoración mencionada anteriormente utilizando esta curva de calibración.

Se calculó el miliequivalente de los grupos funcionales -OH por 1 g de negro de carbón (meq/g) mediante la siguiente fórmula.

Concentración de grupos funcionales -OH

$$= \frac{\text{cantidad de ácido acético a partir de la curva de calibración(ml)}}{\text{peso de negro de carbón acetilado(g)}} \text{ x f x 2 x } 1/10^2$$

en la que f es el título de la disolución patrón de ácido acético.

*Medición de la propiedad de pérdida de histéresis

Se midió la tangente de pérdida (tan δ) a una distorsión dinámica de tensión del 1% una frecuencia de 50 Hz y una temperatura de 60ºC utilizando un espectrómetro de viscoelasticidad fabricado por Iwamoto Seisakusho Co., Ltd. La pieza de muestra fue una lámina de bloque que tenía un espesor de aproximadamente 2 mm y una anchura de 5 mm. La distancia entre las posiciones en las que se comprimió el material de prueba fue de 2 cm, y la carga inicial fue de 160 g. Se expresaron los valores de tan δ como índices ajustándose el valor para el ejemplo comparativo 1 a 100. Los números más pequeños significan una pérdida por histéresis inferior, lo que es preferible.

*Medición de la resistencia a derrapar en mojado

Se evaluó la resistencia a derrapar en mojado midiendo la resistencia a derrapar a temperatura ambiente sobre una superficie de carretera de cemento que se había humedecido con agua, utilizando un dispositivo Skid Tester fabricado por Stanley London Co. (Inglaterra). Se expresaron los valores como índices ajustándose el valor para el ejemplo comparativo 1 a 100. En este caso, son más preferibles números mayores.

*Medición de las prestaciones de baja resistencia a la rodadura

Se utilizó la composición de caucho en la banda de rodamiento de un neumático de un tamaño 195/65R15 para un vehículo de pasajeros. Se ajustó el neumático 6JJ con llanta, que tenía una presión interna de 2,0 kg y una carga de 440 kg, sobre un tambor que tenía un diámetro externo de 1,7 m. Se hizo rotar el tambor y se calculó la resistencia a la rodadura según la siguiente fórmula a partir de un valor calculado a partir del momento de inercia en el momento

en que el tambor se deslizaba a 80 km/h después de que la velocidad del mismo se hubiese elevado hasta 120 km/h. Se expresaron los valores numéricos como índices ajustándose el valor para el ejemplo comparativo 1 a 100. Son más preferibles número mayores.

$$\frac{\text{Momento de inercia del neumático control}}{\text{momento de inercia del neumático de prueba}} \text{x} 100$$

*Medición de las prestaciones de resistencia a derrapar en mojado del neumático

Según el procedimiento estipulado en la norma UTQGS ("U.S. Tire Quality and Grade Standards"), se colocaron los neumáticos sobre un remolque para someter a prueba y se ejecutó sobre una superficie de carretera de asfalto fuertemente apisonado y húmedo. Se midió la resistencia friccional en el momento en que se bloqueó la rotación de los neumáticos. Se expresaron los valores numéricos como índices ajustándose el valor para el ejemplo comparativo 1 a 100. Son más preferibles valores mayores.

*Negros de carbón utilizados en los ejemplos comparativos y en los ejemplos

1) *Negros de carbón utilizados en los ejemplos comparativos*

Los negros de carbón A (control), B, C, D, E y F eran todos negros de horno comunes, y eran según la norma ASTM código N330, N660, N550, N339, N220 y N110, respectivamente.

2) *Negros de carbón utilizados en los ejemplos*

Se preparó el negro de carbón G oxidando negro de carbón A durante tres horas a temperatura ambiente en una atmósfera de ozono.

Se preparó negro de carbón H calentando negro de carbón G durante 1 hora a 450ºC en una atmósfera de nitrógeno.

Se preparó negro de carbón I utilizando el procedimiento de horno de gas con LPG como el material de partida.

El negro de carbón J era un negro CK-3 tipo canal (nombre comercial de un producto fabricado por Deggusa AG).

Se preparó el negro de carbón K oxidando negro de carbón J durante tres horas a temperatura ambiente en una atmósfera de ozono.

Se preparó negro de carbón L calentando negro de carbón K durante 1 hora a 450ºC en una atmósfera de nitrógeno.

El negro de carbón M era un negro tipo canal Special Black 4A (nombre comercial de un producto fabricado por Deggusa AG), que es un negro tipo canal oxidado.

*Cauchos utilizados en los ejemplos comparativos y en los ejemplos

1) SBR era el nº 1500 fabricado por Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.

2) Se preparó SBR 1 modificado mediante la copolimerización de 1 kg de estireno y 4 kg de butadieno en un disolvente de ciclohexano durante 30 minutos a 10ºC utilizando 48 mmoles de n-butil-litio y 250 g de tetrahidrofurano. Se acopló el copolímero de butadieno-estireno obtenido con 12 mmoles de tetracloruro de estaño.

El contenido en estireno del copolímero antes del acoplamiento era del 20% en peso, el contenido en enlace de vinilo de la parte de butadieno era del 60%, y el peso molecular promedio en peso era de $2{,}1 \times 10^5$.

3) Se obtuvo SBR 2 modificado modificando con 12 mmoles de dietilaminobenzofenona, un copolímero aleatorio de butadieno/estireno obtenido de la misma manera que SBR1. La estructura molecular del polímero antes de la modificación era la misma que la del SBR1 modificado.

Ejemplo 1

Se preparó una composición de caucho utilizando negro de carbón G, caucho natural y SBR 1 modificado, según las formulaciones de composición de las tablas 2 y 3. Se vulcanizó la composición de caucho a 150ºC durante 40 minutos. Los resultados de la medición de las características del negro de carbón G se enumeran en la tabla 1. Los resultados de la evaluación de las propiedades físicas tales como la pérdida por histéresis (tan δ) y la resistencia a derrapar en mojado del vulcanizado se enumeran en la tabla 3. Además, se enumeran en la tabla 4 los resultados de la evaluación de las otras prestaciones tales como las prestaciones de resistencia a la rodadura y prestaciones de resistencia a derrapar en mojado de un neumático tamaño 195/65R15 para un vehículo de pasajeros en cuya banda de rodamiento se utilizó la composición de caucho.

Ejemplos 2 hasta 10, ejemplos comparativos 1 hasta 7

De la misma manera que en el ejemplo 1, se obtuvieron composiciones de caucho y neumáticos utilizando los diversos tipos de negro de carbón y los diversos tipos de caucho enumerados en las tablas. Los resultados de la evaluación de las características de los negros de carbón se enumeran en la tabla 1, los resultados de las mediciones de las propiedades físicas de los vulcanizados se enumeran en la tabla 3 y los resultados de la evaluación de las prestaciones de los neumáticos se enumeran en la tabla 4.

TABLA 1

		Características del negro de carbón				
		N_2SA (m^2/g)	Concentración de >C=O (meq/g)	Concentración de -OH (meq/g)	>C=O/N_2SA (meq/m^2) (X 100)	(Concentración de >CO). (- concentración de $OH)^2$ + 0,1 (concentración de OH) 0,03 (meq/g)
Tipo de negro de carbón	A	77	0,028	0,133	0,036	-0,006
	B	26	0,003	0,084	0,012	-0,026
	C	40	0,007	0,109	0,018	-0,024
	D	92	0,033	0,138	0,036	-0,002
	E	115	0,031	0,192	0,027	-0,017
	F	144	0,044	0,238	0,031	-0,019
	G	80	0,177	0,221	0,222	0,120
	H	81	0,044	0,172	0,054	0,002
	I	130	0,242	0,426	0,186	0,073
	J	96	0,084	0,241	0,087	0,020
	K	93	0,182	0,376	0,195	0,048
	L	104	0,088	0,294	0,085	0,001
	M	179	0,131	0,327	0,073	0,027

TABLA 2

Agente de composición	Partes en peso
Caucho	100
Caucho natural	30
SBR o SBR modificado	70
Negro de carbón	50
Ácido esteárico	2
Blanco de zinc	3
Antioxidante 810NA[1]	1
Acelerante CZ[2]	0,6
Acelerante M[3]	0,6
Acelerante D[4]	0,4
Azufre	1,5

[1] N-fenil-N-isopropil-p-fenilen-diamina
[2] N-ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida
[3] 2-mercaptobenzotiazol
[4] 1,3-difenilguanidina

TABLA 3

		Componente de caucho (partes en peso)				Tipo de negro de carbón	Propiedades físicas de la composición de caucho	
		NR	SBR	SBR 1 modificado	SBR2 modificado		Índice de tanδ 60°C	Índice de derrape en mojado
Ejemplos comparativos	1	30	-	70	-	A	100	100
	2	30	-	70	-	B	64	97
	3	30	-	70	-	C	87	99
	4	30	-	70	-	D	104	101
	5	30	-	70	-	E	133	102
	6	30	-	70	-	F	158	102
Ejemplos	1	30	-	70	-	G	86	103
	2	30	-	70	-	H	71	103
	3	30	-	70	-	I	77	103
	4	30	-	70	-	J	78	104
	5	30	-	70	-	K	69	104
	6	30	-	70	-	L	67	105
	7	30	-	70	-	M	52	106
Ejemplo comparativo	7	30	70	-	-	A	112	99
Ejemplos	8	30	70	-	-	J	97	101
	9	30	-	-	70	J	70	103
	10	30	-	-	70	M	46	104

TABLA 4

		Componente de caucho (partes en peso)				Tipo de negro de carbón	Prestaciones del neumático	
		NR	SBR	SBR 1 modificado	SBR2 modificado		Índice de resistencia a la rodadura	Índice de derrape en mojado
Ejemplos comparativos	1	30	-	70	-	A	100	100
	2	30	-	70	-	B	105	96
	3	30	-	70	-	C	103	98
	4	30	-	70	-	D	99	100
	5	30	-	70	-	E	95	101
	6	30	-	70	-	F	84	102
Ejemplos	1	30	-	70	-	G	103	103
	2	30	-	70	-	H	103	102
	3	30	-	70	-	I	103	104
	4	30	-	70	-	J	103	105
	5	30	-	70	-	K	105	104
	6	30	-	70	-	L	105	103
	7	30	-	70	-	M	112	107
Ejemplo comparativo	7	30	70	-	-	A	96	98
Ejemplos	8	30	70	-	-	J	101	101
	9	30	-	-	70	J	106	102
	10	30	-	-	70	M	114	104

Tal como puede observarse a partir de la tabla 3, las composiciones de caucho de una realización de la presente invención, en la que se utilizaron negros de carbón que tenían la característica X y la característica Y, mostraron una propiedad de baja pérdida por histéresis excelente y al mismo tiempo tenían altos niveles de resistencia a derrapar en mojado. Además, está claro de la tabla 4, para neumáticos que utilizan estas composiciones de caucho, que las prestaciones de baja resistencia a la rodadura mejoraron en gran medida, y que la resistencia a derrapar en mojado era también extraordinaria.

Tal como puede observarse a partir de los ejemplos comparativos 1 hasta 7, las composiciones de caucho, en las que se utilizaron negros de carbono que no tenían ambas de las características reivindicadas de la presente invención, eran inferiores con respecto a una de la propiedad de baja pérdida por histéresis y la resistencia a derrapar en mojado. Concretamente, existe una relación inversa entre la propiedad de baja pérdida por histéresis y la resistencia a derrapar en mojado. Los neumáticos que utilizan estas composiciones de caucho de manera similar no pueden mostrar simultáneamente prestaciones de baja resistencia la rodadura y prestaciones de resistencia a derrapar en mojado satisfactorias. Tal como puede observarse a partir del ejemplo 8 (en el que se utilizó SBR ordinario) y de otros ejemplos (en los que se utilizó SBR modificado), en la presente invención, las composiciones de caucho que utilizan SBR como el componente de caucho y los neumáticos que utilizan estas composiciones de caucho muestran mejores efectos.

Ejemplo 11

Se preparó una composición de caucho según las formulaciones de composición de la tabla 5 y la tabla 6 utilizando negro de carbón J, caucho natural, SBR y agente Si69 de acoplamiento de silano (nombre comercial de un producto fabricado por Deggusa AG). Se vulcanizó la composición de caucho durante 40 minutos a 150ºC. Los resultados de la medición de las características del negro de carbón J se enumeran en la Tabla 1. Los resultados de la evaluación de las

propiedades físicas tales como la pérdida por histéresis (tan δ) y la resistencia a derrapar en mojado del vulcanizado se enumeran en la tabla 6. Además, se enumeran en la tabla 7 los resultados de la evaluación de las otras prestaciones tales como las prestaciones de resistencia a la rodadura y prestaciones de resistencia a derrapar en mojado de un neumático tamaño 195/65R15 para un vehículo de pasajeros en cuya banda de rodamiento se utilizó la composición de caucho.

Ejemplos 12-20

De la misma manera que en el ejemplo 11, se obtuvieron composiciones de caucho y neumáticos utilizando los diversos tipos de negro de carbón (G hasta M) y diversos tipos de aditivos enumerados en las tablas. Los resultados de la evaluación de las características de los negros de carbón se enumeran en la tabla 1, los resultados de la medición de las propiedades físicas de los vulcanizados se enumeran en la tabla 6 y los resultados de la evaluación de las prestaciones de los neumáticos se enumeran en la tabla 7.

Ejemplos comparativos 8 y 13

Se obtuvieron composiciones de caucho y neumáticos utilizando negro de carbón A (en el ejemplo comparativo 8) y negro de carbón J (en el ejemplo comparativo 13) de la misma manera que en el ejemplo 11, excepto que no se utilizaron esos aditivos en cualquiera de los ejemplos comparativos 8 y 13. Los resultados de la medición de las características de los negros de carbón se enumeran en la tabla 1, los resultados de la medición de las propiedades físicas de los vulcanizados se enumeran en la tabla 6 y los resultados de la evaluación de las prestaciones de los neumáticos se enumeran en la tabla 7.

Ejemplos comparativos 9 hasta 12, 14 hasta 18

Se obtuvieron composiciones de caucho y neumáticos de la misma manera que en el ejemplo 11 utilizando diversos tipos de negros de carbón (A hasta F) y diversos tipos de aditivos. Los resultados de la medición de las características de los negros de carbón se enumeran en la tabla 1, los resultados de la medición de las propiedades físicas de los vulcanizados se enumeran en la tabla 6 y los resultados de la evaluación de las prestaciones de los neumáticos se enumeran en la tabla 7.

TABLA 5

Agente de composición	Partes en peso
Caucho	100
Caucho natural	30
SBR	70
Aditivo	*Véase la tabla 6*
Agente de acoplamiento de silano	
Compuesto de hidrazida	
Compuesto de tiadiazol	
Negro de carbón	50
Ácido esteárico	2
Blanco de zinc	3
Antioxidante 810NA [1]	1
Acelerante CZ [2]	0,6
Acelerante M[3]	0,6
Acelerante D[4]	0,4
Azufre	1,5

[1]N-fenil-N-isopropil-p-fenilendiamina
[2]N-ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida
[3]2-mercaptobenzotiazol
[4]1,3-difenilguanidina

TABLA 6

		Componente de caucho (partes en peso)		Aditivo (partes en peso)				Negro de carbón	Propiedades físicas de la composición de caucho	
		NR	SBR[1]	C[2]	H1[3]	H2[4]	T[5]	Tipo	Índice de tanδ 60°	Índice de derrape en mojado
Ejemplos comparativos	8	30	70	-	-	-	-	A	128	96
	9	30	70	2	-	-	-	A	115	97
	10	30	70	-	0,5	-	-	A	112	96
	11	30	70	-	-	1	-	A	113	96
	12	30	70	-	-	-	0,5	A	108	95
	13	30	70	-	-	-	-	J	100	100
Ejemplos	11	30	70	2	-	-	-	J	87	101
	12	30	70	-	0,5	-	-	J	77	101
	13	30	70	-	-	1	-	J	78	102
	14	30	70	-	-	-	0,5	J	73	101
Ejemplos comparativos	14	30	70	-	0,5	-	-	B	91	93
	15	30	70	-	0,5	-	-	C	104	95
	16	30	70	-	0,5	-	-	D	116	97
	17	30	70	-	0,5	-	-	E	140	98
	18	30	70	-	0,5	-	-	F	163	99
Ejemplos	15	30	70	-	0,5	-	-	G	85	101
	16	30	70	-	0,5	-	-	H	70	101
	17	30	70	-	0,5	-	-	I	76	102
	18	30	70	-	0,5	-	-	K	70	101
	19	30	70	-	0,5	-	-	L	66	102
	20	30	70	-	0,5	-	-	M	54	103

[1]SBR: Nº 1500 fabricado por Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.
[2]C: agente de acoplamiento de silano; Si69 (nombre comercial-fabricado por Deggusa AG), tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo)
[3]H1: compuesto de hidrazida; IDH, isoftaloil-dihidrazida
[4]H2: compuesto de hidrazida; HNH, 2-hidroxi-3-naftoil-hidrazida
[5]T: compuesto de tiadiazol; 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

TABLA 7

		Componente de caucho (partes en peso)		Aditivo (partes en peso)				Tipo de negro de carbón	Prestaciones del neumático	
		NR	SBR[1]	C[2]	H1[3]	H2[4]	T[5]		Índice de resistencia a la rodadura	Índice de derrape en mojado
Ejemplos comparativos	8	30	70	-	-	-	-	A	97	95
	9	30	70	2	-	-	-	A	98	96
	10	30	70	-	0,5	-	-	A	99	95
	11	30	70	-	-	1	-	A	98	94
	12	30	70	-	-	-	0,5	A	99	95
	13	30	70	-	-	-	-	J	100	100
Ejemplos	11	30	70	2	-	-	-	J	101	101
	12	30	70	-	0,5	-	-	J	103	102
	13	30	70	-	-	1	-	J	102	103
	14	30	70	-	-	-	0,5	J	104	101
Ejemplos comparativos	14	30	70	-	0,5	-	-	B	104	91
	15	30	70	-	0,5	-	-	C	102	94
	16	30	70	-	0,5	-	-	D	98	96
	17	30	70	-	0,5	-	-	E	95	96
	18	30	70	-	0,5	-	-	F	83	68
Ejemplos	15	30	70	-	0,5	-	-	G	103	101
	16	30	70	-	0,5	-	-	H	103	101
	17	30	70	-	0,5	-	-	I	104	102
	18	30	70	-	0,5	-	-	K	105	102
	19	30	70	-	0,5	-	-	L	105	101
	20	30	70	-	0,5	-	-	M	110	104

[1]SBR: Nº 1500 fabricado por Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.
[2]C: agente de acoplamiento de silano; Si69 (nombre comercial-fabricado por Deggusa AG), tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo)
[3]H1: compuesto de hidrazida; IDH, isoftaloil-dihidrazida
[4]H2: compuesto de hidrazida; HNH, 2-hidroxi-3-naftoil-hidrazida
[5]T: compuesto de tiadiazol; 2,5-dimercapto-1,3,4-tiadiazol

Tal como puede observarse a partir de la tabla 6, las composiciones de caucho de la presente invención, en las que se utilizaron negros de carbón que tenían la característica X y aditivos específicos, mostraron una propiedad de baja pérdida por histéresis excelente y al mismo tiempo tenían altos niveles de resistencia a derrapar en mojado. Además, tal como está claro a partir de la tabla 7, para los neumáticos que utilizan estas composiciones de caucho, las prestaciones de baja resistencia a la rodadura mejoraron en gran medida, y las prestaciones de resistencia a derrapar en mojado eran también extraordinarias.

Tal como puede observarse a partir de los ejemplos comparativos 8 hasta 18, las composiciones de caucho que utilizan negros de carbono que se encuentran fuera del alcance de la invención reivindicada (ejemplos comparativos 8 hasta 12, 14 hasta 18) eran inferiores con respecto tanto a la propiedad de baja pérdida por histéresis como a la

resistencia a derrapar en mojado sin tener en cuenta los aditivos específicos que se utilizaron en las mismas. De manera similar, los neumáticos que utilizan estas composiciones de caucho no pudieron mostrar tanto las prestaciones de baja resistencia a la rodadura como las prestaciones de resistencia a derrapar en mojado simultáneamente.

Además, en un caso en el que se utilizó un negro de carbón que se encontraba dentro del alcance de la invención reivindicada pero no se utilizaron los aditivos (ejemplo comparativo 13), la composición de caucho y el neumático obtenidos no pudieron mostrar los efectos de la presente invención.

REIVINDICACIONES

1. Composición de caucho que comprende:

un componente de caucho constituido por al menos un caucho sintético conjugado a base de dieno con extremos modificados, combinado opcionalmente con un caucho natural, un caucho obtenido mediante la polimerización de un monómero de dieno conjugado o un caucho obtenido mediante la copolimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero de hidrocarburo aromático de vinilo; y

un negro de carbón en una cantidad comprendida entre 30 y 120 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho, estando **caracterizada** dicha composición de caucho porque:

el negro de carbón presenta ambas de las características representadas mediante la siguiente ecuación (I) y ecuación (II):

Ecuación (I)

$$(\text{concentración de grupos funcionales } >C=O)/N_2SA \geq 4{,}0 \times 10^{-4}$$

Ecuación (II)

$$(\text{concentración de grupos funcionales } >C=O) \geq (\text{concentración de grupos funcionales } -OH)^2 - 0{,}1 \times (\text{concentración de grupos funcionales } -OH) + 0{,}03$$

en las que (concentración de grupos funcionales >C=O) expresa la concentración (meq/g) de grupos funcionales que reaccionan con hidroxilamina y producen oxima; N_2SA expresa el área superficial específica de adsorción de nitrógeno (m^2/g) que se encuentra dentro del intervalo comprendido entre 80 y 179 m^2/g; y (concentración de grupos funcionales -OH) expresa la concentración (meq/g) de grupos funcionales que participan en una reacción de acetilación con anhídrido acético; en la que los procedimientos de medición de la concentración de grupos funcionales >C=O, de grupos funcionales -OH y de N_2SA son como se definen en la memoria; y

en la que el caucho sintético a base de dieno conjugado con extremos modificados contiene un grupo funcional seleccionado de entre los grupos que contienen estaño y grupos que contienen nitrógeno.

2. Composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el caucho sintético conjugado a base de dieno es por lo menos uno de entre caucho de polibutadieno y caucho de estireno-butadieno.

3. Composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el negro de carbón se obtiene oxidando, mediante un agente oxidante, por lo menos uno de entre negro de horno y negro de carbón de tipo canal.

4. Composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el negro de carbón se obtiene oxidando, mediante un agente oxidante, por lo menos uno de entre negro de horno y negro de carbón de tipo canal, y sometiendo a continuación el negro de carbón oxidado a calentamiento a temperaturas comprendidas entre 100 y 900ºC.

5. Composición de caucho que comprende:

un componente de caucho constituido por al menos un caucho sintético conjugado a base de dieno obtenido modificando el extremo de un caucho obtenido mediante la polimerización de un monómero de dieno conjugado o un caucho obtenido mediante la copolimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero de hidrocarburo aromático de vinilo con un grupo funcional seleccionado de entre los grupos que contienen estaño y los grupos que contienen nitrógeno; y combinado opcionalmente con un caucho natural, un caucho obtenido mediante la polimerización de un monómero de dieno conjugado o un caucho obtenido mediante la copolimerización de un monómero de dieno conjugado y un monómero de hidrocarburo aromático de vinilo;

comprendiendo asimismo la composición de caucho:

de 30 a 120 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho de un negro de carbón que presenta la característica representada por la siguiente ecuación (I); y

de 0,05 a 5,0 partes en peso, por 100 partes en peso del componente de caucho, de por lo menos uno de entre:

un agente de acoplamiento de silano seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos representados por la siguientes fórmulas generales (III) y (IV),

un compuesto de hidrazida seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos representados por las siguientes fórmulas generales (V), (VI) y (VII), y

un compuesto de tiadiazol seleccionado de entre el grupo constituido por compuestos representados por la siguiente fórmula general (VIII);

Ecuación (I)

$$(\text{concentración de grupos funcionales } >C=O)/N_2SA \geq 4{,}0 \times 10^{-4}$$

en la que (concentración de grupos funcionales >C=O) expresa la concentración (meq/g) de grupos funcionales que reaccionan con hidroxilamina y producen oxima; y N_2SA expresa el área superficial especificada de absorción de nitrógeno (m^2/g) que se encuentra dentro del intervalo comprendido entre 80 a 179 m^2/g; en la que los procedimientos de medición de la concentración de grupos funcionales >C=O y N_2SA son tal como se definen en la memoria;

Fórmula general (III)

$$Y^1{}_aY^2{}_b - Si - C_nH_{2n}S_mC_nH_{2n}Si - Y^1{}_aY^2{}_b \text{ o}$$

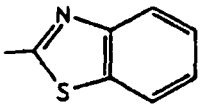
$$Y^1{}_aY^2{}_b - Si - C_nH_{2n} - X^1$$

en la que X^1 representa un grupo nitroso, un grupo mercapto, un grupo amino, un grupo epoxi, un grupo vinilo, un átomo de cloro, o un grupo imida; Y^1 representa un grupo alcoxilo que presenta entre 1 y 4 átomos de carbono o un átomo de cloro; Y^2 representa un grupo alquilo que presenta entre 1 y 4 átomos de carbono; a es un número entero comprendido entre 1 y 3, b es un número entero comprendido entre 0 y 2, y a + b = 3, y n y m son respectivamente números enteros comprendidos entre 1 y 6;

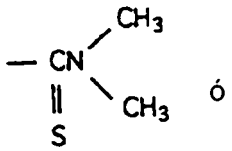
Fórmula general (IV)

$$Y^1{}_aY^2{}_b - Si - C_nH_{2n} - X^2$$

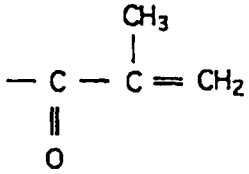
en la que X^2 está representado por la siguiente fórmula:



ó

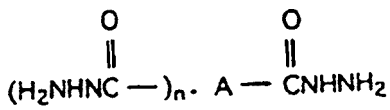


ó

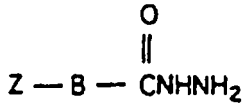


en la que Y^1 representa un grupo alcoxilo que presenta entre 1 y 4 átomos de carbono o un átomo de cloro; Y^2 representa un grupo alquilo que presenta entre 1 y 4 átomos de carbono; a es un número entero comprendido entre 1 y 3, b es un número entero comprendido entre 0 y 2, y a + b = 3; y n y m son respectivamente números enteros comprendidos entre 1 y 6;

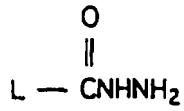
Fórmula general (V)



Fórmula general (VI)

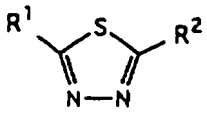


Fórmula general (VII)



en las que A representa un anillo aromático, un anillo de hidantoína saturado o insaturado, o un grupo alquilo lineal saturado o insaturado que presenta entre 1 y 18 átomos de carbono, n es 0 ó 1, B representa un anillo aromático; Z representa un grupo hidroxilo o un grupo amino; y L representa un grupo piridilo o un grupo hidrazino;

Fórmula general (VIII)



en la que R^1 representa un grupo mercapto; y R^2 representa un grupo mercapto, un grupo amino o un grupo trifluorometilo.

6. Composición de caucho según la reivindicación 5, en la que el caucho sintético conjugado a base de dieno es por lo menos uno de entre caucho de polibutadieno y caucho de estireno-butadieno.

7. Composición de caucho según la reivindicación 5, en la que el negro de carbón se obtiene oxidando, mediante un agente oxidante, por lo menos uno de entre negro de horno y negro de carbón de tipo canal.

8. Composición de caucho según la reivindicación 5, en la que el negro de carbón se obtiene oxidando, mediante un agente oxidante, por lo menos uno de entre negro de horno y negro de carbón de tipo canal, y sometiendo a continuación el negro de carbón oxidado a calentamiento a temperaturas comprendidas entre 100 y 900ºC.

9. Composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en la que se obtiene un caucho que contiene un grupo funcional haciendo reaccionar un compuesto que contiene estaño o un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de entre compuestos de isocianato, compuestos aromáticos sustituidos con dialquilamino, y compuestos heteroaromáticos que contienen nitrógeno y en la que la cantidad de estos compuestos es de 1 a 10 equivalentes molares por 1 equivalente molar de los átomos de litio en el extremo activo del caucho con el extremo activo de un caucho sintético conjugado a base de dieno mediante la polimerización de un monómero con un compuesto iniciador de litio orgánico.

10. Composición según la reivindicación 9, en la que el compuesto que contiene estaño se selecciona de entre el grupo constituido por compuestos de haluro de estaño y compuestos de carboxilato de estaño de las siguientes fórmulas generales:

$$SnR^1pX_{4-p} \quad o \quad R^1pSn - (OCO - R^2)_{4-p}$$

en las que R1 y R^2 con cada uno un grupo sustituyente seleccionado de entre el grupo constituido por un grupo alquilo, un grupo alquenilo, un grupo cicloalquilo y un grupo arilo, y R^1 y R^2 pueden ser iguales o diferentes, X es un átomo de halógeno, p es un número entero comprendido entre 0 y 3; y p + q = 4; en la que la cantidad de compuesto que contiene estaño es de 0,4 a 1,5 equivalentes molares basado en el átomo de halógeno por 1 equivalente molar del litio en el extremo si se utiliza un haluro de estaño y en la que la cantidad de compuesto que contiene estaño es de 0,2 a 3,0 equivalentes molares de grupos carboxilos por 1 equivalente molar del litio si se utiliza un compuesto de carboxilato de estaño.

11. Composición de caucho según la reivindicación 10, en la que el compuesto de haluro de estaño se selecciona de entre el grupo constituido por tetracloruro de estaño, tetrabromuro de estaño, tricloruro de metilestaño, tricloruro de butilestaño, tricloruro de octilestaño, tricloruro de fenilestaño, tribromuro de fenilestaño, tricloruro de tolilestaño, dicloruro de dimetilestaño, dibromuro de dimetilestaño, dicloruro de dietilestaño, dicloruro de dibutilestaño, dicloruro de dioctilestaño, dicloruro de difenilestaño, dicloruro de dialilestaño, dicloruro de dibutenilestaño y cloruro de tributilestaño.

12. Composición de caucho según la reivindicación 10, en la que el compuesto de carboxilato de estaño se selecciona de entre el grupo constituido por triestearato de metilestaño, triestearato de etilestaño, trioctanoato de butilestaño, triestearato de butilestaño, triestearato de octilestaño, trilaurato de butilestaño, dioctanoato de dibutilestaño, diestearato de dibutilestaño, dilaurato de dibutilestaño, diestearato de dimetilestaño, dilaurato de dietilestaño, diestearato de dioctilestaño, laurato de trimetilestaño, estearato de trimetilestaño, octanoato de tributilestaño, estearato de tributilestaño, laurato de tributilestaño, estearato de trioctilestaño, estearato de fenilestaño, octanoato de fenilestaño,

laurato de fenilestaño, diestearato de difenilestaño, dioctanoato de difenilestaño, dilaurato de difenilestaño, estearato de trifenilestaño, octanoato de trifenilestaño, laurato de trifenilestaño, triestearato de ciclohexilestaño, diestearato de diciclohexilestaño, estearato de triciclohexilestaño, acetato de tributilestaño, acetato de dibutilestaño, y triacetato de butilestaño.

13. Composición de caucho según la reivindicación 12, en la que el compuesto de isocianato se selecciona de entre el grupo constituido por 2,4-diisocianato de tolileno, 2,6-diisocianato de tolileno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de naftaleno, diisocianato de tolidina, triisocianato de trifenilmetano, diisocianato de p-fenileno, tris (isocianatofenil)tiofosfato, isocianato de xilileno, 1,2,4-triisocianato de benceno, 1,2,5,7-tetraisocianato de naftaleno, 1,3,7-triisocianato de naftaleno, isocianato de fenilo, diisocianato de hexametileno y diisocianato de metilciclohexano.

14. Composición de caucho según la reivindicación 12, en la que el compuesto aromático sustituido con dialquilamino se selecciona de entre el grupo constituido por N,N'-dimetilaminobenzofenona, N,N'-dietilaminobenzofenona, N-dimetilaminobenzaldehído, N-dietilaminobenzaldehído, cloruro de N-dimetilaminobenzoílo, metiléster del ácido N-dimetilaminobenzoico, p-dietilaminoestireno, p-dimetilaminoestireno, p-dimetilamino-α-metilestireno y 1-(N-dimetilamino)-4-clorobenceno.

15. Composición de caucho según la reivindicación 12, en la que el compuesto heteroaromático que contiene nitrógeno se selecciona de entre el grupo constituido por 4-vinilpiridina, 2-vinilpiridina, bis(2-piridil)cetona y bis(4-piridil)cetona.

16. Neumático que presenta una parte de banda de rodamiento, unas partes laterales y unas partes de talón, y se utiliza en la parte de la banda de rodamiento una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15.