

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 385 569**

51 Int. Cl.:
C08J 3/22 (2006.01) **C08L 51/04** (2006.01)
C08J 3/215 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 19/00 (2006.01)
C08F 253/00 (2006.01)
C08K 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **05806687 .9**
- 96 Fecha de presentación: **18.11.2005**
- 97 Número de publicación de la solicitud: **1834980**
- 97 Fecha de publicación de la solicitud: **19.09.2007**

54 Título: **Mezcla madre de caucho natural modificado y método para producir la misma así como composición de caucho y neumático**

30 Prioridad:
19.11.2004 JP 2004335706
19.11.2004 JP 2004335735

73 Titular/es:
BRIDGESTONE CORPORATION
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
26.07.2012

72 Inventor/es:
KONDOU, Hajime

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
26.07.2012

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 385 569 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

Mezcla madre de caucho natural modificado y método para producir la misma así como composición de caucho y neumático

5 Esta invención se refiere a una mezcla madre de caucho natural modificado y un método para producir la misma así como una composición de caucho y un neumático usando la mezcla madre de caucho natural modificado y más en particular a una mezcla madre de caucho natural modificado que comprende un caucho natural modificado y una carga y es capaz de mejorar mucho un factor de pérdida bajo, una resistencia al desgaste y una resistencia a la fractura de una composición de caucho.

Antecedentes de la técnica

10 Recientemente, está muy demandado reducir un consumo de combustible de un automóvil y, por lo tanto, se requiere un neumático con baja resistencia a la rodadura. Con este fin, se requiere una composición de caucho con una tan δ baja (de ahora en adelante referida como un factor de pérdida bajo) y que sea excelente en acumulación de calor baja como composición de caucho usada en una banda de rodadura o similar del neumático. También, se requiere que la composición de caucho para la banda de rodadura sea excelente en una resistencia al desgaste y características de fractura además del factor de pérdida bajo.

15 Para mejorar el factor de pérdida bajo, la resistencia al desgaste y las características de fractura de la composición de caucho formada por mezcla de negro de carbón en un componente de caucho, es eficaz mejorar una afinidad entre el negro de carbón y el componente de caucho en la composición de caucho. Por ejemplo, para mejorar el efecto reforzante con negro de carbón por mejora de la afinidad entre el negro de carbón y el componente de caucho en la composición de caucho, se ha desarrollado un caucho sintético en el que se mejora la afinidad para el negro de carbón mediante una modificación terminal, un caucho sintético en el que se mejora la afinidad para negro de carbón por copolimerización con un monómero que contiene grupo funcional, etc.

20 También, se puede disminuir la tan δ de la composición de caucho para reducir la acumulación de calor por mezcla de una carga inorgánica tal como sílice o similar en el componente de caucho. Sin embargo, como la carga inorgánica presenta en general baja afinidad por el componente de caucho, no se puede obtener la propiedad de refuerzo suficiente y, por lo tanto, empeoran la resistencia al desgaste y las características de fractura de la composición de caucho. Todo el contrario, para mejorar el efecto reforzante con la carga inorgánica por mejora de la afinidad entre la carga inorgánica y el componente de caucho en la composición de caucho, se ha desarrollado un caucho sintético en el que se mejora la afinidad por la carga inorgánica por una modificación terminal, un caucho sintético en el que la afinidad por la carga inorgánica se mejora por copolimerización con un monómero que contiene grupo funcional, etc.

25 Por otra parte, se usa de manera voluminosa un caucho natural al tiempo que se utilizan sus excelentes características físicas, pero no hay ninguna técnica en la que la afinidad por el negro de carbón o la carga inorgánica se mejore por modificación del propio caucho natural para mejorar mucho el efecto reforzante con la carga.

30 Por ejemplo, se ha propuesto una técnica para epoxidizar el caucho natural. En esta técnica, sin embargo, la afinidad entre el caucho natural y la carga no se puede mejorar lo suficiente, así que no se puede mejorar lo suficiente el efecto reforzante con la carga. También, se conoce una técnica en la que se realiza una polimerización por injerto por adición de un monómero a base de vinilo a un látex de caucho natural (véanse las patentes japonesas JP-A-H05-287121, JP-A-H06-329702, JP-A-H09-25468, JP-A-2000-319339, JP-A-2002-138266 y JP-A-2002-348559). El caucho natural injertado obtenido por esta técnica se pone en uso práctico como adhesivo o similar. En el caucho natural injertado, sin embargo, se injerta una gran cantidad del compuesto vinílico como monómero (20-50% en masa) cambiando las características del propio caucho natural, de manera que cuando se mezcla con una carga, la viscosidad aumenta en gran medida y empeora la procesabilidad. Por otra parte, como se introduce la gran cantidad del compuesto vinílico en la cadena molecular del caucho natural, se perjudican las excelentes características físicas inherentes a caucho natural (viscoelasticidad, curva tensión-deformación en un ensayo de tracción y similar).

35 Por otra parte, se conoce como una técnica para mejorar una dispersibilidad de una carga en caucho natural, un método para producir una mezcla madre de caucho natural por mezcla de un látex de caucho natural con una disolución en suspensión acuosa formada por dispersión previa de la carga en agua. Sin embargo, una composición de caucho usando la mezcla madre de caucho natural no es suficiente en la propiedad reforzante, de manera que aún queda mejorar la resistencia al desgaste y las características de fractura.

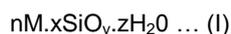
Descripción de la invención

40 Es, por lo tanto, un objeto de la invención resolver los problemas ya mencionados de las técnicas convencionales y proporcionar una mezcla madre de caucho capaz de mejorar mucho el factor de pérdida bajo, la resistencia al desgaste y las características de fractura de una composición de caucho y un método para producir la mezcla madre de caucho. También, es otro objeto de la invención proporcionar una composición de caucho usando tal mezcla madre y tener alta afinidad entre un componente de caucho y una carga y la propiedad reforzante y excelente en el

factor de pérdida bajo, resistencia al desgaste y características de fractura así como un neumático usando la composición de caucho.

5 El autor ha realizado diversos estudios para conseguir los objetos anteriores y descubrió que el factor de pérdida bajo, la resistencia al desgaste y las características de fractura de la composición de caucho pueden mejorar mucho usando una mezcla madre de caucho natural modificado obtenida mediante una etapa de mezcla de un látex de caucho natural modificado especificado y una disolución en suspensión acuosa de una carga y como resultado se ha realizado la invención.

10 Es decir, el método para producir la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención se caracteriza por que comprende la etapa de mezcla de un látex de caucho natural modificado, que se forma por adición de un monómero que contiene grupo polar a un látex de caucho natural para polimerizar por injerto el monómero que contiene grupo polar sobre una molécula de caucho natural en el látex de caucho natural, con una disolución en suspensión acuosa formada dispersando previamente al menos una carga seleccionada del grupo que consiste en negro de carbón, sílice y un compuesto inorgánico representado por la siguiente fórmula general (I):



15 [en la que M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un metal de: aluminio, magnesio, titanio, calcio o zirconio, óxidos e hidróxidos de estos metales, sus hidratos y carbonatos de estos metales, n es un número entero de 1-5, x es un número entero de 0-10, y es un número entero de 2-5 y z es un número entero de 0-10] en agua.

en el que una cantidad de injerto del monómero que contiene grupo polar es 0,01-5,0% en masa basado en un componente de caucho en el látex de caucho natural.

20 En una realización preferible del método para producir la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención, la carga en la disolución en suspensión acuosa tiene un tamaño de partícula medio en volumen (vm) de no más de 25 µm y un tamaño de partícula del 90% del volumen (D90) de no más de 30 µm y una absorción 24M4DBP de la carga seca y recuperada de la disolución en suspensión acuosa se mantiene a 93% o más de la absorción 24M4DBP antes de que se disperse en el agua.

25 En otra realización preferible del método para producir la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención, la carga es negro de carbón y el grupo polar del monómero que contiene grupo polar es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfínico, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico
30 que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno y grupo que contiene estaño.

En la otra realización preferible del método para producir la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención, la carga es al menos una seleccionada del grupo que consiste en sílice y el compuesto inorgánico representado por la fórmula general (I) y el grupo polar del monómero que contiene grupo polar es al menos uno
35 seleccionado del grupo que consiste en: grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfínico, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno y grupo alcoxisililo.

40 En otra realización preferible del método para producir la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención, el látex de caucho natural modificado y/o la disolución en suspensión acuosa contiene además un tensioactivo.

En el método para producir la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención, como sílice son preferibles: sílice precipitada, sílice de combustión y sílice coloidal, mientras que como compuestos inorgánicos representados por la fórmula general (I) son preferibles: alúmina (Al₂O₃), alúmina monohidratada (Al₂O₃·H₂O), hidróxido de aluminio [Al(OH)₃], carbonato de aluminio [Al₂(CO₃)₃], hidróxido de magnesio [Mg(OH)₂],
45 óxido de magnesio (MgO), carbonato de magnesio (MgCO₃), talco (3MgO·4SiO₂·H₂O), atapulgita (5MgO·8SiO₂·9H₂O), blanco de titanio (TiO₂), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [Ca(OH)₂], óxido de aluminio y magnesio (MgO·Al₂O₃), arcilla (Al₂O₃·2SiO₂), caolín (Al₂O₃·2SiO₂·2H₂O), pirofilita (Al₂O₃·4SiO₂·H₂O), bentonita (Al₂O₃·4SiO₂·2H₂O), silicato de aluminio (Al₂SiO₅·Al₄·3SiO₄·5H₂O), silicato de magnesio (Mg₂SiO₄, MgSiO₃), silicato de calcio (Ca₂SiO₄), silicato de aluminio y calcio (Al₂O₃·CaO·2SiO₂), silicato de magnesio y calcio (CaMgSiO₄), carbonato de calcio (CaCO₃), óxido de zirconio (ZrO₂), hidróxido de zirconio [Zr(OH)₂·nH₂O],
50 carbonato de zirconio [Zr(CO₃)₂] y aluminosilicato cristalino. Por otra parte, M en la fórmula general (I) es preferible que sea al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: metal aluminio, óxido e hidróxido de aluminio, sus hidratos y carbonato de aluminio.

55 El método para producir la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención es preferible que comprenda además las etapas de coagulación de la mezcla del látex de caucho natural modificado y la disolución en suspensión acuosa y secado de la masa coagulada resultante al tiempo que se aplica una fuerza de cizalla mecánica. En este momento, el secado se realiza preferiblemente con una máquina de molienda continua y la

máquina de molienda continua es preferiblemente una extrusora de molienda biaxial.

También, la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención se caracteriza por la producción por el método ya descrito y la composición de caucho según la invención se caracteriza por el uso de la mezcla madre de caucho natural modificado y el neumático según la invención se caracteriza por el uso de la composición de caucho en cualquier miembro de neumático.

Según la invención, se puede proporcionar una mezcla madre de caucho natural modificado con una dispersibilidad mejorada de una carga en un caucho natural modificado por mezcla de un látex de caucho natural modificado especificado y una disolución en suspensión acuosa de la carga. Por otra parte, se puede proporcionar una composición de caucho con factor de pérdida bajo, resistencia al desgarro y características de fractura, mejorados, por el uso de la mezcla madre de caucho natural modificado y un neumático usando la composición de caucho.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

La invención se describirá con detalle a continuación. El método para producir la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención comprende la etapa de mezcla del látex de caucho natural modificado, que se forma por adición del monómero que contiene grupo polar al látex de caucho natural para polimerizar por injerto el monómero que contiene grupo polar sobre la molécula de caucho natural en el látex de caucho natural, con la disolución en suspensión acuosa formada dispersando previamente al menos una carga seleccionada del grupo que consiste en: negro de carbón, sílice y un compuesto inorgánico representado por la fórmula general (I) en agua. También, la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención se caracteriza por la producción por este método.

En la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención, como la carga se hace en una mezcla madre con un componente de caucho (es decir, un caucho natural modificado en el látex de caucho natural modificado), la dispersibilidad de la carga en el componente de caucho se mejora. También, como el grupo polar del monómero que contiene grupo polar es excelente en la afinidad por la carga, el caucho natural modificado en el látex de caucho natural modificado tiene alta afinidad por la carga cuando se compara con el caucho natural no modificado. Además, en la mezcla madre de caucho natural modificado de la invención, la dispersibilidad de la carga en el componente de caucho se mejora mucho por un efecto sinérgico del efecto de formación de la mezcla madre a partir del componente de caucho y la carga y el efecto usando el látex de caucho natural modificado. En la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención, por lo tanto, el efecto reforzante de la carga está suficientemente desarrollado para hacer significativamente excelente la resistencia al desgaste y la resistencia a la fractura y mejora mucho la acumulación de calor baja (factor de pérdida bajo). Por lo tanto, la resistencia al desgaste, resistencia a la fractura y factor de pérdida bajo de la composición de caucho pueden mejorar mucho por el uso de la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención y además la resistencia a la fractura y la resistencia al desgaste pueden mejorar significativamente al tiempo que disminuir mucho la resistencia a la rodadura por el uso de la composición de caucho en un neumático, en particular una banda de rodadura del neumático.

El látex de caucho natural usado en el látex de caucho natural modificado no está limitado en particular y puede incluir, por ejemplo, un látex de campo, un látex tratado con amoníaco, un látex concentrado de manera centrífuga, un látex desproteínizado tratado con un tensioactivo o una enzima y una combinación de los mismos.

El monómero que contiene grupo polar añadido al látex de caucho natural presenta al menos un grupo polar en su molécula y no está limitado en particular mientras puede polimerizarse por injerto con la molécula de caucho natural. Es preferible que el monómero que contiene grupo polar tenga un doble enlace carbono-carbono en su molécula para la polimerización por injerto con la molécula de caucho natural y es preferiblemente un monómero a base de vinilo que contiene grupo polar. Como un ejemplo concreto del grupo polar se mencionan preferiblemente: grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno, grupo que contiene estaño, grupo alcoxisililo, etc. Por lo tanto, cuando la carga es negro de carbón, el grupo polar es preferible que sea: grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno y grupo que contiene estaño. También, cuando la carga es sílice o el compuesto inorgánico representado por la fórmula general (I), el grupo polar es preferible que sea: grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno y grupo alcoxisililo. Estos monómeros que contienen grupo polar se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

Como monómero que contiene grupo amino se mencionan monómeros polimerizables que contienen en su molécula al menos un grupo amino seleccionado de grupos amino primario, secundario y terciario. Entre los monómeros polimerizables que tienen el grupo amino, es particularmente preferible un monómero que contiene grupo amino

terciario tal como (met)acrilato de dialquilaminoalquilo o similar. Estos monómeros que contienen grupo amino se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

Como monómero que contiene grupo amino primario se mencionan: acrilamida, metacrilamida, 4-vinilanilina, (meta)acrilato de aminometilo, (meta)acrilato de aminoetilo, (meta)acrilato de aminopropilo, (meta)acrilato de aminobutilo, etc.

5
10
15
Como monómero que contiene grupo amino secundario se mencionan: (1) anilinoestirenos tales como anilinoestireno, β -fenil-p-anilinoestireno, β -ciano-p-anilinoestireno, β -ciano- β -metil-p-anilinoestireno, β -cloro-p-anilinoestireno, β -carboxi-p-anilinoestireno, β -metoxicarbonil-p-anilinoestireno, β -(2-hidroxietoxi)carbonil-p-anilinoestireno, β -formil-p-anilinoestireno, β -formil- β -metil-p-anilinoestireno, α -carboxi- β -carboxi- β -fenil-p-anilinoestireno y similares, (2) anilinofenilbutadienos tales como 1-anilinofenil-1,3-butadieno, 1-anilinofenil-3-metil-1,3-butadieno, 1-anilinofenil-3-cloro-1,3-butadieno, 3-anilinofenil-2-metil-1,3-butadieno, 1-anilinofenil-2-cloro-1,3-butadieno, 2-anilinofenil-1,3-butadieno, 2-anilinofenil-3-metil-1,3-butadieno, 2-anilinofenil-3-cloro-1,3-butadieno y similares y (3) (meta)acrilamidas N-monosustituidas tales como N-metil(meta)acrilamida, N-etil(meta)acrilamida, N-metilolacrilamida, N-(4-anilinofenil)metacrilamida y similares.

Como monómero que contiene grupo amino terciario se mencionan: (meta)acrilato de aminoalquilo N,N-disustituido, (meta)acrilamida de aminoalquilo N,N-disustituida, etc.

20
25
Como (meta)acrilato de aminoalquilo N,N-disustituido se mencionan: ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico tales como: (meta)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (meta)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (meta)acrilato de N,N-dimetilaminobutilo, (meta)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, (meta)acrilato de N,N-dietilaminobutilo, (meta)acrilato de N-metil-N-etilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dipropilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dibutilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dibutilaminopropilo, (meta)acrilato de N,N-dibutilaminobutilo, (meta)acrilato de N,N-dihexilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dioctilaminoetilo, acrilolmorfolina, etc. Entre ellos, son preferibles en particular: (meta)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dipropilaminoetilo, (meta)acrilato de N,N-dioctilaminoetilo, (meta)acrilato de N-metil-N-etilaminoetilo y similares.

30
35
También, como aminoalquil(meta)acrilamida N,N-disustituida se mencionan compuestos de acrilamida y compuesto de metacrilamida tales como: N,N-dimetilaminometil(meta)acrilamida, N,N-dimetilaminoetil(meta)acrilamida, N,N-dimetilaminopropil(meta)acrilamida, N,N-dimetilaminobutil(meta)acrilamida, N,N-dietilaminoetil(meta)acrilamida, N,N-dietilaminopropil(meta)acrilamida, N,N-dietilaminobutil(meta)acrilamida, N-metil-N-etilaminoetil(meta)acrilamida, N,N-dipropilaminoetil(meta)acrilamida, N,N-dibutilaminoetil(meta)acrilamida, N,N-dibutilaminopropil(meta)acrilamida, N,N-dibutilaminobutil(meta)acrilamida, N,N-dihexilaminoetil(meta)acrilamida, N,N-dihexilaminopropil(meta)acrilamida, N,N-dioctilaminopropil(meta)acrilamida, etc. Entre ellos, se prefieren en particular: N,N-dimetilaminopropil(meta)acrilamida, N,N-dietilaminopropil(meta)acrilamida, N,N-dioctilaminopropil(meta)acrilamida y similares.

Como monómero que contiene grupo nitrilo se mencionan: (meta)acrilonitrilo, cianuro de vinilideno, etc. Estos monómeros que contienen grupo nitrilo se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

40
45
50
55
Como monómero que contiene grupo hidroxilo se mencionan monómeros polimerizables que tienen en una molécula al menos un grupo hidroxilo seleccionado de grupos hidroxilo primario, secundario y terciario. Como tal monómero se mencionan monómeros a base de ácido carboxílico insaturado que contienen grupo hidroxilo, monómeros a base de vinil éter que contienen grupo hidroxilo, monómeros a base de vinil cetona que contienen grupo hidroxilo y similares. Como monómero que contiene grupo hidroxilo se mencionan concretamente (meta)acrilatos de hidroxialquilo tales como: (meta)acrilato de 2-hidroxietilo, (meta)acrilato de 2-hidroxipropilo, (meta)acrilato de 3-hidroxipropilo, (meta)acrilato de 2-hidroxibutilo, (meta)acrilato de 3-hidroxibutilo, (meta)acrilato de 4-hidroxibutilo y similares; mono(meta)acrilatos de polialquilenglicol (el número de unidades de alquilenglicol es, por ejemplo, 2-23) tales como polietilenglicol, polipropilenglicol y similares; amidas insaturadas que contienen grupo hidroxilo tales como N-hidroximetil(meta)acrilamida, N-(2-hidroxietil)(meta)acrilamida, N,N-bis(2-hidroximetil)(meta)acrilamida y similares; compuestos vinilaromáticos que contienen grupo hidroxilo tales como o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, o-hidroxí- α -metilestireno, m-hidroxí- α -metilestireno, p-hidroxí- α -metilestireno, alcohol p-vinilbencílico y similares. Entre ellos, son preferibles los monómeros a base de ácido carboxílico insaturado que contienen grupo hidroxilo, (meta)acrilatos de hidroxialquilo y compuestos vinilaromáticos que contienen grupo hidroxilo y son preferibles en particular los monómeros a base de ácido carboxílico insaturado que contienen grupo hidroxilo. Como monómero ácido de base carboxílica insaturado que contiene grupo hidroxilo se mencionan los derivados tales como: ésteres, amidas, anhídridos y similares de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y similares. Entre ellos, son preferibles en particular ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y similares. Estos monómeros que contienen grupo hidroxilo se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

Como monómero que contiene grupo carboxilo se mencionan ácidos carboxílicos insaturados tales como: ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido tetracónico, ácido cinámico y similares; ésteres

que contienen grupo carboxilo libre tales como monoésteres de un ácido carboxílico polivalente no polimerizable tal como: ácido ftálico, ácido succínico, ácido adípico o similares y un compuesto insaturado que contiene grupo hidroxilo tal como: alcohol (meta)alílico, (meta)acrilato de 2-hidroxietilo o similares y sales de los mismos. Entre ellos, los ácidos carboxílicos insaturados son preferibles en particular. Estos monómeros que contienen grupo carboxilo se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

Como monómero que contiene grupo epoxi se mencionan: (meta)alil glicidil éter, (meta)acrilato de glicidilo, (meta)acrilato de 3,4-oxiciclohexilo, etc. Estos monómeros que contienen grupo epoxi se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

Como anillo heterocíclico que contiene nitrógeno en el monómero que contiene el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno se mencionan: pirrol, histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina, melamina, etc. Por lo tanto, el anillo heterocíclico que contiene nitrógeno puede incluir otro heteroátomo en su anillo. Un grupo piridilo que contiene monómero como grupo heterocíclico que contiene nitrógeno incluye compuestos vinílicos que contienen grupo piridilo tales como: 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, etc. Entre ellos, son preferibles en particular 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y similares. Estos monómeros que contienen grupo heterocíclico que contiene nitrógeno se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

Como monómero con el grupo que contiene estaño se mencionan monómeros que contienen estaño tales como alil-tri-n-butilestaño, alil-trimetilestaño, alil-trifenilestaño, alil-tri-n-octilestaño, (meta)acriloxi-n-butilestaño, (meta)acriloxitrimetilestaño, (meta)acriloxitrifenelestaño, (meta)acriloxi-n-octilestaño, vinil-trimetilestaño, vinil-trifenilestaño, vinil-tri-n-octilestaño, etc. Estos monómeros que contienen estaño se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

Como monómero que contiene grupo alcoxisililo se mencionan: (meta)acriloximetiltrimetoxisilano, (meta)acriloximetil-metildimetoxisilano, (meta)acriloximetil-dimetilmetoxisilano, (meta)acriloximetiltrietoxisilano, (meta)acriloximetil-metildietoxisilano, (meta)acriloximetil-dimetiletioxisilano, (meta)acriloximetiltripropoxisilano, (meta)acriloximetil-metildipropoxisilano, (meta)acriloximetil-dimetilpropoxisilano, γ -(meta)acriloxipropiltrimetoxisilano, γ -(meta)acriloxipropilmetildimetoxisilano, γ -(meta)acriloxipropildimetilmetoxisilano, γ -(meta)acriloxipropiltrietoxisilano, γ -(meta)acriloxipropilmetildietoxisilano, γ -(meta)acriloxipropildimetiletioxisilano, γ -(meta)acriloxipropiltripropoxisilano, γ -(meta)acriloxipropilmetildipropoxisilano, γ -(meta)acriloxipropildimetilpropoxisilano, γ -(meta)acriloxipropilmetildifenoxisilano, γ -(meta)acriloxipropildimetilfenoxisilano, γ -(meta)acriloxipropilmetildibenciloxisilano, γ -(meta)acriloxipropildimetilbenciloxisilano, trimetoxivinilsilano, trietoxivinilsilano, 6-trimetoxisilil-1,2-hexeno, p-trimetoxisililestireno, etc. Estos monómeros que contienen grupo alcoxisililo se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

En la invención, la polimerización por injerto del monómero que contiene grupo polar sobre la molécula de caucho natural se realiza como una polimerización por emulsión. En la polimerización por emulsión, es preferible comúnmente que una disolución formada por adición de agua y si es necesario un agente emulsionante se añada al látex de caucho natural con el monómero que contiene grupo polar y se añade además con un iniciador de la polimerización y se agita a una temperatura dada para polimerizar el monómero que contiene grupo polar. En la adición del monómero que contiene grupo polar al látex de caucho natural, se puede añadir previamente el agente emulsionante al látex de caucho natural o el monómero que contiene grupo polar se puede emulsionar con el agente emulsionante y añadir después al látex de caucho natural. El agente emulsionante utilizable en la emulsificación del látex de caucho natural y/o el monómero que contiene grupo polar no está limitado en particular e incluye tensioactivos no iónicos tales como polioxi-etileno lauril éter y similares.

El iniciador de la polimerización no está limitado en particular y puede incluir diversos iniciadores de la polimerización para la polimerización en emulsión y tampoco está limitado en particular el método de adición del mismo. Como iniciador de la polimerización comúnmente usado se mencionan: peróxido de benzoílo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,2-azobisisobutironitrilo, hidrocloreuro de 2,2-azobis(2-diaminopropano), dihidrocloreuro de 2,2-azobis(2-diaminopropano), 2,2-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, etc. Por lo tanto, es preferible usar un iniciador de la polimerización de tipo rédox para disminuir la temperatura de polimerización. Como agente reductor para combinar con un peróxido en el iniciador de la polimerización de tipo rédox se mencionan, por ejemplo, tetraetilenpentamina, mercaptanos, sulfuro de sodio ácido, un ión de metal reductor, ácido ascórbico, etc. Como una combinación preferible del peróxido y el agente reductor en el iniciador de la polimerización de tipo rédox se menciona una combinación de hidroperóxido de terc-butilo y tetraetilenpentamina, etc.

Para mejorar el factor de pérdida bajo y la resistencia al desgaste de la composición de caucho por el uso de la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención sin empeoramiento de la procesabilidad, es importante introducir uniformemente una pequeña cantidad del monómero que contiene grupo polar en cada una de las moléculas de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad del iniciador de la polimerización añadida está preferiblemente dentro de un intervalo de 1-100% en moles y más preferiblemente 10-100% en moles basado en el monómero que contiene grupo polar.

Los componentes ya mencionados se cargan en un recipiente de reacción y se hacen reaccionar a 30 a 80°C durante 10 minutos a 7 horas para obtener el látex de caucho natural modificado en el que el monómero que contiene grupo polar se copolimeriza por injerto sobre la molécula de caucho natural.

5 En el látex de caucho natural modificado, la cantidad de injerto del monómero que contiene grupo polar está dentro de un intervalo de 0,01-5,0% en masa, preferiblemente 0,02-3,0% en masa y lo más preferiblemente 0,03-2,0% en masa basado en el componente de caucho en el látex de caucho natural. Cuando la cantidad de injerto del monómero que contiene grupo polar es menor que 0,01% en masa, el factor de pérdida bajo y la resistencia al desgaste de la composición de caucho pueden no ser mejorados lo suficiente. Mientras, cuando la cantidad de injerto del monómero que contiene grupo polar excede de 5,0% en masa, las propiedades físicas inherentes al caucho natural tales como viscoelasticidad, características S-S (curva de tensión-deformación en la máquina de ensayo de tracción), etc., cambian en gran medida para reducir las excelentes propiedades físicas inherentes al caucho natural y también la procesabilidad de la composición de caucho puede empeorar en gran medida.

15 La disolución en suspensión acuosa usada en la mezcla madre de caucho natural modificado según la invención se forma dispersando previamente una carga en agua. La producción de la disolución en suspensión acuosa se puede realizar por un método conocido y se puede usar, por ejemplo, una máquina de mezcla tal como un mezclador de alto cizallamiento de tipo rotor-estator, un homogenizador de alta presión, un homogeneizador ultrasónico, un molino coloidal o similares. La disolución en suspensión acuosa se puede preparar, por ejemplo, cargando agua en el molino coloidal, añadiendo lentamente el goteo de la carga con agitación y después circulación con un tensioactivo a una presión constante y una temperatura constante en el homogeneizador. En este caso, la presión está comúnmente dentro de un intervalo de 10-1.000 kPa, preferiblemente 200-800 kPa. También, se puede producir un flujo de suspensión acuosa continuo con una composición homogénea por mezcla de una carga y agua en una relación constante e introducir una mezcla de la misma en un extremo de un conducto alargado con agitación vigorosa con un impulso del agua. Por lo tanto, la concentración de la carga en la disolución en suspensión acuosa está preferiblemente dentro de un intervalo de 0,5-60% en masa y más preferiblemente 1-30% en masa.

25 Como disolución en suspensión acuosa, la carga en la disolución en suspensión acuosa tiene preferiblemente un tamaño de partícula medio en volumen (vm) no mayor que 25 µm y un tamaño de partícula del 90% del volumen (D90) no mayor que 30 µm y más preferiblemente tiene un tamaño de partícula medio en volumen (vm) no mayor que 20 µm y un tamaño de partícula del 90% del volumen (D90) no mayor que 25 µm y también se mantiene una absorción 24M4DBP de la carga seca y recuperada de la disolución en suspensión acuosa preferiblemente a 93% o más y más preferiblemente 96% o más de la absorción 24M4DBP antes de que se disperse en el agua. La absorción 24M4DBP es un valor medido según ISO 6894, mientras el tamaño de partícula medio en volumen y el tamaño de partícula del 90% del volumen son valores medidos usando un analizador de distribución de tamaño de partícula de tipo difracción por láser y asumiendo que un índice de refracción del agua es 1,33 y un índice de refracción de una carga es 1,57. Cuando el tamaño de partícula (el tamaño de partícula medio en volumen y el tamaño de partícula del 90% del volumen) de la carga en la disolución en suspensión acuosa es demasiado grande, la dispersibilidad de la carga en la mezcla de látex de caucho natural modificado y la disolución en suspensión acuosa empeora y puede empeorar la propiedad de refuerzo y la resistencia al desgaste. Mientras, cuando se aplica una fuerza de cizallamiento excesiva a la disolución en suspensión acuosa para hacer el tamaño de partícula pequeño, la estructura de la carga se rompe para causar el empeoramiento de la propiedad de refuerzo, de manera que la absorción 24M4DBP de la carga seca y recuperada de la disolución en suspensión acuosa es preferible que se mantenga a 93% o más de la absorción 24M4DBP antes de que se disperse en el agua.

45 Es preferible que el látex de caucho natural modificado y/o la disolución en suspensión acuosa contenga además un tensioactivo para mejorar la estabilidad del látex de caucho natural modificado. Como tensioactivo se mencionan tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y anfóteros. Entre ellos, son preferibles los tensioactivos aniónicos y no iónicos. La cantidad del tensioactivo añadida está comúnmente dentro de un intervalo de 0,01-2% en masa y preferiblemente 0,02-1% en masa basado en el látex de caucho natural modificado.

El negro de carbón no está limitado en particular e incluye, por ejemplo, negros de carbón de grado GPF, FEF, HAF, ISAF y SAF. Estos negros de carbón se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

50 La carga inorgánica usada en la invención es al menos una seleccionada del grupo que consiste en sílice y los compuestos inorgánicos representados por la fórmula general (I) y M en la fórmula general (I) es preferible que sea al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: metal aluminio, óxido e hidróxido de aluminio, sus hidratos y carbonato de aluminio. Como sílice se mencionan preferiblemente sílice precipitada, sílice de combustión, sílice coloidal, etc. Por otra parte, como compuesto inorgánico de la fórmula (I) se mencionan alúmina (Al₂O₃) tales como γ-alúmina, α-alúmina o similares; alúmina monohidratada (Al₂O₃.H₂O) tal como: boehmita, diáspora o similares; hidróxido de aluminio [Al(OH)₃] tales como gibbsita, bayerita o similares; carbonato de aluminio [Al₂(CO₃)₃], hidróxido de magnesio [Mg(OH)₂], óxido de magnesio (MgO), carbonato de magnesio (MgCO₃), talco (3MgO.4SiO₂.H₂O), atapulgita (5MgO.8SiO₂.9H₂O), blanco de titanio (TiO₂), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [Ca(OH)₂], óxido de aluminio y magnesio (MgO.Al₂O₃), arcilla (Al₂O₃.2SiO₂), caolín (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), pirofilita (Al₂O₃.4SiO₂.H₂O), bentonita (Al₂O₃.4SiO₂.2H₂O), silicato de aluminio (Al₂SiO₅, Al₄.3SiO₄.5H₂O, etc.), silicato de magnesio (Mg₂SiO₄, MgSiO₃, etc.), silicato de calcio (Ca₂SiO₄, etc.), silicato de aluminio y calcio (Al₂O₃.CaO.2SiO₂, etc.), silicato de magnesio y calcio (CaMgSiO₄), carbonato de calcio (CaCO₃), óxido de zirconio

(ZrO₂), hidróxido de zirconio [Zr(OH)₂.nH₂O], carbonato de zirconio [Zr(CO₃)₂] y aluminosilicatos cristalinos que contienen hidrógeno de compensación de carga, metal alcalino o metal alcalino-térreo tales como diversas zeolitas. Estas cargas inorgánicas se pueden usar solas o en una combinación de dos o más.

5 Como método de mezcla del látex de caucho natural modificado y la disolución en suspensión acuosa se menciona, por ejemplo, un método en el que la disolución en suspensión acuosa se carga en un molino mezclador y se añade gota a gota con el látex de caucho natural modificado con agitación y un método en el que el látex de caucho natural modificado se añade gota a gota con la disolución en suspensión acuosa con agitación a la inversa. También, se puede usar un método en el que se mezclan una corriente del látex de caucho natural modificado y una corriente de la suspensión acuosa a un caudal constante con una agitación vigorosa con un impulso de agua. En este caso, el
10 caucho natural modificado en el látex de caucho natural modificado y la carga en la disolución en suspensión acuosa se mezclan de manera que la cantidad de la carga en la disolución en suspensión acuosa sea preferiblemente 5-100 partes en masa, más preferiblemente 10-70 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho (es decir, el caucho natural modificado) en el látex de caucho natural modificado. Cuando la cantidad de la carga mezclada es menor que 5 partes en masa, puede que no se obtenga la suficiente propiedad de refuerzo,
15 mientras que cuando excede de 100 partes en masa, puede empeorar la procesabilidad.

La mezcla madre de caucho natural modificado se forma comúnmente por mezcla del látex de caucho natural modificado con la disolución en suspensión acuosa y coagulándola después y secándola además. La coagulación de la mezcla del látex de caucho natural modificado y la disolución en suspensión acuosa se realiza comúnmente usando un ácido tal como ácido fórmico, ácido sulfúrico o similares o una sal tal como cloruro de sodio o similar como agente de coagulación. Sin embargo, la coagulación puede ser causada por mezcla de la disolución de caucho natural con la disolución en suspensión acuosa sin añadir el agente de coagulación y en este caso no es necesario añadir el agente coagulante.
20

En el secado de la mezcla después de la coagulación se puede usar un secador usual tal como un secador de vacío, un secador de aire, un secador de tambor, un secador de banda o similar, pero es preferible que realice el secado al tiempo que se aplica una fuerza de cizallamiento mecánica para mejora adicional de la dispersibilidad y homogeneidad de la carga. Secando al tiempo que se aplica la fuerza de cizallamiento mecánica se puede obtener una mezcla madre de caucho natural modificado con excelente procesabilidad, propiedad de refuerzo y factor de pérdida bajo. El secado al tiempo que se aplica la fuerza de cizallamiento mecánica se puede realizar mediante una máquina de molienda usual, pero es preferible que se use una máquina de molienda continua de tipo tornillo desde un punto de vista de la productividad industrial y es más preferible usar un extrusor de molienda biaxial de co-rotación o de contra-rotación. Como máquina de molienda continua de tipo tornillo se pueden usar productos comercialmente disponibles, por ejemplo, un extrusor de molienda biaxial fabricado por Kobe Steel, Ltd. etc. Por lo tanto, un contenido en humedad en la mezcla madre natural modificada antes de secado no es preferiblemente menor que 10%. Cuando el contenido en humedad en la mezcla madre antes de secado es menor que 10%, una mejora en la dispersibilidad de la carga puede ser pequeña en la etapa de secado.
25
30
35

A la mezcla madre de caucho natural modificado se le pueden añadir aditivos tales como un vulcanizante, un antioxidante, un colorante, un dispersante y similares, además del látex de caucho natural modificado, la disolución en suspensión acuosa y el tensioactivo.

La composición de caucho según la invención se caracteriza por el uso de la mezcla madre de caucho natural modificado. Como la mezcla madre de caucho natural modificado es excelente en la homogeneidad como se mencionó anteriormente, la composición de caucho según la invención es excelente en la homogeneidad, el factor de pérdida, la resistencia al desgaste y las características de fractura. Por lo tanto, a la composición de caucho de la invención se pueden añadir aditivos usados normalmente en la industria del caucho tales como: un vulcanizante, un acelerador de la vulcanización, un antioxidante, un retardante de la combustión, blanco de cinc, ácido esteárico, un agente de acoplamiento de silano y similares dentro de un ámbito de no perjudicar al objeto de la invención además de la mezcla madre de caucho natural modificado. Como estos aditivos se pueden usar preferiblemente los comercialmente disponibles. La composición de caucho de la invención se puede producir por mezcla de la mezcla madre de caucho natural modificado con los diversos aditivos seleccionados apropiadamente si es necesario y molienda, calentamiento, extrusión, etc.
40
45

Además, el neumático según la invención se caracteriza por el uso de la composición de caucho en cualquier miembro del neumático. En el neumático según la invención, la composición de caucho se usa preferiblemente en un caucho de banda de rodadura y el neumático que usa la composición de caucho en la banda de rodadura presenta alta resistencia a la fractura y resistencia al desgaste, baja resistencia a la rodadura y excelente bajo consumo de combustible. Por lo tanto, como gas que llena el neumático según la invención se puede usar aire normal o aire que tenga una presión parcial de oxígeno regulada pero también gases inertes tales como nitrógeno, argón, helio, etc.
50
55

Ejemplos

Los siguientes ejemplos se dan como ilustración de la invención y no se desea que sean limitaciones de la misma.

<Ejemplo de Producción de mezcla madre de caucho natural modificado>

(Ejemplo de Producción 1 de látex de caucho natural modificado)

Un látex de campo es sometido a una separación centrífuga con un separador de látex [fabricado por Saito Enshin Kogyo Co., Ltd.] a una velocidad en revoluciones de 785 rad/s (7.500 rpm) para obtener un látex concentrado con una concentración de caucho seco de 60%. Se cargan 1.000 g del látex concentrado en un recipiente de reacción
 5 inoxidable provisto de agitador y camisa de regulación de la temperatura y se añade una emulsión formada previamente por adición de 10 ml de agua y 90 mg de un emulsionante [Emulgen 1108, fabricado por Kao Corporation] a 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo junto con 990 ml de agua y después se agita durante 30 minutos a temperatura ambiente al tiempo que se sustituye con nitrógeno. Después se añaden 1,2 g de hidropéroxido de terc-butilo y 1,2 g de tetraetilenpentamina como iniciador de la polimerización para llevar a cabo la
 10 reacción a 40°C durante 30 minutos, según lo cual se obtiene un látex A de caucho natural modificado.

El látex A de caucho natural modificado preparado como se describió anteriormente se coagula por adición de ácido fórmico para ajustar el pH a 4,7. El sólido así obtenido se trata con un golpeador 5 veces, se disgrega mediante un granulador y se seca mediante un secador de aire caliente a 110°C durante 210 minutos para obtener un caucho a natural modificado. Se confirma a partir de una masa del caucho a natural modificado así obtenido, que la
 15 conversión de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo añadido como monómero es 100%. También, se trata la separación de un homopolímero por extracción del caucho a natural modificado con un éter de petróleo y extrayendo además con un disolvente mezclado 2:1 de acetona y metanol, pero no se detecta homopolímero del análisis del extracto, de manera que se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad de injerto del monómero en el caucho a natural modificado es 0,5% en masa basado
 20 en el componente de caucho en el látex de caucho natural.

(Ejemplo de Producción 2 de látex de caucho natural modificado)

Se obtiene un látex B de caucho natural modificado de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 salvo que se añaden 1,7 g de 4-vinilpiridina como monómero en vez de 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo. También, se obtiene un caucho b natural modificado de la misma manera a partir del látex B de caucho natural
 25 modificado y como resultado del análisis, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad de injerto del monómero en el caucho b natural modificado es 0,28% en masa basado en el componente de caucho en el látex de caucho natural.

(Ejemplo de Producción 3 del látex de caucho natural modificado)

Se obtiene un látex C de caucho natural modificado de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 salvo que se añaden 1,7 g de acrilonitrilo como monómero en vez de 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo. También, se obtiene un caucho c natural modificado de la misma manera a partir del látex C de caucho natural
 30 modificado y como resultado del análisis, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad de injerto del monómero en el caucho c natural modificado es 0,28% en masa basado en un componente de caucho en el látex de caucho natural.

35 (Ejemplo de Producción 4 del látex de caucho natural modificado)

Se obtiene un látex D de caucho natural modificado de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 salvo que se añaden 2,1 g de metacrilato de 2-hidroxietilo como monómero en vez de 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo. También, se obtiene un caucho d natural modificado de la misma manera a partir del látex D de
 40 caucho natural modificado y como resultado del análisis, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad de injerto del monómero en el caucho d natural modificado es 0,35% en masa basado en un componente de caucho en el látex de caucho natural.

(Ejemplo de Producción 5 de látex de caucho natural modificado)

Se obtiene un látex E de caucho natural modificado de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 salvo que se añaden 1,4 g de ácido metacrílico como monómero en vez de 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo.
 45 También, se obtiene un caucho e natural modificado de la misma manera a partir del látex E de caucho natural modificado y como resultado del análisis, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad de injerto del monómero en el caucho e natural modificado es 0,23% en masa basado en un componente de caucho en el látex de caucho natural.

(Ejemplo de Producción 6 de látex de caucho natural modificado)

Se obtiene un látex F de caucho natural modificado de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 salvo que se añaden 2,3 g de metacrilato de glicidilo como monómero en vez de 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo. También, se obtiene un caucho f natural modificado de la misma manera a partir del látex F de
 50 caucho natural modificado y como resultado del análisis, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad de injerto del monómero en el caucho f natural modificado es 0,38% en masa basado en un componente de caucho en el látex de caucho natural.
 55

(Ejemplo de Preparación 1 de disolución en suspensión acuosa)

En un molino coloidal con un diámetro del rotor de 50 mm se cargan 1.425 g de agua desionizada y 75 g de negro de carbón (N110) y se agita a una abertura de rotor-estator de 1 mm y una velocidad en revoluciones de 157 rad/s (1.500 rpm) durante 10 minutos y se añade la suspensión acuosa resultante además 0,05% de un tensioactivo aniónico [Demol N fabricado por Kao Corporation] y se hace circular tres veces usando un homogeneizador de tipo presión a una presión de 500 kPa para preparar una suspensión acuosa 1 (disolución en suspensión acuosa de negro de carbón). Por lo tanto, se mide como una absorción 24M4DBP del negro de carbón usado según ISO 6894, la absorción 24M4DBP antes de que la dispersión en agua fuera 98 ml/100 g y la absorción 24M4DBP después de secado y recuperado de una disolución en suspensión acuosa fuera 96 ml/100 g (una retención: 98,0%). También, se mide como una distribución de tamaño de partícula del negro de carbón en la disolución en suspensión acuosa inmediatamente después de la dispersión usando un analizador de distribución de tamaño de partícula de tipo difracción láser [tipo MICROTRAC FRA] y asumiendo que un índice de refracción del agua es 1,33 y un índice de refracción de partícula es 1,57, el tamaño medio de partícula en volumen (vm) es 15,1 µm y el tamaño medio de partícula del 90% del volumen (D90) es 19,5 µm.

(Ejemplo de Preparación 2 de disolución en suspensión acuosa)

En un molino coloidal con un diámetro del rotor de 50 mm se cargan 1.425 g de agua desionizada y 75 g de sílice precipitada [fabricada por Nippon Silica Industrial Co., Ltd., Nipsil LP] y se agita a una abertura de rotor-estator de 0,3 mm y una velocidad en revoluciones de 733 rad/s (7.000 rpm) durante 10 minutos para preparar una suspensión acuosa 2 (disolución en suspensión acuosa). Por lo tanto, se mide como una absorción 24M4DBP de la sílice usada según ISO 6894, la absorción 24M4DBP antes de que la dispersión en agua fuera 150 ml/100 g y la absorción 24M4DBP después de secada y recuperada de la disolución en suspensión acuosa fuera 144 ml/100 g (una retención: 96,0%). También, se midió como la distribución de tamaño de partícula de la sílice en la disolución en suspensión acuosa, inmediatamente después de la dispersión, usando un analizador de distribución de tamaño de partícula de tipo difracción láser [tipo MICROTRAC FRA] y asumiendo que un índice de refracción del agua es 1,33 y un índice de refracción de partícula es 1,57, el tamaño medio de partícula en volumen (vm) es 13,2 µm y el tamaño de partícula del 90% del volumen (D90) es 24,0 µm.

(Ejemplo de Preparación 3 de disolución en suspensión acuosa)

En un molino coloidal con un diámetro del rotor de 50 mm se cargan 1.425 g de agua desionizada y 75 g de hidróxido de aluminio de tipo gibbsita [fabricado por Showa Denko K. K., Higilita H-43M] y se agita a una abertura de rotor-estator de 0,5 mm y una velocidad en revoluciones de 157 rad/s (1.500 rpm) durante 10 minutos para preparar una suspensión acuosa 3 (disolución en suspensión acuosa de hidróxido de aluminio). Por lo tanto, se mide como la absorción 24M4DBP del hidróxido de aluminio usado según ISO 6894, la absorción 24M4DBP antes de dispersión en agua es 52 ml/100 g y la absorción 24M4DBP después de secada y recuperada de la disolución en suspensión acuosa es 52 ml/100 g (una retención: 100,0%). También, se mide como la distribución de tamaño de partícula del hidróxido de aluminio en la disolución en suspensión acuosa de la misma manera asumiendo que un índice de refracción de partícula es 1,57, el tamaño medio de partícula en volumen (vm) es 5,1 µm y el tamaño de partícula del 90% del volumen (D90) es 8,8 µm.

(Etapas de coagulación y secado)

En un homogeneizador se cargan el látex de caucho natural modificado y la disolución en suspensión acuosa en una combinación mostrada en la Tabla 1, 2 ó 3 y se añade con negro de carbón, sílice o hidróxido de aluminio en una cantidad de 50 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho y se coagula mediante adición de ácido fórmico hasta que el pH alcanza 4,7 con agitación. Se recoge la masa coagulada resultante, se lava con agua, se deshidrata hasta que el contenido en humedad alcanza aproximadamente 40% y se seca además usando un extrusor de molienda biaxial fabricado por Kobe Steel, Ltd. [diámetro del tornillo de co-rotación = 30 mm, L/D=35, tres agujeros de ventilación] a una temperatura del cilindro de 120°C y una velocidad en revoluciones de 10,5 rad/s (100 rpm) para obtener una mezcla madre de caucho natural modificado.

<Ejemplo de Producción de mezcla madre de caucho natural>

Para comparación, se prepara un látex G de caucho natural sólo por dilución con agua sin la etapa de modificación anterior de manera que se tiene la misma concentración del componente de caucho que en el látex ya mencionado. Se obtiene una mezcla madre de caucho natural de la misma manera que en el Ejemplo de Producción de la mezcla madre de caucho natural modificado usando el látex G de caucho natural y la suspensión acuosa 1, 2 ó 3.

(Ejemplos 1-3 y Ejemplo Comparativo 1)

Se prepara una composición de caucho por mezcla y molienda de 5 partes en masa de aceite aromático, 2 partes en masa de ácido esteárico, 1 parte en masa de un antioxidante 6C [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina], 3 partes en masa de blanco de cinc, 0,8 partes en masa de un acelerador de vulcanización CZ [N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida] y 1 parte en masa de azufre basado en 150 partes en masa de la mezcla madre de caucho preparada según la combinación de la Tabla 1 en un plastomill.

(Ejemplo Comparativo 2)

5 Se preparó una composición de caucho por mezcla y molienda en seco de 50 partes en masa de negro de carbón (N110), 5 partes en masa de aceite aromático, 2 partes en masa de ácido esteárico, 1 parte en masa del antioxidante 6C, 3 partes en masa de blanco de cinc, 0,8 partes en masa del acelerador de la vulcanización CZ y 1 parte en masa de azufre, basado en 100 partes en masa del caucho a natural modificado en un plastomill.

(Ejemplos 4-15 y Ejemplos Comparativos 3 y 5)

10 Se prepara una composición de caucho por mezcla y molienda de 4 partes en masa de un agente de acoplamiento de silano [fabricado por Degussa, Si69], 2 partes en masa de ácido esteárico, 1 parte en masa de un antioxidante 6C, 3 partes en masa de blanco de cinc, 1 parte en masa de un acelerador de la vulcanización NS [N-t-butil-2-benzotiazolilsulfenamida] y 1,2 partes en masa de azufre, basado en 150 partes en masa de la mezcla madre de caucho preparada según la combinación en la Tabla 2 ó 3 en el plastomill.

(Ejemplos Comparativos 4 y 6)

15 Se prepara una composición de caucho del Ejemplo Comparativo 4 por mezcla y molienda en seco de 50 partes en masa de sílice [fabricada por Nippon Silica Industrial Co., Ltd., Nipsil LP], 4 partes en masa del agente de acoplamiento de silano, 2 partes en masa de ácido esteárico, 1 parte en masa del antioxidante 6C, 3 partes en masa de blanco de cinc, 1 parte en masa del acelerador de vulcanización NS y 1,2 partes en masa de azufre, basado en 100 partes en masa del caucho a natural modificado en un plastomill. También, se obtiene una composición de caucho del Ejemplo Comparativo 6 de la misma manera salvo que se usa hidróxido de aluminio [fabricado por Showa Denko K. K., Higilita H-43M] en vez de sílice.

20 <Evaluación de las propiedades de la composición de caucho>

Con respecto a las composiciones de caucho resultantes, se mide la viscosidad Mooney, resistencia a la tracción (Tb), tan δ y resistencia al desgaste y se evalúan por los siguientes métodos. Los resultados se muestran en las Tablas 1-3.

(1) Viscosidad Mooney

25 La viscosidad Mooney $ML_{1+4}(130^{\circ}C)$ de la composición de caucho se mide a $130^{\circ}C$ según JIS K6300-1994.

(2) Resistencia a la tracción

Con respecto a un caucho vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición de caucho a $145^{\circ}C$ durante 33 minutos, el ensayo de tracción se realiza según JIS K 6301-1995 para medir una resistencia a la tracción (Tb). Cuanto mayor resistencia a la tracción, mejor resistencia a la fractura.

30 (3) Tan δ

Con respecto a un caucho vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición de caucho a $145^{\circ}C$ durante 33 minutos, se mide una tangente de pérdida (tan δ) a una temperatura de $50^{\circ}C$, una deformación de 5% y una frecuencia de 15 Hz usando un dispositivo de medida de la viscoelasticidad [fabricado por RHEOMETRICS Corporation]. Cuanto menor la tan δ , mejor el factor de pérdida bajo.

35 (4) Resistencia al desgaste

40 La resistencia al desgaste se evalúa midiendo una cantidad gastada de un caucho vulcanizado obtenido por vulcanización de la composición de caucho a $145^{\circ}C$ durante 33 minutos a una relación de deslizamiento de 60% y temperatura ambiente mediante un ensayador de abrasión Lambourn, que se conoce por un índice sobre la base de que un número inverso de la cantidad gastada del Ejemplo Comparativo 1 es 100 en la Tabla 1, un número inverso de la cantidad gastada del Ejemplo Comparativo 3 es 100 en la Tabla 2 y un número inverso de la cantidad gastada del Ejemplo Comparativo 5 es 100 en la Tabla 3, respectivamente. Cuanto mayor el valor del índice, menor la cantidad gastada y mejor la resistencia al desgaste.

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2
Método de mezcla de negro de carbón	Mezcla madre	Mezcla madre	Mezcla madre	Mezcla madre	Molienda en seco
Látex de caucho natural (Modificado)	A	B	C	G	-
Suspensión acuosa	Suspensión acuosa 1	Suspensión acuosa 1	Suspensión acuosa 1	Suspensión acuosa 1	-
Caucho natural modificado	-	-	-	-	a
Viscosidad Mooney ML ₁₊₄ (130°C)	76	73	74	75	87
Tb (MPa)	29,2	29,3	29,0	27,5	27,9
tan δ	0,125	0,121	0,128	0,153	0,144
Resistencia al desgaste (índice)	125	126	122	100	108

Tabla 2

	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4
Método de mezcla de sílice	Mezcla madre	Molienda en seco						
Látex de caucho natural (Modificado)	A	D	B	E	C	F	G	-
Suspensión acuosa	Suspensión acuosa 2	-						
Caucho natural modifica-do	-	-	-	-	-	-	-	a
Viscosidad Mooney ML ₁₊₄ (130°C)	84	84	80	81	81	83	82	93
Tb (MPa)	28,1	28,0	27,9	28,0	28,2	28,3	26,2	26,9
tan δ	0,112	0,114	0,109	0,115	0,116	0,113	0,146	0,135
Resistencia al desgaste (índice)	127	123	128	122	125	123	100	109

Tabla 3

	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Método de mezcla de hidróxido de aluminio	Mezcla madre	Molienda en seco						
Látex de caucho natural (Modificado)	A	D	B	E	C	F	G	-
Suspensión acuosa	Suspensión acuosa 3	-						
Caucho natural modificado	-	-	-	-	-	•	-	a
Viscosidad Mooney ML ₁₊₄ (130°C)	68	65	64	67	67	69	67	74
Tb (MPa)	24,8	24,5	24,9	24,2	24,5	24,1	22,5	23,0
tan δ	0,108	0,110	0,108	0,115	0,111	0,113	0,138	0,130
Resistencia al desgaste (índice)	124	126	125	124	122	129	100	108

5 Como se ve a partir de la comparación de los Ejemplos 1-3 con el Ejemplo Comparativo 1 en la Tabla 1, la
comparación de los Ejemplos 4-9 con el Ejemplo Comparativo 3 en la Tabla 2 y la comparación de los Ejemplos
10-15 con el Ejemplo Comparativo 5 en la Tabla 3, las características de fractura, el factor de pérdida bajo y la
resistencia al desgaste de la composición de caucho se pueden mejorar mucho usando la mezcla madre de caucho
natural modificado en vez de la mezcla madre de caucho natural. También, como se ve a partir de la comparación de
los Ejemplos 1-3 con el Ejemplo Comparativo 2 en la Tabla 1, la comparación de los Ejemplos 4-9 con el Ejemplo
Comparativo 4 en la Tabla 2 y la comparación de los Ejemplos 10-15 con el Ejemplo Comparativo 6 en la Tabla 3, la
procesabilidad, las características de fractura, el factor de pérdida bajo y la resistencia al desgaste de la composición
de caucho se pueden mejorar mucho más cuando se usa la mezcla madre de caucho natural modificado como se
10 compara con el caso en que el caucho natural modificado se mezcla con la carga por la molienda en seco.

REIVINDICACIONES

1. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado, que comprende la etapa de mezcla de un látex de caucho natural modificado, que se forma por adición de un monómero que contiene grupo polar a un látex de caucho natural para polimerizar por injerto el monómero que contiene grupo polar sobre una molécula de caucho natural en el látex de caucho natural, con una disolución en suspensión acuosa formada por dispersión previa de al menos una carga seleccionada del grupo que consiste en: negro de carbón, sílice y un compuesto inorgánico representado por la siguiente fórmula general (I):



- en la que M es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en un metal de: aluminio, magnesio, titanio, calcio o zirconio, óxidos e hidróxidos de estos metales, sus hidratos y carbonatos de estos metales, n es un número entero de 1-5, x es un número entero de 0-10, y es un número entero de 2-5 y z es un número entero de 0-10, en agua.

en el que una cantidad de injerto del monómero que contiene grupo polar es 0,01-5,0% en masa basado en un componente de caucho en el látex de caucho natural.

2. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 1, en el que la carga en la disolución en suspensión acuosa presenta un tamaño medio de partícula en volumen (vm) no mayor que 25 μm y un tamaño de partícula del 90% del volumen (D90) no mayor que 30 μm y se mantiene una absorción 24M4DBP de la carga secada y recuperada de la disolución en suspensión acuosa a 93% o más de la absorción 24M4DBP antes de ser dispersada en agua.

3. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 1, en el que la carga es negro de carbón y el grupo polar del monómero que contiene grupo polar es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfínilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno y grupo que contiene estaño.

4. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 1, en el que la carga es al menos una seleccionada del grupo que consiste en sílice y el compuesto inorgánico representado por la fórmula general (I) y el grupo polar del monómero que contiene grupo polar es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfínilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno y grupo alcoxisililo.

5. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 1, en el que el látex de caucho natural modificado y/o la disolución en suspensión acuosa contiene además un tensioactivo.

6. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 1, en el que la sílice es una cualquiera de sílice precipitada, sílice de combustión y sílice coloidal.

7. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 1, en el que el compuesto inorgánico representado por la fórmula general (I) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: alúmina (Al_2O_3), alúmina monohidratada ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$), hidróxido de aluminio [$\text{Al}(\text{OH})_3$], carbonato de aluminio [$\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$], hidróxido de magnesio [$\text{Mg}(\text{OH})_2$], óxido de magnesio (MgO), carbonato de magnesio (MgCO_3), talco ($3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), atapulgita ($5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [$\text{Ca}(\text{OH})_2$], óxido de aluminio y magnesio ($\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$), arcilla ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$), caolín ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), pirofilita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$), bentonita ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$), silicato de aluminio ($\text{Al}_2\text{SiO}_5 \cdot \text{Al}_4 \cdot 3\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$), silicato de magnesio (Mg_2SiO_4 , MgSiO_3), silicato de calcio (Ca_2SiO_4), silicato de aluminio y calcio ($\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$), silicato de magnesio y calcio (CaMgSiO_4), carbonato de calcio (CaCO_3), óxido de zirconio (ZrO_2), hidróxido de zirconio [$\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$], carbonato de zirconio [$\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$] y aluminosilicato cristalino.

8. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 1, en el que M en la fórmula general (I) es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en: metal aluminio, óxido e hidróxido de aluminio, sus hidratos y carbonato de aluminio.

9. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 1, que comprende además las etapas de coagular la mezcla del látex de caucho natural modificado y la disolución en suspensión acuosa y secar la masa coagulada resultante al tiempo que se aplica una fuerza de cizallamiento mecánica.

10. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 9, en el que el secado se realiza mediante una máquina de molienda continua.

11. Un método para producir una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 10, en el que la máquina de molienda continua es un extrusor de molienda biaxial.
12. Una mezcla madre de caucho natural modificado producida por un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1-11.
- 5 13. Una composición de caucho usando una mezcla madre de caucho natural modificado según la reivindicación 12.
14. Un neumático caracterizado por el uso de una composición de caucho según la reivindicación 13 en cualquier miembro del neumático.