

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 612**

51 Int. Cl.:

**C08C 1/04** (2006.01)

**C08K 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06712815 .7**

96 Fecha de presentación: **01.02.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1857493**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.11.2007**

54 Título: **Composición de caucho**

30 Prioridad:  
**03.02.2005 JP 2005027198**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.10.2012**

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

72 Inventor/es:  
**YAMADA, Hiroshi y  
YANAGISAWA, Kazuhiro**

74 Agente/Representante:  
**de Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 388 612 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Composición de caucho.

**CAMPO TÉCNICO**

5 La presente invención se refiere a una composición de caucho que comprende una mezcla madre húmeda de caucho natural. Más preferiblemente, la presente invención se refiere a una composición de caucho que comprende una mezcla madre húmeda de caucho natural que exhibe excelentes resistencia a la fractura y resistencia al crecimiento de cortes sin que se afecte adversamente la propiedad de baja acumulación de calor y que se usa ventajosamente para el caucho de revestimiento de acero para neumáticos.

**TÉCNICA ANTECEDENTE**

10 Hasta ahora, un negro de carbono que tenía una estructura baja se ha usado ampliamente en el caucho de revestimiento de acero para neumáticos y productos industriales de caucho para mejorar la resistencia a la fractura y se ha usado en gran cantidad para prevenir la deformación fácil debida a la excesiva blandura en muchos casos. Esta siempre produce una deficiente dispersión del negro de carbono en el caucho, y surgen los inconvenientes de que no se obtiene suficiente resistencia al crecimiento de los cortes, no se obtiene el nivel esperado de efecto de mejora de la resistencia a la fractura, y se aumenta la acumulación de calor.

15 Se conoce un procedimiento para producir una mezcla madre de caucho natural para mejorar la procesabilidad, la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión, que comprende una etapa de descomponer el enlace amida en la que se descompone el enlace amida en el caucho natural y una etapa de mezclado en la que el látex obtenido tras la etapa de descomponer el enlace amida se mezcla con una suspensión que contiene una carga inorgánica tal como negro de carbono, alúmina y carbonato cálcico dispersos en agua (Referencia de patente 1).

20 Sin embargo, el procedimiento para producir la mezcla madre de caucho natural anteriormente descrito se lleva a cabo cuando la carga inorgánica se mezcla en caucho natural para mejorar la resistencia a la abrasión del caucho de la banda de rodadura de neumáticos y del caucho de la capa superficial de cintas transportadoras pero no para mejorar la resistencia a la fractura y la resistencia al crecimiento de cortes del caucho de revestimiento de acero.

25 En las circunstancias anteriores, se deseaba una composición de caucho que comprendiera una mezcla madre húmeda de caucho natural que pudiera controlar la distribución de tamaño de negro de carbono dentro de un intervalo establecido con estabilidad, proporcionara excelente dispersión de negro de carbono y pudiera conseguir la mejora de la resistencia a la fractura y de la resistencia al crecimiento de cortes en caucho de revestimiento de acero en la etapa de mezclar un látex de caucho natural con una suspensión que contiene negro de carbono disperso en agua mejorando las propiedades del negro de carbono que se usa en la producción de una mezcla madre húmeda de caucho natural.

30 [Referencia de patente 1] Solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público Nº 204-99625.

**DESCRIPCIÓN DE LA INVENCIÓN**

35 La presente invención tiene por objeto proporcionar una composición de caucho que comprende una mezcla madre húmeda de caucho natural que proporciona mejores resistencia a la fractura y resistencia al crecimiento de cortes de caucho de revestimiento de acero para neumáticos y de productos industriales de caucho.

40 Como resultado de profundos estudios por parte de los inventores de la presente para conseguir el objeto anterior, se encontró que los problemas anteriores se podían resolver mejorando las propiedades del negro de carbono que se usa en la suspensión que contiene negro de carbono disperso en agua en la producción de la mezcla madre húmeda de caucho natural. La presente invención se ha elaborado sobre la base de este conocimiento.

La presente invención proporciona una composición de caucho que comprende una mezcla madre húmeda de caucho natural, que se obtiene mezclando un látex de caucho natural con una suspensión que se obtiene dispersando con antelación negro de carbono en agua, en la que el negro de carbono que tiene:

- (1) un área superficial específica CTAB ( $m^2/g$ ) en el intervalo de  $60 < CTAB < 110$ ,
- 45 (2) una 24M4 DBP ( $cm^3/100 g$ ) en el intervalo de  $55 < 24M4 DBP < 75$  y
- (3) área superficial específica CTAB y poder de teñido específico (TINT) que satisfacen la relación de  $TINT > 0,41 \times CTAB + 81$ ,

se usa en una cantidad de:

- (4) 10 a 100 partes en masa por 100 partes en masa de componente de caucho natural.

**REALIZACIÓN MÁS PREFERIDA PARA LLEVAR A CABO LA INVENCION**

En la presente invención, es importante que el área superficial específica CTAB ( $m^2/g$ ) esté en el intervalo de  $60 < CTAB < 110$ . Cuando el área superficial específica CTAB es 60 o más pequeña, no se puede obtener con garantía la suficiente resistencia al crecimiento de cortes. Cuando el área superficial específica CTAB es 110 o mayor, se deteriora notablemente la propiedad de acumulación de calor. Es necesario que 24M4 DBP ( $cm^3/100 g$ ) esté en el intervalo de  $60 < 24M4 DBP < 75$  puesto que no se obtiene el efecto de mejorar la resistencia al crecimiento de cortes cuando 24M4 DBP es 55 o más pequeño, y la resistencia a la fractura disminuye cuando 24M4 DBP es 75 o mayor. Es necesario que el área superficial específica CTAB y el poder de teñido específico (TINT) satisfagan la relación de  $TINT > 0,41 \times CTAB + 81$ . Cuando el poder de teñido específico es  $0,41 \times CTAB + 81$  o más pequeño, la distribución de tamaño de negro de carbono llega a ser amplia, y disminuyen la resistencia a la fractura y la resistencia al crecimiento de los cortes.

Para producir el negro de carbono anteriormente descrito que se usa en la presente invención, por ejemplo, en el aparato para producir negro de carbono que se describe en la solicitud de patente japonesa abierta a consulta por el público N° 2004-269788, un material petrolífero se hace entrar en reacción en la porción central del horno, esto es en el área de alta temperatura, aumentando la presión de pulverización del material petrolífero, y se acelera la descomposición por el calor disminuyendo la cantidad de aire en exceso y elevando la temperatura de precalentamiento del aire. Se puede obtener negro de carbono que tiene una estrecha distribución de tamaño y valores del área superficial específica CTAB, 24M4 DBP y poder de teñido específico (TINT) en los intervalos establecidos en conformidad con los procedimientos anteriores.

Es necesario que el negro de carbono anteriormente descrito que se usa para la composición de caucho de la presente invención se use en una cantidad de 10 a 100 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho natural. Cuando la cantidad es menos de 10 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho natural, no se obtiene la propiedad reforzante. Cuando la cantidad excede de 100 partes en masa, se deteriora la propiedad de baja acumulación de calor.

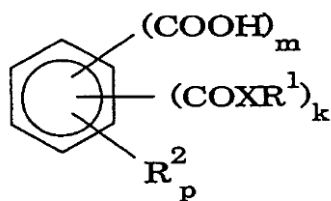
Es preferible que, en el mezclado del caucho natural con la suspensión preparada dispersando con antelación el negro de carbono anterior con agua, el negro de carbono esté caracterizado porque (A) la distribución del tamaño de partícula del negro de carbono en la suspensión dispersa en agua es tal que el diámetro medio de partículas en volumen ( $mv$ ) es  $25 \mu m$  o más pequeño y los diámetros de partículas en 90% del volumen de todas las partículas ( $D90$ ) son  $30 \mu m$  o más pequeños. Cuando el diámetro medio de partículas en volumen ( $mv$ ) es  $25 \mu m$  o más pequeño y los diámetros de partículas en 90% del volumen de todas las partículas ( $D90$ ) son  $30 \mu m$  o más pequeños, la dispersión del negro de carbono en el caucho se mejora adicionalmente, y la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión se mejoran adicionalmente. Cuando se aplica a la suspensión una fuerza de cizalladura en cantidad excesiva para disminuir el tamaño de partícula, se destruye la estructura de la carga, y aparece una disminución de la propiedad de refuerzo. Por lo tanto, es preferible que (B) la absorción 24M4 DBP del negro de carbono recuperado de la suspensión dispersa en agua mediante secado retenga un valor del 93% o mayor y preferiblemente 96% o mayor de la absorción 24M4 DBP antes de que se dispersara en agua.

El látex de caucho natural que se usa en la presente invención se puede tratar para descomponer con antelación el enlace amida en el látex. Mediante la descomposición con antelación del enlace amida, se puede reducir el problema del aumento de la viscosidad en el caucho producido por el entrecruzamiento entre moléculas debido al enlace de hidrógeno del enlace amida, y se puede mejorar la procesabilidad.

Es preferible usar una proteasa y/o un derivado de ácido aromático policarboxílico para la descomposición del enlace amida en el tratamiento para descomponer el enlace amida. La proteasa tiene la propiedad de hidrolizar el enlace amida presente en los componentes de la capa superficial de las partículas del látex de caucho natural. Ejemplos de la proteasa incluyen proteasas ácidas, proteasas neutras y proteasas alcalinas. En la presente invención, son preferibles proteasas alcalinas desde el punto de vista de su efecto.

Cuando el enlace amida se descompone con la proteasa, la descomposición se puede llevar a cabo en condiciones adecuadas para la enzima que se usa para la descomposición. Por ejemplo, cuando se mezcla ALKALASE 2,5L tipo DX fabricada por NOVOZYMES Company con un látex de caucho natural, en general es preferible que el tratamiento se lleve a cabo a una temperatura en el intervalo de 20 a 80°C. En el tratamiento, el pH se ajusta, en general, en el intervalo de 6,0 a 12,0. La cantidad de la proteasa que se usa para el tratamiento, en general, está en el intervalo de 0,01 a 2% en masa y preferiblemente en el intervalo de 0,02 a 1% en masa del látex de caucho natural.

En el tratamiento que usa un derivado de ácido aromático policarboxílico, el ácido aromático policarboxílico es un compuesto que se representa por la siguiente fórmula general (I):



... (I)

En la fórmula general (I) anterior, m y k representan respectivamente un número entero de 1 a 3, p representa un número entero de 1 a 4,  $m+k+p=6$  y, cuando  $m \geq 2$ , una porción de los grupos carboxílicos o todos los grupos carboxílicos pueden formar anhídridos dentro de la molécula. X representa un átomo de oxígeno,  $\text{NR}^3$ , representando  $\text{R}^3$  un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que tiene 1 a 24 átomos de carbono u  $-\text{O}(\text{R}^4\text{O})_q$ , representando  $\text{R}^4$  un grupo alquileo que tiene 1 a 4 átomos de carbono y representando q un número entero de 1 a 5.  $\text{R}^1$  representa un grupo alquilo que tiene 1 a 24 átomos de carbono, un grupo alquenoilo que tiene 2 a 24 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene 6 a 24 átomos de carbono.  $\text{R}^2$  representa un átomo de hidrógeno,  $-\text{OH}$ , un grupo alquilo, un grupo alquenoilo o un grupo arilo. Una porción de los átomos de hidrógeno o todos los átomos de hidrógeno en los grupos representados por  $\text{R}^1$  y  $\text{R}^2$  se pueden sustituir con átomos de halógeno.

En la presente invención, entre los derivados de ácido aromático policarboxílico representados por la fórmula general (I), son preferibles los derivados de ácido ftálico, ácido trimellítico, ácido piromellítico y anhídridos de los mismos. Ejemplos del compuesto preferible incluyen ftalato de monoestearilo, ftalato de monodecilo, monoamida de ácido N-octilftálico, éster láurico de ftalato de polioxietileno, trimellitato de monodecilo, trimellitato de monoestearilo, piromellitato de monoestearilo y piromellitato de diestearilo.

Las condiciones para mezclar el derivado de ácido aromático policarboxílico con el látex de caucho natural se pueden seleccionar adecuadamente en conformidad con el tipo del caucho natural o del derivado de ácido aromático policarboxílico que se usan para el mezclado.

Es preferible que la cantidad del derivado de ácido aromático policarboxílico sea 0,01 a 30% en masa del látex de caucho natural. Cuando la cantidad es menos de 0,01% en masa, hay posibilidad de que la viscosidad Mooney no se disminuya suficientemente. Cuando la cantidad excede del 30% en masa, hay posibilidad de que no se obtenga el efecto esperado de la cantidad usada, y de que resulten afectadas adversamente las propiedades de fractura del caucho vulcanizado. Es más preferible que la cantidad esté en el intervalo de 0,05 a 20% en masa desde el punto de vista del coste y las propiedades físicas aunque la cantidad es variable dentro del intervalo anterior dependiendo del tipo y la calidad del látex de caucho natural.

En la etapa de la descomposición del enlace amida en el caucho natural, es preferible que se añada un tensioactivo de manera que se mejore la estabilidad del látex. Como tensioactivo, se pueden usar tensioactivos aniónicos, tensioactivos catiónicos, tensioactivos no iónicos y tensioactivos anfóteros. Entre estos tensioactivos, son preferibles los tensioactivos aniónicos y los tensioactivos no iónicos. La cantidad de tensioactivo, en general es 0,01 a 2% en masa y preferiblemente 0,02 a 1% en masa del látex de caucho natural aunque la cantidad se puede ajustar en conformidad con las propiedades del látex de caucho natural.

En el procedimiento de mezclar el látex de caucho natural y la suspensión dispersa en agua, es necesario que se prepare con antelación una suspensión que contenga el negro de carbono disperso en agua. El procedimiento para preparar la suspensión no está limitado particularmente, y se puede usar un procedimiento convencional.

Para la preparación de la suspensión que contiene el negro de carbono disperso en agua, se puede usar un mezclador de alta cizalladura del tipo rotor y estator, un homogeneizador de alta presión, un homogeneizador ultrasónico, un molino coloidal o un homomezclador.

Por ejemplo, la suspensión se puede preparar colocando en un homogeneizador una cantidad establecida de negro de carbono y agua, a lo que sigue agitación durante el tiempo establecido.

Es preferible que la concentración del negro de carbono en la suspensión sea 0,5 a 30% en masa y más preferiblemente 1 a 15% en masa de la suspensión.

Se puede llevar a cabo una coagulación para separar la mezcla madre usando un agente de coagulación tal como un ácido, ejemplos del cual incluyen ácido fórmico y ácido sulfúrico, y una sal, ejemplos de la cual incluyen cloruro de sodio, en conformidad con un procedimiento convencional. En la presente invención, la coagulación se puede llevar a cabo mezclando el látex de caucho natural con la suspensión sin añadir agente coagulante.

En combinación con el negro de carbono, se pueden añadir a la mezcla madre, si se desea, diversos aditivos tales como sílice, otras cargas inorgánicas, ejemplos de las cuales incluyen alúmina, hidrato de alúmina, hidróxido de aluminio, carbonato de aluminio, arcilla, silicato de aluminio y carbonato de aluminio, y productos químicos, ejemplos de los cuales incluyen tensioactivos, agentes de vulcanización, antioxidantes, agentes colorantes y dispersantes.

5 Como etapa final de la preparación de la mezcla madre, en general, se lleva a cabo un secado. En la presente invención, se puede usar un secador convencional tal como un secador de vacío, un secador de aire, un secador de tambor o un secador de banda. Es preferible que el secado se lleve a cabo con aplicación de una fuerza mecánica de cizalladura de manera que se mejore la dispersión del negro de carbono. Mediante la aplicación de una fuerza mecánica de cizalladura se puede obtener un caucho que exhibe excelentes procesabilidad, propiedad de refuerzo y bajo consumo de combustible. El secado se puede llevar a cabo usando un mezclador convencional. Desde el punto de vista de la productividad industrial es preferible usar un mezclador continuo. Es más preferible usar una extrusora de husillo múltiple que tenga los husillos rotando en la misma dirección o en direcciones diferentes.

10 En el secado con la aplicación de una fuerza mecánica de cizalladura, es preferible que el contenido de agua en la mezcla madre antes del secado sea 10% o mayor. Cuando el contenido de agua es menor de 10%, hay posibilidad de que disminuya el grado de mejora en la dispersión del negro de carbono en el secado.

15 Se puede obtener la composición de caucho de la presente invención usando la mezcla madre de caucho natural que contiene negro de carbono anteriormente descrito. Se pueden añadir a las composiciones de caucho diversos productos químicos que se usan convencionalmente en la industria del caucho tales como agentes de vulcanización, aceleradores de vulcanización y antioxidantes, siempre que el objeto de la presente invención no resulte afectado adversamente.

### **EJEMPLOS**

En lo que sigue, la presente invención se describirá más específicamente con referencia a ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos.

20 Las mediciones en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos se llevaron a cabo en conformidad con los siguientes procedimientos.

(1) Medición de la distribución de tamaño de partícula de negro de carbono (el diámetro medio de partículas en volumen (mv) y los diámetros de partículas en 90% del volumen de todas las partículas (D90)) en una suspensión.

25 La medición se llevó a cabo usando un analizador de tamaño de partícula por difracción láser (el de tipo MICROTRAC FRA) en un medio acuoso (el índice de refracción: 1,33). En todas las mediciones se usó el valor de 1,57 como índice de refracción de la partícula. La medición se llevó a cabo inmediatamente después de preparar la dispersión de manera que se evitaba la re-agregación de negro de carbono.

(2) Área superficial específica CTAB

Se midió el área superficial específica CTAB en conformidad con el procedimiento de ISO 6810.

30 (3) Absorción 24M4 DBP

Se midió la absorción 24M4 DBP en conformidad con el procedimiento de ISO 6894.

(4) Poder de tñido específico

Se midió el poder de tñido específico en conformidad con el procedimiento de ISO 5435.

(5) Resistencia a la fractura (prueba de tracción)

35 La prueba de tracción de una muestra de una composición de caucho vulcanizado se llevó a cabo en conformidad con el procedimiento de la Norma Industrial Japonesa K6251-1993, y se obtuvo la elongación a la rotura (Eb) medida a 23°C. El resultado se muestra como un índice usando el resultado del Ejemplo Comparativo 2 como referencia que se establece en 100. A mayor valor, mejor resistencia a la fractura.

(6) Acumulación de calor

40 Usando un ESPECTRÓMETRO fabricado por TOYO SEIKI Co., Ltd., se midió  $\tan \delta$  (el coeficiente de pérdida) de una muestra de una composición de caucho vulcanizado a una amplitud de la mancha dinámica de 1%, una frecuencia de 52 Hz y una temperatura de medición de 25°C. El resultado se muestra como un índice usando el resultado del Ejemplo Comparativo 2 como referencia que se establece en 100. A mayor valor, mejor resultado, esto es acumulación de calor más baja.

45 (7) Resistencia al crecimiento de cortes

La prueba de la resistencia al crecimiento de cortes se llevó a cabo usando una muestra de una composición de caucho vulcanizado a una temperatura de 40°C en conformidad con el procedimiento de la Norma Industrial Japonesa K6260. El resultado se muestra como un índice usando el resultado del Ejemplo Comparativo 2 como referencia que se establece en 100. A mayor valor, mejor resultado.

**Ejemplo de Preparación 1. Preparación de negro de carbono.**

5 Usando un aparato convencional para producir negro de carbono en horno de material petrolífero, se prepararon negros de carbono C, D y E en las condiciones que se muestran en la Tabla 1. Como negro de carbono A (N326) se usó un negro de carbono comercial "ASAHI #70L" (un nombre comercial) fabricado por ASAHI CARBON Co., Ltd. y como negro de carbono B (N330) se usó un negro de carbono comercial "ASAHI #70" (un nombre comercial) fabricado por ASAHI CARBON Co., Ltd.

Tabla 1

Tipo de negro de carbono	A	B	C	D	E
Condiciones de preparación de negro de carbono					
cantidad de aire introducido durante la producción (kg/h)	producto comercial	producto comercial	1030	1050	1150
temperatura de precalentamiento del aire (°C)	N326	N330	670	670	665
cantidad de introducción de combustible (kg/h)			62	63	70
fracción de cantidad en exceso de aire sobre el combustible (%)			17,2	17,5	15,9
cantidad de introducción de material petrolífero (kg/h)			287	277	275
presión de pulverización de material petrolífero (MPa)			2,2	2,3	2,2
temperatura de precalentamiento del material petrolífero (°C)			210	215	195
cantidad de potasio (relativa a la cantidad de material petrolífero) (ppm)			85	71	56
Propiedades físicas y químicas de negro de carbono					
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	83	82	86	98	107
24M4 DBP (cm <sup>3</sup> /100 g)	68	88	59	62	65
poder de teñido específico (TINT)	110	104	126	128	131

**Ejemplo de Preparación 2. Preparación de un látex de caucho natural.**

1. Látex de caucho natural 1.

10 Se diluyó un látex crudo de caucho natural (contenido del componente de caucho: 24,2%) con agua desionizada para obtener un látex de caucho natural que tenía un contenido de componente de caucho de 20%.

2. Látex de caucho natural 2.

15 Se diluyó un látex crudo de caucho natural (contenido del componente de caucho: 24,2%) con agua desionizada para obtener un látex de caucho natural que tenía un contenido de componente de caucho de 20%. Al látex de caucho natural obtenido, se añadieron 0,5% de un tensioactivo aniónico (DEMOL N fabricado por KAO Co., Ltd.) y 0,1% de una proteasa alcalina (ALKALASE 2,5L tipo DX fabricada por NOVOZYMES Company). El enlace amida del caucho natural se descompuso agitando la mezcla anterior a 40°C durante 8 horas.

**Ejemplo de Preparación 3. Preparación de una suspensión que contiene negro de carbono disperso en agua.**

20 En un molino coloidal que tenía un rotor con un diámetro de 50 mm se pusieron 1425 g de agua desionizada y 75 g de uno de los negros de carbono A, C, D y E. La mezcla resultante se agitó a una velocidad de rotación de 5.000 rpm con una separación entre rotor y estator de 0,3 mm durante 10 minutos, respectivamente. De esta manera, se prepararon suspensiones dispersas en agua A, C, D y E usando negros de carbono A, C, D y E, respectivamente.

25 La distribución de tamaño de negro de carbono (el diámetro medio de partículas en volumen (mv) y los diámetros de partículas en 90% del volumen de todas las partículas (D90)) y la retención de la absorción 24M4 DBP de negro de carbono seco y recuperado de una suspensión dispersa en agua se muestran en la Tabla 2 para suspensiones dispersas en agua A, C, D y E.

Tabla 2

Suspensión dispersa en agua	A	C	D	E
Negro de carbono	A	C	D	E
Distribución de tamaño ( $\mu\text{m}$ )				
diámetro medio de partículas en volumen (mv)	10,5	9,7	10,1	8,6
diámetros de partículas en 90% del volumen de todas las partículas (D90)	15,3	13,3	17,4	12,3
Absorción 24M4 DBP antes de dispersión en agua ( $\text{cm}^3/100\text{ g}$ )	68	59	62	65
Retención de absorción 24M4 DBP de negro de carbono seco y recuperado (%)	97,1	98,3	96,8	96,8

**Ejemplos 1 a 3 y Ejemplo Comparativo 1.**

5 Uno de los látex A y B de caucho natural preparados en el Ejemplo de Preparación 2 y una de las suspensiones dispersas en agua A, C, D y E se mezclaron en cantidades tales que la relación de las cantidades en masa del caucho natural a negro de carbono era 100:60, y se añadió ácido fórmico a la mezcla resultante con agitación hasta que el pH se ajustó a 4,5. Los cuatro tipos obtenidos de mezclas madre se separaron, se lavaron con agua y se deshidrataron hasta que el contenido de agua fue aproximadamente 40%. Cada uno de los cuatro tipos de mezcla madre obtenidos se secaron en una extrusora de doble husillo fabricada por KOBE SEIKO Co., Ltd. (teniendo los husillos un diámetro de 30 mm y una L/D de 35 rotando en la misma dirección, orificios de ventilación en 3 posiciones) a una temperatura de barril de 120 °C y una velocidad de rotación de 100 rpm.

10 Usando los cuatro tipos de mezcla madre húmeda de caucho natural preparados según se ha descrito anteriormente, se prepararon composiciones de caucho de los Ejemplos 1 a 3 y Ejemplo Comparativo 1 en conformidad con las formulaciones que se muestran en la Tabla 3.

15 Después de que se vulcanizaran los cuatro tipos de composiciones de caucho, se llevaron a cabo mediciones de resistencia a la fractura (prueba de tracción), acumulación de calor y resistencia al crecimiento de cortes conforme a los procedimientos anteriormente descritos. Los resultados se muestran en la Tabla 4. También se muestran por comodidad las propiedades físicas y químicas de los negros de carbono que se muestran en la Tabla 1.

Tabla 3

	partes en masa
Caucho natural	100
Negro de carbono	60
Sal de cobalto de un ácido orgánico	0,9
Óxido de cinc	8
Antioxidante	2
Acelerador de vulcanización	1
Azufre	5

Tabla 4

Ejemplo	1	2	3	1	2	3	4
Ejemplo Comparativo				1	2	3	4
Procedimiento de preparación *1	wmb	wmb	wmb	wmb	dm	dm	dm
Látex de caucho natural	1	1	2	1			
Negro de carbono	C	D	E	A	A	B	D
Propiedades físicas y químicas del negro de carbono							
CTAB ( $\text{m}^2/\text{g}$ )	86	98	107	83	83	82	98
24M4 DBP ( $\text{cm}^3/100\text{ g}$ )	59	62	65	68	68	88	62

Ejemplo	1	2	3	1	2	3	4
Ejemplo Comparativo							
poder de teñido específico (TINT)	126	128	131	110	110	104	128
0,41xCTAB+81	116	121	125	115	115	115	121
resistencia a la fractura (elongación a la rotura (Eb) en la prueba de tracción)	115	117	121	101	100	70	105
acumulación de calor	95	101	103	96	100	85	111
resistencia al crecimiento de cortes	131	137	144	106	100	64	109

\*1: wmb: preparado usando una mezcla madre húmeda de caucho natural

dm: preparado por mezclado en seco

#### Ejemplos Comparativos 2 a 4.

Usando los negros de carbono A, B y D que se muestran en la Tabla 1, se prepararon composiciones de caucho de los Ejemplos Comparativos 2 a 4 en conformidad con las formulaciones que se muestran en la Tabla 3 por mezclado en seco usando un mezclador Banbury.

5 Después de que se vulcanizaran los tres tipos de composiciones de caucho, se llevaron a cabo mediciones de resistencia a la fractura (prueba de tracción), acumulación de calor y resistencia al crecimiento de cortes en conformidad con los procedimientos anteriormente descritos. Los resultados se muestran en la Tabla 4. También se muestran por comodidad las propiedades físicas y químicas de los negros de carbono que se muestran en la Tabla 1.

10 Los nombres químicos y los nombres comerciales de los productos químicos orgánicos que se usan en la Tabla 3 se muestran a continuación:

Sal de cobalto de un ácido orgánico: fabricada por RHODIA Company, MANOBOND C

Óxido de cinc: fabricado por HAKUSUI KAGAKU Co., Ltd.; nombre comercial: ÓXIDO DE CINCO Nº 1

Antioxidante: fabricado por OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO Co., Ltd.; nombre comercial: NOCRAC 6C

15 Acelerador de vulcanización: fabricado por OUCHI SHINKO KAGAKU KOGYO Co., Ltd.; nombre comercial: NOCCELOR DZ

Azufre: fabricado por KARUIZAWA SEIRENSHO Co., Ltd.

20 Como se muestra en la Tabla 4, las composiciones de caucho que comprenden la mezcla madre húmeda de caucho natural de la presente invención que usan negros de carbono que tienen propiedades mejoradas proporcionaron resistencia a la fractura, acumulación de calor y resistencia al crecimiento de cortes mejoradas y, en particular, resistencia a la fractura y resistencia al crecimiento de cortes mejoradas.

#### APLICABILIDAD INDUSTRIAL

25 La composición de caucho que comprende la mezcla madre húmeda de caucho natural de la presente invención proporciona excelentes resistencia a la fractura y resistencia al crecimiento de cortes sin afectar adversamente a la propiedad de baja acumulación de calor y se puede usar ventajosamente para elementos tales como cintas de acero, separadores de acero, cordajes de cubiertas y rozadores de talón de diversos neumáticos, tales como neumáticos radiales para vehículos de pasajeros, neumáticos radiales para camiones y autobuses y neumáticos radiales para vehículos en servicio fuera de carreteras, y para elementos, tales como caucho para revestimiento de acero, de productos industriales de caucho.

30



**REIVINDICACIONES**

1. Una composición que comprende una mezcla madre húmeda de caucho natural, que se obtiene mezclando un látex de caucho natural con una suspensión obtenida dispersando con antelación negro de carbono en agua, en la que el negro de carbono que tiene:
  - 5 (1) un área superficial específica CTAB ( $m^2/g$ ) en el intervalo  $60 < CTAB < 110$ ,
  - (2) una 24M4 DBP ( $cm^3/100 g$ ) en el intervalo  $55 < 24M4 DBP < 75$  y
  - (3) área superficial específica CTAB y poder de teñido específico (TINT) que satisfacen la relación  $TINT > 0,41 \times CTAB + 81$ ,se usa en una cantidad de:
  - 10 (4) 10 a 100 partes en masa por 100 partes en masa de componente de caucho natural.
2. Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que, en el mezclado,
  - (A) la distribución de tamaño de partícula del negro de carbono en la suspensión dispersa en agua es tal que el diámetro medio de las partículas en volumen (mv) es  $25 \mu m$  o más pequeño y los diámetros de las partículas en 90% del volumen de todas las partículas (D90) son  $30 \mu m$  o más pequeños, y
  - 15 (B) la absorción 24M4 DBP del negro de carbono recuperado de la suspensión dispersa en agua mediante secado retiene un valor de 93% o mayor de la absorción 24M4 DBP antes de ser dispersado en agua.
3. Una composición de caucho según la reivindicación 2, en la que se trata el látex de caucho natural para descomponer con antelación el enlace amida en el látex.
4. Una composición de caucho según la reivindicación 3, en la que se usa una proteasa y/o un derivado de ácido aromático policarboxílico en el tratamiento para descomponer el enlace amida.
- 20 5. Una composición de caucho según la reivindicación 4, en la que la proteasa es una proteasa alcalina.
6. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que se añade un tensioactivo al látex de caucho natural y/o a la suspensión.
7. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que se lleva a cabo el secado con la aplicación de una fuerza mecánica de cizalladura cuando la mezcla madre húmeda de caucho natural se seca después de ser separada por coagulación.
- 25 8. Una composición de caucho según la reivindicación 7, en la que el secado se lleva a cabo usando un mezclador continuo.
9. Una composición de caucho según la reivindicación 8, en la que el mezclador continuo es una extrusora multihusillo.
- 30