

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 392 676**

51 Int. Cl.:

C08F 253/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08C 1/14 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08F 2/22 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **10006159 .7**
96 Fecha de presentación: **02.06.2004**
97 Número de publicación de la solicitud: **2223947**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

54 Título: **Caucho natural modificado o látex de caucho natural modificado, y composición de caucho**

30 Prioridad:

02.06.2003 JP 2003156533
02.06.2003 JP 2003156545
02.06.2003 JP 2003156579
02.06.2003 JP 2003156588

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:

12.12.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:

12.12.2012

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP

72 Inventor/es:

KONDO, HAJIME

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 392 676 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

Caucho natural modificado o látex de caucho natural modificado, y composición de caucho.

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a un caucho natural modificado o a un látex de caucho natural modificado y a una composición de caucho que usa tal caucho natural modificado o látex de caucho natural modificado así como a un neumático que usa tal composición de caucho.

Antecedentes de la técnica

10 Hay una técnica bien conocida de injertar caucho natural con un compuesto vinílico, y ya se producen látex MG y similares y se someten a uso práctico como adhesivo o similares (por ejemplo, JP-A-2000-319339, JP-A-2002-138266). En este caucho natural injertado, sin embargo, se injerta una mayor cantidad del compuesto vinílico (20-25% en peso) como monómero para cambiar las características del caucho natural mismo, de modo que cambian en gran parte las propiedades físicas inherentes al caucho natural (viscoelasticidad, curva tensión-deformación en un ensayo de tracción o similares). Además, cuando el caucho natural se mezcla con negro de carbono y/o sílice, se provoca un serio aumento de viscosidad que disminuye la procesabilidad. Además, cuando se introduce una mayor cantidad del otro monómero en la cadena molecular del caucho natural, las propiedades físicas se vuelven completamente diferentes de las inherentes al caucho natural. Por lo tanto, se provoca un problema de que tal caucho natural injertado apenas puede utilizar los métodos convencionales que hacen el mejor uso de las propiedades físicas inherentes al caucho natural.

20 Como técnica para mejorar la propiedad de refuerzo y afinidad de un polímero con una carga tal como negro de carbono, sílice o similares, se ha desarrollado una modificación terminal, una copolimerización con un monómero que contiene un grupo funcional etc. en el campo de los cauchos sintéticos. Por otra parte, el caucho natural se usa en mayor cantidad debido a sus excelentes propiedades físicas, pero no se conoce una técnica en la que el caucho natural mismo sea en gran parte mejorado como para hacer la propiedad de refuerzo y afinidad por la carga igual a la del caucho sintético modificado anterior.

25 Por otra parte, se propone una técnica en la que un éster de un alcohol polivalente con un ácido carboxílico insaturado, un compuesto orgánico que tiene un enlace insaturado, o un monómero vinílico se mezclan con caucho natural para realizar una polimerización por injerto, una técnica de epoxidizar caucho natural, etc. (por ejemplo, JP-A-5-287121, JP-A-6-329702, JP-A-9-25468, JP-A-2002-348559). Particularmente, la anterior técnica no es una técnica que tenga por objetivo la mejora de la propiedad de refuerzo y afinidad por la carga tal como negro de carbono, sílice o similares, sino que es una técnica para cambiar en gran parte las propiedades físicas inherentes del caucho natural. En estas técnicas, sin embargo, hay problemas de que se genera un olor en la masticación o similares, y la resistencia a la congelación es pobre en áreas tales que la temperatura ambiente no llega a ser más alta de 10°C en la estación de invierno. Además, no se puede decir que estas técnicas desarrollen los suficientes efectos de mejora.

35 Sumario de la invención

Es, por lo tanto, un objetivo de la invención resolver los problemas anteriormente mencionados de las técnicas convencionales y proporcionar un caucho natural modificado que tiene excelente reducción del olor y resistencia a la congelación en el almacenamiento manteniendo las propiedades físicas inherentes al caucho natural.

Es otro objetivo de la invención proporcionar un nuevo látex de caucho natural modificado.

40 Es otro objetivo de la invención proporcionar un caucho natural modificado que tiene excelente propiedad de refuerzo y afinidad por la carga tal como negro de carbono, sílice o similares y es capaz de mejorar el factor de pérdida y la resistencia al desgaste.

Es un objetivo más de la invención proporcionar una composición de caucho mezclada con el anterior caucho natural modificado y un neumático que usa la misma.

45 Según la invención, se proporciona un látex de caucho natural modificado caracterizado por añadir un monómero que contiene grupo alcoxililo al látex de caucho natural y polimerizarlos por injerto.

Según la invención, se proporciona adicionalmente un caucho natural modificado caracterizado por añadir un monómero que contiene grupo alcoxililo al látex de caucho natural y polimerizarlos por injerto y a continuación coagular y secar.

50 En una realización preferible de la invención, el porcentaje de injerto del monómero que contiene grupo alcoxililo es 0,01-10,0% en masa para el componente de caucho del látex de caucho natural.

Según la invención se proporciona adicionalmente un método para producir un látex de caucho natural modificado, caracterizado porque se añade un monómero que contiene grupo alcoxililo al látex de caucho natural y se injerta por

medio de una polimerización en emulsión.

Según la invención, se proporciona adicionalmente un método para producir un caucho natural modificado, caracterizado porque se añade un monómero que contiene grupo alcoxililo a látex de caucho natural y se inyecta por medio de polimerización en emulsión y a continuación se coagula y seca el polímero resultante.

- 5 En una realización preferible del método de la invención, el porcentaje de injerto del monómero que contiene grupo alcoxililo es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.

Según la invención, se proporciona adicionalmente una composición de caucho que comprende un caucho natural modificado según la invención y sílice.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

- 10 El látex de caucho natural modificado según la invención se obtiene añadiendo un monómero que contiene grupo alcoxililo a látex de caucho natural y añadiendo adicionalmente un iniciador de polimerización para efectuar la polimerización en emulsión. Además, el caucho natural modificado según la invención se obtiene coagulando y secando el producto polimérico obtenido de este modo.

- 15 El látex de caucho natural usado en la invención es un látex ordinario y puede incluir un látex de campo, un látex tratado con amoníaco, un látex concentrado centrifugamente, un látex desproteinizado tratado con un tensioactivo o una enzima y una combinación de dos o más látex.

- 20 Como iniciador de la polimerización por injerto, se puede hacer uso de varios iniciadores, por ejemplo, un iniciador para polimerización por emulsión y similares sin estar particularmente limitado, y tampoco está particularmente limitado el método de añadir el iniciador. Como iniciador usualmente utilizado se menciona peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, hidroxiperóxido 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-dimetilvaleronitrilo), persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, etc.. Además, es preferible usar un iniciador de polimerización de tipo redox para rebajar la temperatura de polimerización. Como agente reductor a combinar con un peróxido usado en el iniciador de polimerización de tipo redox se mencionan tetraetilenpentamina, mercaptanos, sulfito de sodio ácido, ion metálico reductor, ácido ascórbico, etc. Particularmente, es preferible como iniciador de polimerización del tipo redox una combinación de hidroperóxido de terc-butilo y tetraetilenpentamina.

- 25 Como monómero que contiene grupo alcoxililo, se puede hacer mención de (met)acriloximetiltrimetoxisilano, (met)acriloximetildimetoxisilano, (met)acriloximetildimetilmetoxilano, (met)acriloximetiltrietoxisilano, (met)acriloximetildietoxisilano, (met)acriloximetildimetiletoxisilano, (met)acriloximetiltripopoxisilano, (met)acriloximetildipropoxisilano, (met)acriloximetildimetilpropoxisilano, γ -(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetoxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetilmetoxisilano, γ -(met)acriloxipropiltrietoxisilano, γ -(met)acriloxipropildietoxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetiletoxisilano, γ -(met)acriloxipropiltripropoxisilano, γ -(met)acriloxipropildipropoxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetilpropoxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetilfenoxisilano, γ -(met)acriloxipropildifenoxisilano, γ -(met)acriloxipropildibenciloxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetilbenciloxisilano, trimetoxivinilsilano, trietoxivinilsilano, 6-trimetoxisilil-1,2-hexeno, p-trimetoxisililestireno, etc. Estos monómeros que contienen grupo alcoxililo se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

- 30 La polimerización por injerto anterior es una polimerización por injerto usual en la que el monómero que contiene grupo alcoxililo se añade al látex de caucho natural y se polimeriza a una temperatura dada con agitación. En este caso, al monómero que contiene grupo alcoxililo se le añade previamente agua y un agente emulsionante y se emulsiona suficientemente y se añade al látex de caucho natural, o el monómero que contiene alcoxililo se añade directamente al látex de caucho natural y se puede añadir un agente emulsionante antes o después de la adición del monómero que contiene grupo alcoxililo, si es necesario. El agente emulsionante no está particularmente limitado e incluye, por ejemplo, un tensioactivo no iónico tal como polioxietilen-lauril-éter o similares.

- 35 Considerando que el caucho natural modificado se mezcla con sílice para formar una composición de caucho que mejora el factor de pérdida y la resistencia al desgaste sin deteriorar la procesabilidad, es importante introducir uniformemente una pequeña cantidad de un grupo polar en el monómero que contiene grupo alcoxililo dentro de la molécula de caucho natural. Para este fin, la cantidad de iniciador de polimerización añadido es preferentemente 1-100% mol, más preferentemente 10-100% mol por 100 mol del monómero que contiene grupo alcoxililo. Los anteriormente mencionados componentes se cargan en un recipiente de reacción y se polimerizan por injerto a 30-80°C durante de 10 minutos a 7 horas para obtener un látex de caucho natural modificado. El látex de caucho natural modificado obtenido de este modo se puede usar en un estado de látex tal como está, o se puede usar en estado sólido después de la coagulación y secado. En el caso de aplicarlo a la composición de caucho, es preferible usarlo en forma de caucho sólido. En el caso del caucho sólido, el látex de caucho se coagula primero y se lava y se seca a continuación usando una máquina de secado tal como un secador a vacío, secador de aire, secador de tambor o similares.

- En el látex de caucho natural modificado y caucho natural modificado según la invención, el porcentaje de injerto del monómero que contiene grupo alcoxisililo es preferentemente 0,01-10% en masa basado en el componente de caucho del látex de caucho natural. Cuando el porcentaje de injerto del monómero que contiene grupo alcoxisililo es menor de 0,01% en masa, hay peligro de que no se obtenga suficientemente el efecto de mejorar el factor de pérdida y la resistencia al desgaste de la composición de caucho. Mientras que, cuando el porcentaje de injerto excede de 10% en masa, las propiedades físicas inherentes al caucho natural (viscoelasticidad, curva de tensión-deformación en un ensayo de tracción o similares) cambian en gran parte y por consiguiente los métodos convencionales que hacen el mejor uso de las propiedades físicas inherentes al caucho natural apenas se pueden utilizar y también hay peligro de que la procesabilidad se deteriore en gran parte.
- 5 Cuando el caucho natural modificado anterior se mezcla con sílice para preparar una composición de caucho, la propiedad de refuerzo y afinidad por la sílice mejora comparado con las de la composición de caucho convencional que comprende caucho natural no modificado y sílice y por consiguiente el factor de pérdida y la resistencia al desgaste mejoran considerablemente. Además, se pueden usar todas las sílices comercialmente disponibles. Entre ellas, es preferible usar sílice húmeda, sílice seca o sílice coloidal.
- 10 La composición de caucho según la invención se puede mezclar apropiadamente con los aditivos usados usualmente en la industria del caucho tales como otra carga de refuerzo, agente vulcanizante, acelerador de vulcanización, antioxidante, agente de ablandamiento y similares, si es necesario.

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

Ejemplo de Producción 1

20 (1) Etapa de modificación de látex de caucho natural

Un látex de campo se somete a una separación centrífuga con un separador de látex (fabricado por Saito Enshin Kogyo Co., Ltd. a una velocidad de giro de 7500 rpm para obtener un látex concentrado que tiene una concentración de caucho seco de 60%. Se cargan 1000 g del látex concentrado en un recipiente de reacción de acero inoxidable provisto de un agitador y una camisa de temperatura regulada, y se añaden 1000 ml de agua, 0,19 g de un agente emulsionante (Emulgen 1108, fabricado por Kao Corporation) y 4,1 g de γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano y a 25 continuación se agita durante 15 minutos burbujeando con nitrógeno. A continuación, se añaden 1,2 g de hidroperóxido de terc-butilo y 1,2 g de tetraetilenpentamina como iniciador de polimerización para realizar la reacción a 40°C durante 30 minutos, por lo que se obtiene un látex de caucho natural modificado.

(2) Etapa de coagulación y secado

30 A continuación, el látex de caucho natural modificado se coagula añadiendo ácido fórmico para ajustar el pH a 4,7. La materia sólida obtenida de este modo se trata con una maza 5 veces y se desmiga a través de un desmenuzador y se seca en un secador de aire caliente a 110°C durante 210 minutos para obtener un caucho U natural modificado. Se confirma por el peso del caucho U natural modificado de este modo que la conversión de γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano como monómero que contiene grupo alcoxisililo es 100%. Además, cuando se lleva a 35 cabo la separación del homopolímero extrayendo el caucho U natural modificado con éter de petróleo y se extrae adicionalmente con una mezcla de disolvente de acetona y metanol 2:1, se confirma que el homopolímero no se detecta en el análisis del extracto y el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural.

Ejemplos de Producción 2 a 4

40 Los cauchos naturales modificados V, W, X se obtienen de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1 excepto que se usan 2,4 g de viniltrimetoxisilano en 3, Ejemplo de Producción 2, 3,1 g de viniltrióxido de silicio en el Ejemplo de Producción 3, y 6,4 g de N-[2-(vinilbencilamino)etil]-3-aminopropiltrimetoxisilano en el Ejemplo de Producción 4 en lugar de 4,1 g de γ -metacriloxipropiltrimetoxisilano, respectivamente. Cuando los cauchos naturales modificados V-X se analizan de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce dentro de la molécula de caucho natural.

45 Ejemplo de Producción 5

Se obtiene un caucho Y natural sólido coagulando directamente y secando látex de caucho natural sin modificación

Ejemplos 1 a 4, Ejemplo Comparativo 1

50 Se prepara una composición de caucho usando los cauchos naturales modificados U-X obtenidos en los Ejemplos de Producción 1 a 4, respectivamente, según la receta de mezcla mostrada en la Tabla 1. Para comparación, se prepara una composición de caucho 5 usando el caucho natural Y del Ejemplo de Producción 5 según la misma receta de mezcla.

Tabla 1

| | Partes en masa |
|--|----------------|
| Caucho natural modificado | 100 |
| Sílice *1 | 55 |
| Agente de copulación de silano *2 | 5,5 |
| Aceite aromático | 10 |
| Ácido esteárico | 2 |
| Antioxidante 6C*3 | 1 |
| Blanco de cinc | 3 |
| Acelerador de vulcanización DRG*4 | 1 |
| Acelerador de vulcanización DM*5 | 1 |
| Acelerador de vulcanización NS*6 | 1 |
| Azufre | 1 |
| *1: Nipsil AQ, fabricada por Nippon Silica Kogyo Co., Ltd. *2: Si69, fabricada por Degussa, tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) *3: N-(1,3'-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina *4: N,N'-d ciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida *5: difenilguanidina *6: disulfuro de dibenzotiazilo *7: N-t-butil-2-benzotiazilsulfenamida | |

5 Con respecto a estas composiciones de caucho se mide la viscosidad Mooney (ML_{1+4} , 130°C). Adicionalmente, se miden las propiedades de un vulcanizado tales como resistencia a la tracción (MPa), factor de pérdida ($\tan\delta$, 50°C) y resistencia al desgaste (representada por un índice en base a que el del Ejemplo Comparativo 1 es 100) después de que la composición de caucho se vulcaniza a 160°C durante 15 minutos. Los resultados medidos se muestran en la Tabla 2.

Además, el método de medida de cada propiedad es como sigue.

(1) La viscosidad Mooney de la composición de caucho (ML_{1+4} , 130°C) se mide según la JIS K6300-1994.

(2) Resistencia a la tracción

10 La resistencia en la rotura (T_b) se mide según la JIS K6301-1995.

(3) $\tan \delta$

El valor de $\tan \delta$ se mide usando un dispositivo de medida de la viscoelasticidad (fabricado por Rheometric Corporation) en condiciones en las que la temperatura es 50°C, la deformación 5% y la frecuencia 15 Hz. Cuanto menor es el valor, menor es el factor de pérdida.

15 (4) Resistencia al desgaste

La resistencia al desgaste se evalúa midiendo la cantidad desgastada a una relación de deslizamiento de 60% y temperatura ambiente por medio de un medidor de abrasión de Lambourn y se representa por medio de un índice en base a que el del Ejemplo Comparativo 1 es 100. Cuanto mayor es el valor del índice, mejor es la resistencia al desgaste.

20

Tabla 2

| | Ejemplo 45 | Ejemplo 46 | Ejemplo 47 | Ejemplo 48 | Ejemplo Comparativo 7 |
|---|------------|------------|------------|------------|-----------------------|
| Caucho natural modificado | U | V | W | X | Y |
| Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄ , 130°C) | 90 | 89 | 88 | 92 | 86 |
| Tb (MPa) | 25,3 | 25,1 | 25,1 | 25,4 | 23,7 |
| Tan δ (50°C) | 0,102 | 0,107 | 0,106 | 0,098 | 0,129 |
| Resistencia al desgaste (índice) | 125 | 119 | 120 | 128 | 100 |

Como se ve de los resultados de la Tabla 2, las composiciones de caucho que comprenden los cauchos naturales modificados U-X de los Ejemplos 1 a 4 son superiores en todas las de resistencia a la tracción, factor de pérdida (tan δ) y resistencia al desgaste a la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 1.

5 Aplicabilidad industrial

El látex de caucho natural modificado y el caucho natural modificado según la invención son excelentes en la propiedad de refuerzo y afinidad por la sílice comparado con el caucho natural no modificado convencional. Por lo tanto, cuando se usa tal caucho natural modificado para formar una composición de caucho que contiene sílice, se obtiene el efecto de mejorar considerablemente el factor de pérdida y la resistencia al desgaste de la composición de caucho.

10

REIVINDICACIONES

1. Un látex de caucho natural modificado obtenido añadiendo un monómero que contiene grupo alcoxisililo a látex de caucho natural y polimerizándolos por injerto.
- 5 2. Un látex de caucho natural modificado según la reivindicación 1, en el que el porcentaje de injerto del monómero que contiene grupo alcoxisililo es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.
3. Un caucho natural modificado obtenido añadiendo un monómero que contiene grupo alcoxisililo a látex de caucho natural y polimerizándolos por injerto y coagulando y secando a continuación.
- 10 4. Un caucho natural modificado según la reivindicación 3, en el que el porcentaje de injerto del monómero que contiene grupo alcoxisililo es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.
5. Un método para producir un látex de caucho natural modificado, caracterizado porque el monómero que contiene grupo alcoxisililo se añade a látex de caucho natural y se injerta por medio de una polimerización en emulsión.
- 15 6. Un método según la reivindicación 5, en el que el porcentaje de injerto del monómero que contiene grupo alcoxililo es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.
7. Un método para producir un caucho natural modificado, caracterizado porque el monómero que contiene grupo alcoxisililo se añade a látex de caucho natural y se injerta por medio de una polimerización en emulsión y a continuación el polímero resultante se coagula y seca.
- 20 8. Un método según la reivindicación 7, en el que el porcentaje de injerto del monómero que contiene grupo alcoxililo es 0,01-10,0% en masa por componente de caucho del látex de caucho natural.
9. Una composición de caucho que comprende un caucho natural modificado según la reivindicación 3 y sílice.