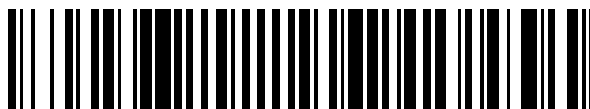


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 402 553**

51 Int. Cl.:

C08C 19/20 (2006.01)

C08L 7/02 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2005** **E 05809088 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.02.2013** **EP 1816144**

54 Título: **Látex de caucho natural modificado y método para producir el mismo, caucho natural modificado y método para producir el mismo, composición de caucho y neumático**

30 Prioridad:

26.11.2004 JP 2004341617

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

06.05.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

KONDOU, HAJIME

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 402 553 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

Látex de caucho natural modificado y método para producir el mismo, caucho natural modificado y método para producir el mismo, composición de caucho y neumático

5 La presente invención se refiere a un látex de caucho natural modificado y a un método para producir el mismo, a un caucho natural modificado y a un método para producir el mismo y a una composición de caucho y a un neumático que usa el caucho natural modificado, y más particularmente a una composición de caucho que presenta excelentes factor de pérdida reducida, resistencia al desgaste y resistencia a la fractura.

10 Últimamente, la reducción del consumo de combustible en automóviles tiene una gran demanda y por tanto se requiere un neumático que presente una baja resistencia a la rodadura. Por este motivo, se requiere una composición de caucho que presente un valor reducido de $\tan \delta$ (en lo sucesivo denominado factor de pérdida reducida) y que presente una excelente formación de calor reducida como composición de caucho usada en la banda de rodadura o similar de un neumático. De igual forma, se requiere que la composición para la banda de rodadura presente características excelentes de resistencia al desgaste y fractura además del factor de pérdida reducida. Con el fin de mejorar el factor de pérdida reducida, la resistencia al desgaste y las características de fractura de la composición de caucho, resulta eficaz mejorar la afinidad entre una sustancia de relleno tal como negro de carbono, sílice o similar y el componente de caucho de la composición de caucho.

15 Por ejemplo, con el fin de mejorar el efecto de refuerzo con la sustancia de relleno mejorando la afinidad entre la sustancia de relleno y el componente de caucho de la composición de caucho, se ha desarrollado un caucho sintético en el que se mejora la afinidad de la sustancia de relleno por medio de una modificación terminal, un caucho sintético en el que se mejora la afinidad de la sustancia de relleno por medio de co-polimerización con un monómero que contiene un grupo funcional y similar.

20 Por otra parte, el caucho natural se usa ampliamente al tiempo que se emplean sus excelentes características físicas, pero no existe técnica alguna en la cual se mejore la afinidad por la sustancia de relleno por medio de la modificación del propio caucho natural con el fin de mejorar en gran medida el efecto de refuerzo con la sustancia de relleno.

25 Por ejemplo, se ha propuesto una técnica para someter a epoxidación el caucho natural. No obstante, en esta técnica, no resulta posible mejorar de manera suficiente la afinidad entre el caucho natural y la sustancia de relleno, de manera que no es posible mejorar de manera suficiente el efecto de refuerzo con la sustancia de relleno. De igual forma, se conoce una técnica en la cual se lleva a cabo una polimerización por injertado mediante la adición de un monómero basado en vinilo sobre látex de caucho natural (véase los documentos JP-A-H05-287121, JP-A-H06-329702, JP-A-H09-025468, JP-A-2000-319339, JP-A-2002-138266 y JP-A-2002-348559). El caucho natural injertado obtenido por medio de la presente técnica se pone en uso práctico como adhesivo o similar. No obstante, en el caucho natural injertado, se injerta una gran cantidad de compuesto vinílico como monómero (20-50% en masa) para modificar las características del propio caucho natural, de manera que cuando se somete a formación de compuesto con una sustancia de relleno, la viscosidad aumenta en gran medida para deteriorar la capacidad de procesado. Además, dado que se introduce una gran cantidad de compuesto vinílico en el interior de la cadena molecular del caucho natural, se dañan las excelentes características físicas inherentes al caucho natural (viscoelasticidad, curva de tensión-deformación y en el ensayo de tracción y similares).

También se presta atención a la descripción de los documentos GB-820262A, JP-02-049040A y US-6184296B.

30 Por tanto, es un objeto de la invención resolver los problemas anteriormente mencionados de las técnicas convencionales y proporcionar una composición de caucho que presente excelentes factor de pérdida reducida, resistencia al desgaste y características de fractura, así como también un neumático que usa la composición de caucho. De igual forma, es otro objeto de la invención proporcionar un caucho natural apropiado para un componente de caucho de la composición de caucho y un método para producir el mismo, y un látex de caucho natural modificado capaz de producir el caucho natural modificado y un método para producir el mismo.

35 El inventor ha llevado a cabo diferentes estudios con el fin de conseguir los objetivos anteriores y ha descubierto que el factor de pérdida reducida, la resistencia al desgaste y las características de fractura de la composición de caucho se pueden mejorar en gran medida usando, como componente de caucho de la composición de caucho, un caucho natural modificado formado por medio de adición de un compuesto mercapto que contiene un grupo polar sobre una molécula de caucho natural, y como resultado de ello se ha conseguido la invención.

40 Es decir, se forma el látex de caucho natural modificado de acuerdo con la invención introduciendo un compuesto mercapto que contiene un grupo polar en el interior del látex de caucho natural con el fin de añadir el compuesto mercapto que contiene el grupo polar a la molécula de caucho natural en el látex de caucho natural.

45 En el látex de caucho natural modificado de acuerdo con la invención, la cantidad añadida de compuesto mercapto que contiene un grupo polar es de 0,01-5,0% en masa basado en el componente de caucho del látex de caucho natural.

En el látex de caucho natural modificado de acuerdo con la invención, el grupo polar del compuesto mercapto que contiene un grupo polar es al menos uno seleccionado entre el grupo formado por grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno, grupo que contiene estaño y grupo alcoxisililo.

De igual forma, el método para producir el látex de caucho natural modificado de acuerdo con la invención se caracteriza por comprender la etapa de introducir el compuesto mercapto que contiene un grupo polar en el interior del látex de caucho natural con el fin de añadir un compuesto mercapto que contiene un grupo polar a la molécula de caucho natural en el látex de caucho natural.

Además, se forma el caucho natural modificado de acuerdo con la invención por medio de coagulación y secado del látex de caucho natural modificado, y el método para producir el caucho natural modificado de acuerdo con la invención se caracteriza por comprender las etapas de coagular y secar el látex de caucho natural modificado.

Además, la composición de caucho de acuerdo con la invención se caracteriza por usar el caucho natural modificado, y el neumático de acuerdo con la invención se caracteriza por usar la composición de caucho en cualquier parte del neumático.

De acuerdo con la invención, se puede proporcionar una composición de caucho que usa, como componente de caucho, un caucho natural modificado formado por medio de adición de un compuesto mercapto que contiene un grupo polar a una molécula de caucho natural y que presenta excelentes factor de pérdida reducida, resistencia al desgaste y características de fractura, así como también un neumático que usa la composición de caucho. De igual forma, se puede proporcionar un caucho natural modificado apropiado para un componente de caucho de dicha composición de caucho y un método para producir el mismo, y un látex de caucho natural modificado capaz de producir el caucho natural modificado y un método para producir el mismo.

A continuación se describe la invención con detalle. El látex de caucho natural modificado de acuerdo con la invención se forma introduciendo un compuesto mercapto que contiene un grupo polar, seleccionado entre el grupo descrito anteriormente, en el interior de un látex de caucho natural con el fin de añadir el compuesto mercapto que contiene un grupo polar a una molécula de caucho natural del látex de caucho natural, y la cantidad añadida del compuesto mercapto que contiene un grupo polar es de 0,01-5,0% en masa basado en el componente de caucho del látex de caucho natural, y el caucho natural modificado de acuerdo con la invención se forma por medio de coagulación y secado del látex de caucho natural modificado, y la composición de caucho de acuerdo con la invención se caracteriza por usar el caucho natural modificado, y el neumático de acuerdo con la invención se caracteriza por usar la composición de caucho en cualquier parte del neumático. Debido a que el compuesto mercapto que contiene un grupo polar presenta una excelente afinidad por varias sustancias de relleno tales como negro de carbono, sílice y similares, el caucho natural modificado del látex de caucho natural modificado presenta elevada afinidad por las diferentes sustancias de relleno, en comparación con el caucho natural sin modificar. En la composición de la invención que usa el caucho natural modificado como componente de caucho, por tanto, la capacidad de dispersión de la sustancia de relleno en el interior del componente de caucho resulta elevada y el efecto de refuerzo de la sustancia de relleno se desarrolla de manera suficiente para hacer que la resistencia al desgaste y la resistencia a la fractura sean excelentes y se mejore en gran medida la reducida formación de calor (factor de pérdida reducida). De igual forma, se pueden mejorar de forma significativa la resistencia a la fractura y la resistencia al desgaste al tiempo que se mejora en gran medida la resistencia a la rodadura por medio del uso de la composición de caucho en un neumático, en particular en la banda de rodadura del neumático.

El látex de caucho natural usado en el látex de caucho natural modificado de la invención no se encuentra particularmente limitado y puede incluir, por ejemplo, un látex de campo, un látex tratado con amoníaco, un látex concentrado por medio de centrifugado, un látex desprovisto de proteínas tratado con un tensioactivo o una enzima y una de sus combinaciones.

El compuesto mercapto que contiene un grupo polar añadido al látex de caucho natural para llevar a cabo la reacción de adición a la molécula de caucho natural en el látex de caucho natural, está seleccionado entre el 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 epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno, grupo que contiene estaño y grupo alcoxisililo. Estos compuestos mercapto que contienen un grupo polar se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

Como compuesto mercapto que contiene un grupo amino se mencionan compuestos mercapto que contienen en la molécula al menos un grupo amino seleccionado entre grupos amino primario, secundario y terciario. Entre los compuestos mercapto que tienen un grupo amino, de manera particular, se prefiere un compuesto mercapto que contiene un grupo amino terciario. Como compuesto mercapto que contiene un grupo amino primario se mencionan 4-mercaptoanilina, 2-mercaptoetilamina, 2-mercaptopropilamina, 3-mercaptopropilamina, 2-mercaptobutilamina, 3-mercaptobutilamina, 4-mercaptobutilamina y similares. Como compuesto mercapto que contiene un grupo amino secundario se mencionan N-metilaminometanotiol, N-etilaminometanotiol, N-metilaminopropanotiol, N-etilaminopropanotiol, N-metilaminobutanotiol, N-etilaminobutanotiol y similares. Como compuesto mercapto que

contiene un grupo amino terciario se mencionan aminoalquil mercaptanos N,N-disustituidos tales como N,N-dimetilaminoetanotiol, N,N-dietilaminoetanotiol, N,N-dimetilaminopropanotiol, N,N-dietilaminopropanotiol, N,N-dimetilaminobutanodiol, N,N-dietilaminobutanotiol y similares. Entre estos compuestos mercapto que contienen un grupo amino, se prefieren 2-mercaptoetilamina, N, N-dimetilaminoetanodiol y similares. Estos compuestos mercapto que contienen un grupo amino se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Como compuesto mercapto que contiene un grupo nitrilo se mencionan 2-mercaptopropanonitrilo, 3-mercaptopropanonitrilo, 2-mercaptobutanonitrilo, 3-mercaptobutanonitrilo, 4-mercaptobutanonitrilo y similares. Estos compuestos mercapto que contienen un grupo nitrilo se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Como compuesto mercapto que contiene un grupo hidroxilo se mencionan compuestos mercapto que tienen en la molécula al menos un grupo hidroxilo seleccionado entre grupos hidroxilo primarios, secundarios y terciarios. Como ejemplos de compuesto mercapto que contiene un grupo hidroxilo se mencionan 2-mercaptoetanol, 3-mercapto-1-propanol, 3-mercapto-2-propanol, 4-mercapto-1-butanol, 4-mercapto-2-butanol, 3-mercapto-1-butanol, 3-mercapto-2-butanol, 3-mercapto-1-hexanol, 3-mercapto-1,2-propanodiol, alcohol 2-mercaptobencílico, 2-mercaptofenol, 4-mercaptofenol y similares. Entre ellos, se prefieren 2-mercaptoetanol y similares. Estos compuestos mercapto que contienen un grupo hidroxilo se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Como compuesto mercapto que contiene un grupo carboxilo se mencionan ácido mercaptoacético, ácido mercaptopropiónico, ácido tiosalicílico, ácido mercaptomalónico, ácido mercaptosuccínico, ácido mercaptobenzoico y similares. Entre ellos, se prefieren ácido mercaptoacético y similares. Estos compuestos mercapto que contienen un grupo carboxilo se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

El anillo heterocíclico que contiene nitrógeno en el compuesto mercapto que contiene el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno está seleccionado entre el grupo que consiste en grupo histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina y melamina. Además, el anillo heterocíclico que contiene nitrógeno puede incluir otro heteroátomo en su anillo. El compuesto mercapto que contiene el grupo piridilo como grupo heterocíclico que contiene nitrógeno incluye 2-mercaptopiridina, 3-mercaptopiridina, 4-mercaptopiridina, 5-metil-2-mercaptopiridina, 5-metil-2-mercaptopiridina y similares, y un compuesto mercapto que contiene otro grupo heterocíclico que contiene nitrógeno incluye 2-mercaptopirimidina, 2-mercapto-5-metilbencimidazol, 2-mercapto-1-metilimidazol, 2-mercaptobencimidazol, 2-mercaptoimidazol y similares. Entre ellos, se prefieren 2-mercaptopiridina, 4-mercaptopiridina y similares. Estos compuestos mercapto que contienen grupo heterocíclico que contiene nitrógeno se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Como compuesto mercapto que tiene un grupo que contiene estaño se mencionan compuestos mercapto que contienen estaño tales como 2-mercaptoetil tri-n-butilestaño, 2-mercaptoetil trimetilestaño, 2-mercaptoetil trifenilestaño, 3-mercaptopropil tri-n-butilestaño, 3-mercaptopropil trimetilestaño, 3-mercaptopropil trifenilestaño y similares. Estos compuestos mercapto que contienen estaño se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Como compuesto mercapto que contiene un grupo alcoxisililo se mencionan 3-mercaptopropil trimetoxisilano, 3-mercaptopropil trietoxisilano, 3-mercaptopropil metil dimetoxisilano, 3-mercaptopropil dimetil metoxisilano, 2-mercaptoetil trimetoxisilano, 2-mercaptoetil trietoxisilano, mercaptometil metil dimetoxisilano, mercaptometil trimetoxisilano y similares. Entre ellos, se prefieren 3-mercaptopropil trimetoxisilano y similares. Estos compuestos mercapto que contienen un grupo alcoxisililo se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

En la invención, se añade comúnmente una disolución formada mediante adición de agua y, si es necesario, un agente emulsionante al látex de caucho natural con el compuesto mercapto que contiene un grupo polar, y se agita a una temperatura dada para llevar a cabo la reacción de adición del compuesto mercapto que contiene un grupo polar al doble enlace de la cadena principal de la molécula de caucho natural del látex de caucho natural. Además de la adición del compuesto mercapto que contiene un grupo polar al látex de caucho natural, se puede añadir con carácter previo el agente emulsionante al látex de caucho natural, o se puede emulsionar el compuesto mercapto que contiene un grupo polar con el agente emulsionante y posteriormente se puede añadir al látex de caucho natural. Además, se puede añadir un peróxido de manera adicional, si resultara necesario. El agente emulsionante apto para uso en el emulsionado del látex de caucho natural y/o el compuesto mercapto que contiene un grupo polar no se encuentra particularmente limitado e incluye tensioactivos no iónicos tales como poli(lauril éter de oxietileno) y similares.

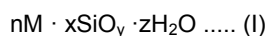
Con el fin de mejorar el factor de pérdida reducida y la resistencia al desgaste de la composición de caucho por medio de la formación de compuesto con una sustancia de relleno tal como negro de carbono, sílice o similar en el interior del caucho natural modificado obtenido a partir del látex de caucho natural modificado sin deteriorar la capacidad de procesamiento, es importante introducir regularmente una pequeña cantidad del compuesto mercapto que contiene un grupo polar en el interior de cada una de las moléculas de caucho natural. Por tanto, preferentemente la reacción de modificación anterior se lleva a cabo con agitación. Por ejemplo, los componentes anteriormente mencionados tales como látex de caucho natural, el compuesto mercapto que contiene un grupo polar y similares se introducen en un recipiente de reacción y se hacen reaccionar a una temperatura de 30 a 80 °C durante 10 minutos a 24 horas para obtener el látex de caucho natural modificado en el que se añade el compuesto mercapto que contiene un grupo polar a la molécula de caucho natural. El látex natural modificado obtenido de este modo se

puede usar en estado de látex como tal, o se puede usar en estado sólido después de coagulación y secado. En el caso de aplicar a la composición de caucho, preferentemente se usa en forma de caucho sólido. En caso de usar el caucho sólido, el látex de caucho natural modificado se coagula y se lava, y posteriormente se seca por medio del uso de una máquina de secado tal como un dispositivo de secado a vacío, un dispositivo de secado con aire, un dispositivo de secado de tambor o similar para obtener el caucho natural modificado en estado sólido. El agente de coagulación usado para coagular el látex de caucho natural modificado no se encuentra particularmente limitado, sino que incluye tanto ácido fórmico, ácido sulfúrico como similares, y sales tales como cloruro de sodio y similares.

En el látex natural modificado y en el caucho natural modificado, la cantidad añadida de compuesto mercapto que contiene un grupo polar se encuentra dentro del intervalo de 0,01-5,0 % en masa, y preferentemente de 0,01-1,0% en masa basado en el componente de caucho del látex de caucho natural. Cuando la cantidad añadida de compuesto mercapto que contiene un grupo polar es menor que 0,01% en masa, no resulta posible mejorar de forma suficiente el factor de pérdida reducida y la resistencia al desgaste de la composición de caucho. Al mismo tiempo, cuando la cantidad añadida de compuesto mercapto que contiene un grupo polar excede 5,0% en masa, las propiedades físicas inherentes al caucho natural tales como viscoelasticidad, característica S-S (curva tensión-deformación en la máquina de ensayo de tracción) y similares se modifican en gran medida para disminuir las propiedades físicas excelentes inherentes al caucho natural y también la capacidad de procesamiento de la composición de caucho puede verse deteriorada en gran medida.

La composición de caucho de acuerdo con la invención se caracteriza por el uso de un caucho natural modificado, y preferentemente además contiene una sustancia de relleno. La cantidad de sustancia de relleno sometida a formación de compuesto no se encuentra particularmente limitada, pero preferentemente se encuentra dentro del intervalo de 5-100 partes en masa, y más preferentemente de 10-70 partes en masa, basado en 100 partes en masa del caucho natural modificado. Cuando la cantidad de sustancia de relleno sometida a formación de compuesto es menor que 5 partes en masa, no es posible obtener las propiedades de refuerzo suficientes, mientras que cuando se excede de 100 partes en masa, la capacidad de procesamiento puede verse deteriorada.

Como sustancia de relleno usada en la composición de caucho de acuerdo con la invención se mencionan negro de carbono y sustancias de relleno inorgánicas. Además, como sustancia de relleno inorgánica se mencionan sílice y compuestos inorgánicos representados por medio de la siguiente fórmula (I):



[en la que M es al menos uno seleccionado entre el grupo que consiste en un metal de aluminio, magnesio, titanio, calcio o circonio, 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]. Estas sustancias de relleno se pueden usar solas o en combinación de dos o más.

Como negro de carbono se mencionan negros de carbono de GPF, FEF, SRF, HAF, ISAF y SAF y similares. Como sílice se mencionan sílice precipitada, sílice pirógena, sílice coloidal y similares. Como compuesto inorgánico de fórmula (I) se mencionan alúmina (Al_2O_3) tal como γ -alúmina o similar; alúmina monohidratada ($Al_2O_3 \cdot H_2O$) tal como boemita, diáspora o similar; hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$] tal como gibsita, bayerita o similar; carbonato de aluminio [$Al_2(CO_3)_3$], hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$], óxido de magnesio (MgO), carbonato de magnesio ($MgCO_3$), talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), atapulgita ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$], óxido de aluminio y magnesio ($MgO \cdot Al_2O_3$), arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), silicato de aluminio (Al_2SiO_5 , $Al_4SiO_4 \cdot 5H_2O$, y similares), silicato de magnesio (Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$ y similares), silicato de calcio (Ca_2SiO_4 y similares), silicato de aluminio y calcio ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$, y similares), silicato de magnesio y calcio ($CaMgSiO_4$), carbonato de calcio ($CaCO_3$), óxido de circonio (ZrO_2), hidróxido de circonio [$ZrO(OH)_2 \cdot nH_2O$], carbonato de circonio [$Zr(CO_3)_2$] y aluminosilicatos cristalinos que contienen hidrógeno que compensa la carga, metales alcalinos o metales alcalino térreos tales como varias zeolitas.

La composición de caucho de la invención se puede someter a formación de compuesto de manera apropiada con aditivos normalmente usados en la industria del caucho tales como un anti-oxidante, un agente de reblandecimiento, un agente de acoplamiento de silano, ácido esteárico, blanco de cinc, un acelerador de vulcanizado, un agente de vulcanizado y similares, con cantidades que no perjudiquen al objeto de la invención además del caucho natural modificado y la sustancia de relleno. Preferentemente, para los presentes aditivos se pueden usar los que se encuentren disponibles comercialmente. Se puede producir la composición de caucho de la invención sometiendo a formación de compuesto el caucho natural modificado con varios aditivos seleccionados de forma apropiada y, si resultara necesario, moliendo, calentando, sometiendo a extrusión o similares.

El neumático de acuerdo con la invención está caracterizado por usar la composición de caucho, y preferentemente por usar la composición de caucho en la banda de rodadura. El neumático que usa la composición de caucho en la banda de rodadura presenta excelentes bajo consumo de combustible, características de fractura y resistencia al desgaste. El neumático de acuerdo con la invención no se encuentra particularmente limitado con tal de que use la composición de caucho anteriormente mencionada en cualquier parte del mismo, y se pueda producir por medio de un método normal. Como gas de inflado del neumático se puede usar aire normal o aire que tenga una presión

parcial de oxígeno regulada pero también gases inertes tales como nitrógeno, argón, helio y similares.

Se proporcionan los siguientes ejemplos a modo de ilustración de la invención y no se pretende que constituyan limitaciones del mismo.

<Ejemplo de Producción 1>

5 (Etapas de modificación del látex de caucho natural)

Se añade agua sobre látex de campo para obtener látex que presenta una concentración de caucho seco de 30%. Se introducen 2000 g del látex en el interior de un recipiente de reacción inoxidable provisto de un agitador y una camisa de regulación de la temperatura, se añade a una emulsión formada previamente añadiendo 10 ml de agua y 90 mg de agente emulsionante [Emulgen 1108, fabricado por Kao Corporation] sobre 1,2 g de 2-mercaptoetilamina y se hace reaccionar a 60 °C durante 8 horas con agitación para obtener un látex de caucho natural modificado.

10

(Etapas de coagulación y de secado)

Posteriormente, se coagula el látex de caucho natural modificado por medio de adición de ácido fórmico para ajustar el pH a 4,7. El sólido obtenido de este modo se trata 5 veces con un almirez, se desmenuza con un triturador y se seca con un dispositivo de aire caliente a 110 °C durante 210 minutos para obtener un caucho A natural modificado. El análisis por medio de cromatografía de gases por pirólisis-espectrometría de masas revela que la cantidad de compuesto mercapto añadida en el caucho A natural modificado resultante es de 0,16% en masa basado en el componente de caucho del látex de caucho natural.

15

<Ejemplos de Producción 2-7>

Se obtienen cauchos naturales modificados B-G de la misma forma que en el Ejemplo de Producción 1 exceptuando que se añade un compuesto mercapto que contiene un grupo polar mostrado en la Tabla 1 en una cantidad mostrada en la Tabla 1 en lugar de 1,2 g de 2-mercaptoetilamina como compuesto mercapto que contiene un grupo polar. De igual forma, las cantidades del compuesto mercapto añadidas en los cauchos naturales modificados B-G se analizan de la misma forma que en el caucho A natural modificado para obtener los resultados mostrados en la Tabla 1.

20

25 <Ejemplo de Producción 8>

Se prepara un caucho natural H por medio de coagulación directa y secando el látex de caucho natural sin la etapa de modificación.

Tabla 1

	Producto	Compuesto mercapto que contiene grupo polar		
		Tipo	Cantidad introducida (g)	Cantidad añadida (% en masa)
Ejemplo de Producción 1	Caucho A natural modificado	2- mercaptoetilamina	1,2	0,16
Ejemplo de Producción 2	Caucho B natural modificado	N,N-dimetilaminoetanotiol	1,7	0,23
Ejemplo de Producción 3	Caucho C natural modificado	2-mercaptopiridina	1,8	0,25
Ejemplo de Producción 4	Caucho D natural modificado	4-mercaptopiridina	1,8	0,25
Ejemplo de Producción 5	Caucho E natural modificado	Mercaptoetanol	1,3	0,17
Ejemplo de Producción 6	Caucho F natural modificado	Ácido Mercaptoacético	1,5	0,19
Ejemplo de Producción 7	Caucho G natural modificado	3-mercaptopropil trimetoxisilano	3,2	0,42
Ejemplo de Producción 8	Caucho H natural	-	-	-

Posteriormente, se prepara la composición de caucho que presenta unas pautas de formación de compuesto como se muestran en la Tabla 2 por medio de molienda de un plasto-molino, y se miden la viscosidad de Mooney, la resistencia a la tracción (Tb), $\tan \delta$ y la resistencia al desgaste y se evalúan por medio de los siguientes métodos con respecto a la composición de caucho. Los resultados de las composiciones de caucho de acuerdo con la pauta 1 se muestran en la Tabla 3, y los resultados de las composiciones de caucho de acuerdo con la pauta 2 se muestran en la Tabla 4.

(1) Viscosidad de Mooney

Se mide la viscosidad de Mooney ML_{1+4} (130 °C) de la composición de caucho a 130 °C de acuerdo con JIS K6300-1994.

(2) Resistencia a la tracción

Con respecto al caucho vulcanizado obtenido por medio de vulcanizado de la composición de caucho a 145 °C durante 33 minutos, se lleva a cabo el ensayo de tracción de acuerdo con JIS K 6301-1995 para medir la resistencia a la tracción (Tb). Cuando mayor sea la resistencia a la tracción, mejor es la resistencia a la fractura.

(3) $\tan \delta$

Con respecto al caucho vulcanizado obtenido por medio de vulcanizado de la composición de caucho a 145 °C durante 33 minutos, se mide la tangente de pérdida ($\tan \delta$) a una temperatura de 50 °C, una deformación de 5% y una frecuencia de 15 Hz usando un dispositivo de medición de la viscoelasticidad [fabricado por RHEOMETRICS Corporation]. Cuando menor sea $\tan \delta$, mejor es el factor de pérdida reducida.

(4) Resistencia al desgaste

Se evalúa la resistencia al desgaste midiendo la cantidad perdida de caucho vulcanizado, que se obtiene por medio de vulcanizado de la composición de caucho a 145 °C durante 33 minutos, con una proporción de deslizamiento de 60% y una temperatura ambiente, haciendo uso de un dispositivo de ensayo de abrasión de Lambourn y mostrado por medio de un índice sobre la base de que un número inverso de la cantidad perdida del Ejemplo Comparativo 1 es 100 en la Tabla 3 y un número inverso de la cantidad perdida del Ejemplo Comparativo 2 es 100 en la Tabla 4, respectivamente. Cuando mayor sea el valor del índice, menor es la cantidad perdida y mejor es la resistencia al desgaste.

Tabla 2

	Cantidad sometida a formación de compuesto (partes en masa)	
	Pauta 1	Pauta 2
Componente de caucho *1	100	100
Negro de carbono N339	50	-
Sílice *2	-	55
Agente de acoplamiento de silano *3	-	5,5
Aceite aromático	5	10
Ácido esteárico	2	2
Anti-oxidante 6C *4	1	1
Blanco de cinc	3	3
Acelerador de vulcanizado DZ *5	0,8	-
Acelerador de vulcanizado DPG *6	-	1
Acelerador de vulcanizado DM *7	-	1
Acelerador de vulcanizado NS *8	-	1
Azufre	1	1,5

- *1 Tipos de componente de caucho usado como se muestra en las Tablas 3 y 4.
 *2 "Nipsil AQ" fabricado por Nippon Silica Industrial Co. Ltd.
 *3 "Si69" fabricado por Degussa, tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo).
 4* N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilen-diamina
 *5 N,N'-díciclohexil-2-benzotiazol sulfenamida
 *6 Difenil guanidina
 *7 Disulfuro de dibenzotiazilo
 *8 N-t-butil-2-benzotiazil sulfenamida

Tabla 3

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo Comparativo 1
Pauta de formación de compuesto	Pauta 1						
Componente de caucho [caucho natural (modificado)]	A	B	C	D	E	F	H
Viscosidad de Mooney ML ₁₊₄ (130 °C)	77	79	71	72	76	79	76
Tb (MPa)	27,4	27,3	27,6	27,6	26,8	26,9	25,4
tan δ	0,158	0,156	0,148	0,149	0,165	0,163	0,192
Resistencia al desgaste (índice)	121	123	126	125	115	117	100

Tabla 4

	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo Comparativo 2
Pauta de formación de compuesto	Pauta 2							
Componente de caucho [caucho natural (modificado)]	A	B	C	D	E	F	G	H
Viscosidad de Mooney ML ₁₊₄ (130 °C)	90	91	82	83	91	92	93	88
Tb (MPa)	25,1	25,3	25,0	25,1	25,2	24,9	25,4	23,9
tan δ	0,115	0,109	0,105	0,106	0,110	0,112	0,106	0,138
Resistencia al desgaste (índice)	119	123	127	125	123	120	126	100

Como se puede observar a partir de la comparación de los ejemplos con el Ejemplo Comparativo de cada una de las Tablas 3 y 4, las características de fractura, el factor de pérdida reducida y la resistencia al desgaste de la composición de caucho se pueden mejorar en gran medida por medio del uso del caucho natural modificado con el compuesto mercapto que contiene un grupo polar en lugar del caucho natural.

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Un látex de caucho natural modificado formado introduciendo un compuesto mercapto que contiene un grupo polar en el interior de un látex de caucho natural para añadir el compuesto mercapto que contiene un grupo polar a una molécula de caucho natural en el látex de caucho natural,
- 5 en el que el grupo polar del compuesto mercapto que contiene un grupo polar es al menos uno seleccionado entre el 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 epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno, grupo que contiene estaño y grupo alcoxisililo; y
- 10 el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno está seleccionado entre el grupo que consiste en histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina y melamina; y
la cantidad añadida del compuesto mercapto que contiene un grupo polar es de 0,01-5,0% en masa basado en el componente de caucho en el látex de caucho natural.
- 15 2. Un método para producir un látex de caucho natural modificado, que comprende la etapa de introducir un compuesto mercapto que contiene un grupo polar en el interior de un látex de caucho natural para añadir el compuesto mercapto que contiene grupo polar a una molécula de caucho natural en el látex de caucho natural,
en el que el grupo polar del compuesto mercapto que contiene el grupo polar es al menos uno seleccionado entre el 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 epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo
20 heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno, grupo que contiene estaño y grupo alcoxisililo; y
el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno está seleccionado entre el grupo que consiste en histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina y melamina; y
- 25 una cantidad añadida del compuesto mercapto que contiene un grupo polar es de 0,01-5,0% en masa basado en el componente de caucho en el látex de caucho natural.
3. Un caucho natural modificado formado por medio de coagulación y secado de un látex de caucho natural modificado que está formado mediante introducción de un compuesto mercapto que contiene un grupo polar en el interior de un látex de caucho natural para añadir el compuesto mercapto que contiene un grupo polar a una molécula de caucho natural en el látex de caucho natural,
- 30 en el que el grupo polar del compuesto mercapto que contiene un grupo polar es al menos uno seleccionado entre el grupo formado por grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno, grupo que contiene estaño y grupo alcoxisililo; y
el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno está seleccionado entre el grupo que consiste en histidina, triazolidina, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina y melamina; y
- 35 una cantidad añadida del compuesto mercapto que contiene un grupo polar es de 0,01-5,0% en masa basado en el componente de caucho en el látex de caucho natural.
4. Un método para producir un caucho natural modificado, que comprende las etapas de coagular y secar el látex de caucho natural modificado de la reivindicación 1.
5. Una composición de caucho que usa el caucho natural modificado de la reivindicación 3.
- 40 6. Un neumático caracterizado por usar la composición de caucho de la reivindicación 5 en cualquier parte del neumático.