

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 403 415**

51 Int. Cl.:

**C08L 7/02** (2006.01)

**C08K 3/04** (2006.01)

**C08J 3/22** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2005 E 05816394 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.02.2013 EP 1834985**

54 Título: **Concentrado de color de caucho sintético y método para producir el mismo**

30 Prioridad:

**20.12.2004 JP 2004367956**

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

**17.05.2013**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU  
TOKYO 104-0031, JP**

72 Inventor/es:

**YAMADA, HIROSHI y  
YANAGISAWA, KAZUHIRO**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 403 415 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

Concentrado de color de caucho sintético y método para producir el mismo.

### Campo técnico

5 La presente invención se refiere a concentrados de color de caucho natural y métodos para producir los concentrados de color de caucho natural. La presente invención particularmente se refiere a un concentrado de color de caucho natural efectivo para lograr una composición de caucho de banda de rodadura que es adecuada para neumáticos de trabajo pesado para caminos escabrosos y que es efectiva para mejorar en gran medida la resistencia a la abrasión de los neumáticos sin afectar la baja acumulación de calor de los neumáticos, y también se refiere a un método para producir el concentrado de color de caucho natural. Además, la presente invención se refiere a una composición de caucho preparada utilizando el concentrado de color de caucho natural y neumáticos, y particularmente se refiere a un neumático para trabajo pesado para caminos escabrosos.

### Técnica antecedente

15 Hasta la fecha, el negro de carbón se ha utilizado como un relleno de refuerzo para cauchos tales como neumáticos. Esto se debe a que el negro de carbón tiene una capacidad de refuerzo y resistencia a la abrasión más alta en comparación con otros rellenos. Se sabe que la microestructuración del negro de carbón es efectiva para mejorar la resistencia a la abrasión y la resistencia a la rasgadura de neumáticos de trabajo pesado para caminos escabrosos. Se sabe que los aglomerados de negro de carbón con una distribución de tamaño estrecha exhiben una capacidad de refuerzo sustancialmente mejorada.

20 Por otro lado, se sabe que un método para producir un caucho fácilmente procesable utiliza un concentrado de color húmedo. El método es el siguiente: se prepara una suspensión de tal manera que se mezcla agua con un relleno tal como negro de carbón o sílice en una relación predeterminada con antelación y el relleno se dispersa finamente en agua con fuerza mecánica; la suspensión y un látex de caucho se mezclan juntos; la mezcla se coagula mediante la adición de un coagulante tal como un ácido, una sal inorgánica o una amina a la mezcla; y el coagulado se recupera y luego se seca.

25 Los siguientes concentrados de color han sido descritos recientemente (Documentos de patente 1 y 2): concentrados de color de caucho natural que no tienen problemas inherentes a los concentrados de color húmedos de caucho natural que contienen caucho natural, negro de carbón, sílice, otro relleno inorgánico y similares, es decir, problemas relacionados con que los concentrados de color húmedos de caucho natural tienen una mejora menor en la procesabilidad en comparación con concentrados de color húmedos que contienen caucho sintético y, por lo tanto, es difícil dispersar uniformemente dichos rellenos pero que tienen alta procesabilidad, capacidad de refuerzo y resistencia a la abrasión.

30 Documento de Patente 1: Publicación de solicitud de patente pendiente de examen japonesa No. 2003-41005 (Reivindicaciones y similares)

35 Documento de Patente 2: Publicación de Solicitud de Patente pendiente de examen japonesa No. 2004-99625 (Reivindicaciones y similares)

### Divulgación de la invención

Problemas a resolver con la invención

40 Teniendo en cuenta la aplicación a neumáticos de trabajo pesado y similares para caminos escabrosos, la microestructuración del negro de carbón a componer y la estrechez de la distribución de los aglomerados pueden intentarse. Estos intentos provocan el deterioro de la dispersión de negro de carbón en caucho y, por lo tanto, se presenta el problema de que no puede lograrse suficiente resistencia a la abrasión y se genera una alta acumulación de calor. Aunque los concentrados de color de caucho natural divulgados en los Documentos de patente 1 y 2 son efectivos para mejorar la procesabilidad, la capacidad de refuerzo y la resistencia a la abrasión de composiciones de caucho, los concentrados de color de caucho natural necesitan mejorarse de modo que se resuelva el problema de la distribución del negro de carbón.

45 Es un objeto de la presente invención proporcionar un concentrado de color de caucho natural efectivo para lograr una composición de caucho de banda de rodadura que sea adecuada para neumáticos de trabajo pesado para caminos escabrosos y que sea efectiva para mejorar en gran medida la resistencia a la abrasión de los neumáticos sin afectar la baja acumulación de calor de los neumáticos y proporcionar un método para producir el concentrado de color de caucho natural.

Otro objeto de la presente invención es proporcionar una composición de caucho natural que se prepara utilizando el concentrado de color de caucho y proporcionar un neumático, particularmente un neumático para trabajo pesado, producido utilizando la composición de caucho, para caminos escabrosos.

Medios para resolver los problemas

Los inventores han realizado intensivas investigaciones para resolver los problemas anteriores y han encontrado que los objetos anteriores pueden alcanzarse de tal manera que se mejora un método para producir un concentrado de color de caucho natural y se utiliza un negro de carbón específico. Esto ha permitido llevar a cabo la presente invención.

5 Un método para producir un concentrado de color de caucho natural de acuerdo con la presente invención incluye una etapa de mezclado que consiste en mezclar un látex de caucho natural con una suspensión que contiene agua y un negro de carbón disperso en la misma. Se mezclan 10 a 100 partes en peso del negro de carbón con 100 partes en peso de un componente de caucho natural en el látex de caucho natural. El negro de carbón cumple con las siguientes condiciones:

10 (1) el área superficial específica de absorción de nitrógeno ( $N_2SA$ ) del mismo, determinada de acuerdo con la norma ASTM D4820-93, es de 120 a 180  $m^2/g$ ;

(2) la relación entre 24M4DBP, determinada de acuerdo con la norma ISO 6894, y  $N_2SA$  está representada por la desigualdad  $15 \leq 24M4DBP - 0,375N_2SA \leq 38$ ; y

15 (3) el modo (Dst) de aglomerados de negro de carbón, determinado de acuerdo con el método descrito más adelante, está representado por la desigualdad  $D_{50} \leq 65$  nm y la relación ( $\Delta D50 / Dst$ ) entre la mitad del ancho ( $\Delta D50$ ) de los aglomerados de negro de carbón y el modo (Dst) de los mismos está representado por la desigualdad  $\Delta D50 / Dst \leq 0,70$ .

Se produce un concentrado de color de caucho natural mediante el método para producir concentrados de color de caucho natural.

20 La presente invención se refiere a una composición de caucho producida utilizando el concentrado de color de caucho natural y también se refiere a un neumático producido utilizando la composición de caucho.

#### Ventajas

25 Un método de producción es efectivo en producir un concentrado de color de caucho natural adecuado para una composición de caucho natural que tiene propiedades altamente equilibradas, tales como procesabilidad, capacidad de refuerzo y resistencia a la abrasión. Una composición de caucho de acuerdo con la presente invención es efectiva para lograr una composición de caucho de banda de rodadura que es adecuada para neumáticos de trabajo pesado para caminos escabrosos y que es efectiva para mejorar en gran medida la resistencia a la abrasión de los neumáticos sin afectar la baja acumulación de calor de los neumáticos.

#### Mejor modo para llevar a cabo la invención

30 Las realizaciones de la presente invención se describirán ahora detalladamente.

35 En la presente invención, es necesario producir una suspensión que contenga agua y un negro de carbón específico, disperso en la misma, de acuerdo con la presente invención con antelación a una etapa de mezclado que consiste en mezclar la suspensión y un látex de caucho natural. Un método de producción de la suspensión no está particularmente limitado y puede ser un método conocido. Por ejemplo, se carga una cantidad predeterminada del negro de carbón y agua en una homomezcladora y luego se mezclan juntos durante un tiempo predeterminado, mediante lo cual puede prepararse la suspensión.

En la producción de la suspensión, la distribución del tamaño de partícula y la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón en la suspensión a base de agua se ajustan preferiblemente dentro de los rangos especificados más adelante.

40 En la etapa de mezclado que consiste en mezclar el látex de caucho natural con la suspensión, que contiene agua y el negro de carbón disperso en la misma, (i) el negro de carbón en la suspensión a base de agua tiene preferiblemente una distribución de tamaño de partícula en la cual el tamaño de partícula promedio en volumen (mv) del mismo es de 25  $\mu m$  o menos y en la cual el tamaño de partícula del percentil 90 en volumen (D90) del mismo es de 30  $\mu m$  o menos y (ii) la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón que se ha recuperado de la suspensión a base de agua mediante secado se mantiene preferiblemente en 93% o más de la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón que aún no ha sido dispersado en agua. La absorción de aceite 24M4DBP es un valor determinado de acuerdo con la norma ISO 6894.

45 Es más preferible que el tamaño de partícula promedio en volumen (mv) del mismo sea 20  $\mu m$  o menos y que el tamaño de partícula del percentil 90 en volumen (D90) del mismo sea de 25  $\mu m$  o menos. Un aumento excesivo en el tamaño de partícula puede causar el deterioro de la dispersión del negro de carbón en caucho, afectando de este modo la capacidad de refuerzo y la resistencia a la abrasión.

50 Si se aplica un esfuerzo cortante excesivo a la suspensión de modo que el tamaño de partícula de la misma se reduzca, la estructura del negro de carbón se destruye y, por lo tanto, la capacidad de refuerzo se ve afectada. Desde esta perspectiva, la absorción de aceite 24M4DBP del relleno que se ha recuperado de la suspensión a base

de agua mediante secado se mantiene preferiblemente en 93% o más de la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón que aún no se ha utilizado para producir la suspensión, y más preferiblemente 96% o más.

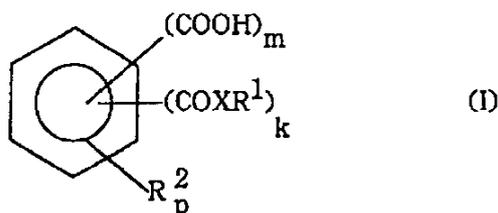
5 El siguiente aparato se utiliza para producir la suspensión de negro de carbón - agua: una mezcladora de alto corte tipo estator-rotor, un homogenizador de alta presión, un homogenizador ultrasónico, un molino coloidal o similares. Por ejemplo, una cantidad predeterminada del relleno y agua se cargan en dicho molino coloidal y luego se mezclan juntos durante un tiempo predeterminado a alta velocidad, mediante lo cual puede prepararse la suspensión.

10 En la presente invención, con el fin de mejorar la procesabilidad, la capacidad de refuerzo y la resistencia a la abrasión, el látex de caucho natural utilizado ha sido tratado preferiblemente en una etapa de escisión que consiste en escindir enlaces amida en el látex de caucho natural. Pueden utilizarse varios procesos para escindir los enlaces amida en el látex de caucho natural. En particular, se utiliza preferiblemente un proceso que utiliza una proteasa o un derivado de ácido policarboxílico aromático.

15 En el proceso que utiliza la proteasa, la proteasa tiene la capacidad de escindir los enlaces amida presentes en un componente de una capa superficial de un látex de caucho natural. Ejemplos de la proteasa incluyen proteasas ácidas, proteasas neutras y proteasas alcalinas. En la presente invención, se utiliza preferiblemente una proteasa alcalina debido a sus efectos.

20 Cuando los enlaces amida se escinden con la proteasa, pueden utilizarse condiciones adecuadas para una enzima utilizada. En el caso en el que se mezcla Alkalase 2,5L Tipo DX producida por Novozymes con el látex de caucho natural, el látex de caucho natural es tratado preferiblemente a una temperatura de 20°C a 80°C. El pH en esta operación es generalmente de 6,0 a 12,0. La cantidad de la proteasa utilizada es generalmente de 0,01 a dos por ciento en peso y más preferiblemente de 0,02 a uno por ciento en peso de la cantidad de látex de caucho natural.

En el proceso que utiliza el derivado de ácido policarboxílico aromático, el derivado de ácido policarboxílico aromático se define como un compuesto representado por la Fórmula (I) a continuación:



25 En la Fórmula (I), m y k representan cada uno un número entero de uno a tres; p representa un número entero de uno a cuatro; la suma de m, k y p es igual a seis; y uno, algunos o todos los grupos carboxilo pueden deshidratarse cuando m es dos o más. X representa oxígeno, NR<sup>3</sup> (R<sup>3</sup> representa hidrógeno o un grupo alquilo con uno a 24 átomos de carbono) u -O(R<sup>4</sup>O)q (R<sup>4</sup> representa un grupo alquileo con uno a cuatro átomos de carbono y q representa un número entero de uno a cinco). R<sup>1</sup> representa un grupo alquilo con uno a 24 átomos de carbono, un grupo alqueno con dos a 24 átomos de carbono o un grupo arilo con seis a 24 átomos de carbono; R<sup>2</sup> representa hidrógeno, -OH, un grupo alquilo, un grupo alqueno o un grupo arilo; y uno, algunos o todos los átomos de hidrógeno de R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> pueden sustituirse por átomos de halógeno.

30 En la presente invención, el derivado de ácido policarboxílico aromático representado por la Fórmula (I) es preferiblemente un derivado de ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico o un anhídrido de los mismos. Ejemplos de derivado de ácido policarboxílico aromático incluyen ftalato de monoestearilo, ftalato de monodecilo, amida ftálica de monoestearilo, lauril ftalato de polioxietileno, trimelitato de monodecilo, trimelitato de monoestearilo, piromelitato de monoestearilo, piromelitato de diestearilo y similares. Las condiciones para mezclar el derivado de ácido policarboxílico aromático con el látex de caucho natural pueden determinarse apropiadamente dependiendo del tipo de látex de caucho natural o del ácido policarboxílico aromático.

35 La cantidad del derivado de ácido policarboxílico agregado es preferiblemente 0,01 a 30 por ciento en peso con respecto a la de látex de caucho natural. Cuando la cantidad del mismo es menor que 0,01 por ciento en peso, la viscosidad Mooney del mismo no puede ser lo suficientemente baja. En cambio, cuando la cantidad del mismo excede 30,0 por ciento en peso, no puede lograrse una ventaja apropiada para un incremento o pueden verse afectadas las propiedades de fractura de caucho vulcanizado. La cantidad del mismo puede variar dentro del rango anterior dependiendo del tipo y/o grado del látex de caucho natural utilizado y es preferiblemente 0,05 a 20 por ciento en peso en vista de los costos y las propiedades.

40 En la etapa de escisión que consiste en escindir los enlaces de amida en el látex de caucho natural, se utiliza preferiblemente un tensioactivo para mejorar la estabilidad del látex. El tensioactivo puede ser aniónico, catiónico o anfótero y es preferiblemente aniónico o catiónico en particular. La cantidad del tensioactivo utilizada puede

## ES 2 403 415 T3

ajustarse apropiadamente dependiendo de las propiedades del látex de caucho natural y es generalmente de 0,01 a dos por ciento en peso y preferiblemente de 0,02 a uno por ciento en peso de la cantidad del látex de caucho natural.

El negro de carbón utilizado en la presente memoria debe cumplir con las siguientes condiciones:

- 5 (1) el área superficial específica de absorción de nitrógeno ( $N_2SA$ ) del mismo es de 120 a 180  $m^2/g$  y preferiblemente de 120 a 170  $m^2/g$ ;
- (2) la relación entre 24M4DBP y  $N_2SA$  está representada por la desigualdad  $15 \leq 24M4DBP - 0,375N_2SA \leq 38$  y preferiblemente representada por la desigualdad  $27 \leq 24M4DBP - 0,37N_2SA \leq 38$ ; y
- 10 (3) el modo (Dst) de los aglomerados de negro de carbón está representado por la desigualdad  $Dst \leq 65$  nm y la relación ( $\Delta D50 / Dst$ ) entre la mitad del ancho ( $\Delta D50$ ) de los aglomerados de negro de carbón y el modo (Dst) de los mismos está representada por la desigualdad  $\Delta D50 / Dst \leq 0,70$ .

En el ítem (1) anterior, cuando el área superficial específica de absorción de nitrógeno ( $N_2SA$ ) es menor que 120  $m^2/g$ , una composición de caucho puede tener insuficiente resistencia a la abrasión. En cambio, incluso si el área superficial específica de absorción de nitrógeno ( $N_2SA$ ) excede los 180  $m^2/g$ , la dispersión del negro de carbón en la composición de caucho es no uniforme y, por lo tanto, la composición de caucho puede tener insuficiente resistencia a la abrasión.

El  $N_2SA$  del negro de carbón es un valor determinado de acuerdo con la norma ASTM D4820-93.

En el ítem (2) anterior, cuando el valor de la expresión  $24M4DBP - 0.375N_2SA$  es mayor que 38, el negro de carbón tiene una gran estructura y, por lo tanto, la resistencia a la rasgadura es insuficiente. En cambio, cuando el valor de la misma es menor que 15, la estructura no se desarrolla lo suficiente y, por lo tanto, la resistencia a la abrasión es insuficiente. La absorción de aceite 24M4DBP es un valor determinado después de que se comprime negro de carbón repetidamente a una presión de 24.000 psi cuatro veces, es decir, un valor determinado de acuerdo con la norma ISO 6894.

En el ítem (3) anterior, cuando los aglomerados de negro de carbón tienen un modo (Dst) mayor que 65 nm, la resistencia a la abrasión es insuficiente. Cuando la relación ( $\Delta D50 / Dst$ ) excede 0,70, no puede lograrse una mejora suficiente en la resistencia a la abrasión.

El término "aglomerados" utilizado en la presente memoria significa partículas secundarias utilizadas para analizar el negro de carbón mediante sedimentación centrífuga. La expresión "modo (Dst)" utilizada en la presente memoria significa una de las propiedades de los aglomerados de negro de carbón o el tamaño modal en la curva de distribución de tamaño equivalente de Stokes, es decir, el tamaño de frecuencia máximo (Dst). La expresión "mitad del ancho ( $\Delta D50$ )" utilizada en la presente memoria significa la mitad del ancho ( $\Delta D50$ ) de una curva de distribución que corresponde al tamaño de frecuencia máximo (Dst).

Estas propiedades pueden determinarse utilizando un Fotosedimentómetro de Disco Centrifugo (DCP:BI-DCP, fabricado por Brook Haven), tal como se describe más adelante. A una solución acuosa que contiene 20 por ciento en volumen de etanol y una ligera cantidad de un tensioactivo, se le agregan 50 mg/l del negro de carbón. El negro de carbón se dispersa completamente en la solución mediante tratamiento ultrasónico. En un disco rotatorio se vierten 10 ml de agua destilada y 1 ml de una solución amortiguadora (una solución acuosa de etanol al 20%) con el fin de formar una solución de sedimentación (una solución de centrifugado). El disco rotatorio se hace girar a 8000 rpm. En el disco rotatorio se vierten 0,5 ml de dispersión de negro de carbón utilizando una jeringa de modo que se inicia la sedimentación centrífuga. La curva de distribución de los aglomerados puede prepararse mediante sedimentación fotoeléctrica.

Por lo tanto, el "modo (Dst)" puede ser considerado como el tamaño promedio medio de los aglomerados de negro de carbón cuando un tamaño equivalente de Stokes que corresponde a la frecuencia máxima (en realidad, la absorbancia determinada mediante análisis óptico) en la curva de distribución de tamaño equivalente de Stokes de los aglomerados obtenidos mediante el procedimiento anterior se define como un tamaño modal (Dst). La "mitad del ancho ( $\Delta D50$ )" es como se describe a continuación: el valor absoluto de la diferencia entre dos tamaños equivalentes de Stokes diferentes para obtener el 50% de frecuencia del tamaño modal (Dst) se considera como la mitad del ancho ( $\Delta D50$ ) (nm) de los aglomerados. Es decir, la diferencia entre dos tamaños diferentes que corresponden a la mitad del tamaño modal (Dst) se considera como ( $\Delta D50$ ) (nm).

En el concentrado de color de caucho natural de acuerdo con la presente invención, la concentración del relleno que incluye el negro de carbón en la suspensión es preferiblemente de 0,5 a 60 por ciento en peso y más preferiblemente de uno a 30 por ciento en peso. La cantidad del negro de carbón es preferiblemente de 10 a 100 partes en peso y más preferiblemente de 25 a 80 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de un componente de caucho en el concentrado de color de caucho natural. Cuando la cantidad del negro de carbón es menor que diez partes en peso, no puede lograrse una capacidad de refuerzo suficiente. En cambio, cuando la cantidad del negro de carbón excede 100 partes en peso, la procesabilidad puede ser insuficiente.

5 Ejemplos de una técnica para mezclar la suspensión y el látex de caucho natural juntos incluyen una técnica en la cual la suspensión se carga en, por ejemplo, una homomezcladora y el látex se agrega entonces por goteo a la suspensión mientras se agita la suspensión y una técnica en la cual la suspensión se agrega por goteo al látex mientras se agita el látex. Alternativamente, puede utilizarse la siguiente técnica: una técnica en la cual se permite que la suspensión y el látex fluyan a una tasa predeterminada y el flujo de la suspensión y el flujo del látex se mezclan juntos mediante agitación hidráulica intensa.

10 Después de que se termina el mezclado anterior, el concentrado de color de caucho natural se coagula con un coagulante tal como un ácido, incluido ácido fórmico y ácido sulfúrico, o una sal, incluido cloruro de sodio. Alternativamente, en la presente invención, el concentrado de color de caucho natural puede coagularse mediante mezclado de la suspensión y el látex juntos sin utilizar dicho coagulante.

El concentrado de color puede contener, además, varios aditivos tales como otro relleno, incluido sílice o un relleno inorgánico, un tensioactivo, un agente de vulcanización, un agente anti-envejecimiento, un colorante y un dispersante, según sea necesario, además del negro de carbón.

15 El concentrado de color generalmente se seca en la etapa final. En la presente invención, puede utilizarse el siguiente secador: un secador normal tal como un secador de vacío, secador de aire, un secador de tambor o un secador de manos. Con el fin de mejorar la dispersión del negro de carbón, el concentrado de color se seca preferiblemente mientras se aplica un esfuerzo cortante mecánico al mismo. Esto proporciona caucho con una procesabilidad y una capacidad de refuerzo excelentes y que es efectivo para reducir el consumo de combustible. Puede utilizarse una amasadora normal para secar el concentrado de color. En vista de la productividad industrial, se utiliza preferiblemente una amasadora continua. Alternativamente, se utiliza más preferiblemente un extrusor de amasado que incluye múltiples tornillos corrotantes o contrarrotantes.

20 En la etapa de secado del concentrado de color con un esfuerzo cortante aplicado al mismo, el contenido de agua en el concentrado de color sin secar es preferiblemente 10% o más. Cuando el contenido de agua es menor que 10%, la etapa de secado puede resultar en una ligera mejora en la dispersión del relleno.

25 Tal como se describió anteriormente, el concentrado de color se produce de tal manera que el látex de caucho natural se mezcla con la suspensión preparada mediante la dispersión del negro de carbón en agua y la mezcla se coagula.

30 Una composición de caucho de acuerdo con la presente invención se produce utilizando el concentrado de color de caucho natural. La composición de caucho puede contener varios agentes, tales como un agente de vulcanización, un acelerador de vulcanización, un agente anti-envejecimiento, un retardador de sobrecalentamiento, óxido de zinc y ácido esteárico, generalmente utilizados en la industria del caucho, siempre que el objeto de la presente invención no se vea afectado.

35 Se produce un neumático de acuerdo con la presente invención de manera tal que la composición de caucho se utiliza para formar la banda de rodadura del mismo. La composición de caucho puede impartir ventajas significativas para neumáticos de trabajo pesado para caminos escabrosos.

### Ejemplos

La presente invención se describirá ahora con más detalle con referencia a ejemplos.

Se realizaron varias pruebas en ejemplos y ejemplos comparativos como se describe a continuación.

#### (1) Prueba de resistencia a la abrasión

40 Se prepararon varios neumáticos con un tamaño de 1000R20 14PR de tal manera que se utilizaron muestras de composiciones de caucho para formar bandas de rodadura de neumáticos. Después de que a cada neumático se le hizo andar por un camino escabroso por 6000 km, el índice de resistencia a la abrasión del neumático se determinó a partir de la siguiente ecuación en base a la distancia recorrida del neumático por 1 milímetro de pérdida por abrasión:

45 
$$\text{Índice de resistencia a la abrasión} = (\text{distancia de recorrido de cada neumático evaluado} / \text{pérdida por abrasión de cada neumático evaluado}) / (\text{distancia de recorrido del neumático del Ejemplo comparativo 3} / \text{pérdida por abrasión del neumático del Ejemplo comparativo 3}).$$

Cuanto mayor es el índice, mejor es la resistencia a la abrasión.

#### (2) Prueba de acumulación de calor

50 La  $\tan \delta$  se determinó con un espectrómetro (una amplitud de tensión dinámica de 1%, una frecuencia de 52 Hz, y una temperatura de medición de 25°C) fabricado por TOYOSEIKI. El índice de acumulación de calor se calculó a partir de la siguiente ecuación: Índice de acumulación de calor =  $(\tan \delta \text{ de cada muestra de tira}) / (\tan \delta \text{ de muestra de tira del Ejemplo comparativo 3})$ .

Cuanto menor es el índice, menor es la acumulación de calor.

(Etapa de preparación de látex)

5 Un látex de campo de caucho natural (un contenido de caucho de 24,2%) se diluyó a un contenido de caucho de 20% con agua desionizada. Al látex de campo de caucho natural diluido se le agregaron 0,5% de un tensioactivo aniónico (Demol N producido por Kao Corporation) y 0,1% de una proteasa alcalina (Alkalase 2,5L Type DX producida por Novozymes). La mezcla se agitó a 40°C durante ocho horas, con lo cual se escindieron los enlaces amida en el látex de campo de caucho natural.

(Etapa de preparación de una suspensión de negro de carbón - agua)

10 Dentro de un molino coloidal con un diámetro de rotor de 50 mm se cargaron 1425 g de agua desionizada y 75 g de uno de varios negros de carbón que se muestran en la Tabla 1. La mezcla se agitó durante diez minutos en una brecha entre rotor-estator de 1mm y una velocidad de rotación de 1500 rpm.

(Etapa de coagulación)

15 El látex y cada suspensión preparada como se describió anteriormente se cargaron en una homomezcladora de modo que 45 partes en peso del negro de carbón se mezclaron con 100 partes en peso de un componente de caucho en la misma. Mientras se agitaba cada mezcla, se agregó ácido fórmico a la mezcla hasta que la mezcla alcanzó un pH de 4,5. Un concentrado de color coagulado se recuperó de la mezcla, se lavó con agua, y se deshidrató hasta que el contenido de agua en el mismo se redujo a aproximadamente 40%.

(Etapa de secado)

20 El concentrado de color se secó a una temperatura de barril de 120°C y una velocidad de rotación de 100 rpm mediante un proceso de extrusor de amasado de doble tornillo utilizando un extrusor de amasado de doble tornillo (tornillos corrotantes con un diámetro de 30 mm, L/D=35, y tres respiraderos) fabricado por Kobe Steel. La cantidad del negro de carbón en el concentrado de color obtenido fue de 45 partes en peso con respecto a 100 partes en peso del caucho natural, respectivamente.

25 En los Ejemplos comparativos 1 y 2 que se muestran en la Tabla 1, se utilizaron las siguientes composiciones en lugar del concentrado de color: composiciones de caucho, denominadas mezclas en seco, preparadas mediante la mezcla de 100 partes en peso de caucho natural y 45 partes en peso de negros de carbón que se muestran en la Tabla 1 junto con una mezclador interno.

(Etapa de preparación de composiciones de caucho)

30 Cada caucho compuesto de negro de carbón (100 partes en peso de caucho natural y 45 partes en peso de uno o más negros de carbón) preparados utilizando uno o más concentrados de color o las mezclas en seco, estaba compuesto por tres partes en peso de óxido de zinc (Grado 1, producido por Hokusui Chemical), 1,5 partes en peso de azufre (producido por Karuizawa Seirensho), dos partes en peso de ácido esteárico (producido por NOF Corporation), una parte en peso de un acelerador de vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, NOCCELER CZ, producido por Ouchishinko Chemical Industrial Co., Ltd.), y una parte en peso de un agente anti-envejecimiento (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina, NOCRAC 6C, producido por Ouchishinko Chemical Industrial Co., Ltd.). La mezcla se amasó en una mezclador interno, mediante el cual se preparó una composición de caucho. Se evaluó la resistencia a la abrasión y acumulación de calor de la composición de caucho resultante. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

Tabla 1

Tipo de mezclado	Ejemplo comparativo 1		Ejemplo comparativo 2		Ejemplo comparativo 3		Ejemplo comparativo 4		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3
	Mezclas en seco		Mezclas en seco		Mezclas en seco		Mezclas en seco		Concentrados de color de caucho natural		
	A	C	A	C	A	C	A	B	C	D	E
Negro de carbón <sup>(1)</sup>	120	128	120	128	120	128	120	145	128	158	149
N <sub>2</sub> SA (m <sup>2</sup> /g)	100	82	100	82	100	82	100	102	82	94	80
24M4DBP (ml/100 g)	67	60	67	60	67	60	67	56	60	54	48
Dst (nm)	47	41	47	41	47	41	47	51	41	38	33
D50 / Dst	0,70	0,68	0,70	0,68	0,70	0,68	0,70	0,91	0,68	0,70	0,69
24M4DBP - 0,375 x N <sub>2</sub> SA	55	34	55	34	55	34	55	48	34	35	24
Negro de carbón en suspensión	-	-	-	-	-	-	-	9,4	9,0	10,1	9,3
	-	-	-	-	-	-	-	14,4	14,3	16,2	14,8
Negro de carbón recuperado	-	-	-	-	-	-	-	99	80	91	78
	-	-	-	-	-	-	-	97,1	97,7	96,8	97,5
Resistencia a la abrasión (índice)	94	103	100	103	100	103	108	108	114	122	121
Acumulación de calor (índice)	106	111	100	111	100	111	107	107	97	105	101

(1) Negro de carbón A: N234  
 Negro de carbón B: N134  
 Negros de carbón C a E: (las condiciones de producción se muestran en la Tabla 2 a continuación).

Tabla 2

Especies de carbono	C	D	E
Tasa de alimentación de aire para la producción (kg/h)	1380	1450	1420
Temperatura de precalentamiento de aire (°C)	662	670	665
Tasa de alimentación de combustible (kg/h)	83	86	85
Excedentes de aire en el gas de combustión (%)	17,3	18,9	17,8
Tasa de alimentación de aceite fuente (kg/h)	285	252	259
Presión de atomización de aceite fuente (MPa)	2,2	2,3	2,2
Temperatura de precalentamiento de aceite fuente (°C)	210	215	195
Cantidad de potasio (con respecto a la cantidad de aceite fuente) (ppm)	43	15	45

Tal como se evidencia de la Tabla 1, las composiciones de caucho de los Ejemplos 1 a 3 que cumplen con todos los requisitos especificados en la presente memoria han mejorado más en la distribución y estructura en comparación con las composiciones de los Ejemplos comparativos 1 a 4. Por lo tanto, las composiciones de caucho de los Ejemplos 1 a 3 tienen una resistencia a la abrasión mejorada, es decir, tienen alta resistencia a la abrasión y baja acumulación de calor.

5

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un método para producir concentrados de color de caucho natural que comprende una etapa de mezclado que consiste en mezclar un látex de caucho natural con una suspensión que contiene agua y un negro de carbón disperso en la misma, en donde 10 a 100 partes en peso del negro de carbón se mezcla con 100 partes en peso de un componente de caucho natural en el látex de caucho natural y el negro de carbón cumple con las siguientes condiciones:
- (1) el área de superficie específica de absorción de nitrógeno ( $N_2SA$ ) del mismo, determinada de acuerdo con la norma ASTM D4820-93, es de 120 a 180  $m^2/g$ ;
- 10 (2) la relación entre 24M4DBP, determinada de acuerdo con la norma ISO 6894, y  $N_2SA$  está representada por la desigualdad  $15 \leq 24M4DBP - 0,375N_2SA \leq 38$ ; y
- (3) el modo ( $Dst$ ) de los aglomerados de negro de carbón, determinado de acuerdo con el método descrito en la presente memoria, está representado por la desigualdad  $Dst \leq 65$  nm y la relación ( $\Delta D50 / Dst$ ) entre la mitad del ancho ( $\Delta D50$ ) de los aglomerados de negro de carbón y el modo ( $Dst$ ) de los mismos está representada por la desigualdad  $\Delta D50 / Dst \leq 0,70$ .
- 15 2. El método para producir concentrados de color de caucho natural de acuerdo con la reivindicación 1, en donde, en la etapa de mezclado, (i) el negro de carbón en la suspensión a base de agua tiene una distribución de tamaño de partícula en la cual el tamaño de partícula promedio en volumen ( $mv$ ) del mismo es de 25  $\mu m$  o menos y en la cual el tamaño de partícula del percentil 90 en volumen ( $D90$ ) del mismo es de 30  $\mu m$  o menos y (ii) la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón que se ha recuperado de la suspensión a base de agua mediante secado se mantiene en 93% o más de la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón que aún no ha sido dispersado en agua.
- 20 3. El método para producir concentrados de color de caucho natural de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el látex de caucho natural ha sido tratado en una etapa de escisión que consiste en escindir enlaces amida en el látex de caucho natural.
- 25 4. El método para producir concentrados de color de caucho natural de acuerdo con la reivindicación 3, en donde la etapa de escisión utiliza una proteasa y/o un derivado de ácido policarboxílico aromático.
5. El método para producir concentrados de color de caucho natural de acuerdo con la reivindicación 4, en donde la proteasa es alcalina.
- 30 6. El método para producir concentrados de color de caucho natural de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde el látex de caucho natural y/o la suspensión contiene un tensioactivo.
7. El método para producir concentrados de color de caucho natural de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el concentrado de color de caucho natural preparado en la etapa de mezclado se coagula y luego se seca en una etapa de secado mientras se aplica un esfuerzo cortante mecánico al mismo.
- 35 8. El método para producir concentrados de color de caucho natural de acuerdo con la reivindicación 7, en donde la etapa de secado utiliza una amasadora continua para secar.
9. El método para producir concentrados de color de caucho natural de acuerdo con la reivindicación 8, en donde la amasadora continua es un extrusor de amasado de múltiples tornillos.
10. Un concentrado de color de caucho natural producido por el método para producir concentrados de color de caucho natural de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9.
- 40 11. Un neumático producido utilizando una composición de caucho producida utilizando el concentrado de color de caucho natural de acuerdo con la reivindicación 10.