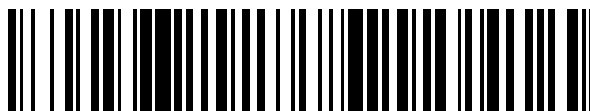


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 441 116**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)

C08C 1/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **25.11.2008** **E 08856200 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **20.11.2013** **EP 2218749**

54 Título: **Método para producir lote maestro de caucho natural, lote maestro de caucho natural, composición de caucho, y neumático**

30 Prioridad:

03.12.2007 JP 2007312686

12.02.2008 JP 2008030347

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

31.01.2014

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

YAMADA, HIROSHI;
NAKAYAMA, ATSUSHI y
URATA, TOMOHIRO

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 441 116 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

Método para producir lote maestro de caucho natural, lote maestro de caucho natural, composición de caucho, y neumático

Campo técnico

- 5 La presente invención se refiere a un método de producción de un lote maestro de caucho natural.

Antecedentes de la técnica

- 10 En los neumáticos para carreteras rugosas o cargas pesadas, para mejorar la resistencia a la abrasión, se ha usado ampliamente hasta ahora un contenido bajo de negro de humo en la estructura. Sin embargo, para impedir que ocurra el caso de que el caucho sea blando y por ello se deforme fácilmente, la carga de negro de humo es frecuentemente alta. Por esa razón, había implicado un problema en que no sólo se deteriora la dispersión del negro de humo en el caucho, con lo que no se obtiene suficiente resistencia a la abrasión, sino que también se causa una generación de calor aumentada.

- 15 Para mejorar la procesabilidad, propiedades reforzantes y resistencia a la abrasión, se conoce un método de producción de un lote maestro de caucho natural que incluye una etapa de escisión de enlaces amida en un látex de caucho natural y una etapa de mezclar el látex después de la etapa de escisión de enlaces amida referida y una suspensión acuosa de una carga inorgánica tal como negro de humo, sílice, alúmina, carbonato de calcio, dispersada en agua (véase, por ejemplo, el Documento de Patente 1).

- 20 Sin embargo, el Documento de Patente 1 (JP-A-2004-99625) no describe medios para mejorar la dispersabilidad del negro de humo. Por consiguiente, en neumáticos que usan el lote maestro de caucho natural obtenido por el método de producción del Documento de Patente 1, no está claro si es obtenible una acumulación de calor más baja.

Descripción de la invención

Problema a ser solucionado por la invención

- 25 Un objeto de la presente invención es proporcionar un lote maestro de caucho natural capaz de producir una composición de caucho para bandas de rodadura que tiene una resistencia a la abrasión favorable sin perjudicar a la baja acumulación de calor, y un neumático que usa la composición de caucho referida.

Medios para solucionar los problemas

Para conseguir los objetos anteriores, los presentes inventores hicieron investigaciones extensivas e intensivas. Como resultado, han llegado a la presente invención descrita a continuación y han encontrado que se pueden solucionar los problemas anteriores.

- 30 Específicamente, la presente invención se refiere a un método de producción de un lote maestro de caucho natural que incluye una etapa de mezcla, de mezclar un látex de caucho natural y una suspensión acuosa que tiene negro de humo dispersado en agua, en donde una cantidad de mezcla del negro de humo anterior es de 10 a 100 partes en masa basada en 100 partes en masa de un componente de caucho natural en el látex de caucho natural anterior; y el negro de humo referido es satisfecho con las relaciones expresadas por (1) un área superficial específica de adsorción en bromuro de cetiltrimetilamonio (denominado a veces en la presente memoria en lo sucesivo "CTAB") que cae dentro del intervalo de $120 < \text{área superficial específica de adsorción CTAB (m}^2/\text{g)} < 160$, (2) una absorción en aceite DBP comprimido (denominado a veces en la presente memoria en lo sucesivo "24M4DBP") que cae dentro del intervalo de $50 < 24\text{M4DBP (mL/100 g)} < 100$, y (3) una transmitancia de decoloración en tolueno que cae dentro del intervalo de $75 < \text{transmitancia de decoloración en tolueno (\%)} < 95$.

- 40 Adicionalmente, la invención se refiere al método de producción de un lote maestro de caucho natural en donde, en la etapa de mezcla, la absorción en aceite 24M4DBP del negro de humo seco y recuperado de la suspensión acuosa se mantiene a 93% o más de la absorción en aceite 24M4DBP antes de dispersar en agua (medido por el siguiente método: se tomaron 600 g de una suspensión de negro de humo preparada uniforme, se extendieron sobre una cuba hecha de acero inoxidable tan uniformemente como fue posible, y después se secaron en una estufa a 105°C durante 3 horas, la absorción en aceite 24M4DBP se midió según ISO 6894).

La invención se refiere al método de producción de un lote maestro de caucho natural, que comprende además:

una etapa de coagulación, de coagular un lote maestro húmedo de caucho natural obtenido mediante la etapa de mezcla, y

una etapa de secado, de someter el lote maestro húmedo de caucho natural a un tratamiento de secado, en donde

- 50 el tratamiento de secado en la etapa de secado es un tratamiento para realizar un secado mientras se aplica una fuerza de cizallamiento mecánico.

También, la presente invención se refiere a un lote maestro de caucho natural producido por el método de producción anterior de un lote maestro de caucho natural. Además, la presente invención se refiere a una composición de caucho que usa el lote maestro de caucho natural anterior. Además, la presente invención se refiere a un neumático que usa la composición de caucho anterior.

- 5 Según la presente invención, es posible proporcionar un lote maestro de caucho natural a partir del cual se puede producir una composición de caucho para bandas de rodadura que tiene una resistencia a la abrasión favorable sin perjudicar a la baja acumulación de calor, y a un método de producción de la misma.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

[1. Lote maestro de caucho natural y método de producción del mismo]

- 10 El método de producción de un lote maestro de caucho natural de la presente invención incluye una etapa de mezcla, de mezclar un látex de caucho natural y una suspensión acuosa que tiene negro de humo dispersado en agua. Es preferible que se incluya una etapa de escisión de enlaces amida antes de la etapa de mezcla; y es preferible que se incluyan una etapa de coagulación y una etapa de secado después de la etapa de mezcla. Las etapas respectivas se describen a continuación.

- 15 (Etapa de mezcla)

Una cantidad de mezcla de negro de humo en la mezcla de un látex de caucho natural y una suspensión acuosa se regula a de 0 a 100 partes en masa basada en 100 partes en masa de un componente de caucho natural en el látex de caucho natural. Cuando la cantidad de mezcla de negro de humo es menos que 10 partes en masa, no se obtiene suficiente resistencia a la abrasión, mientras que cuando excede de 100 partes en masa, la acumulación de calor baja es disminuida. La cantidad de mezcla del negro de humo es preferiblemente de 20 a 80 partes en masa, y más preferiblemente de 30 a 60 partes en masa.

En la presente invención, un área superficial específica de adsorción en bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) (m^2/g) de negro de humo es regulada para que caiga dentro del intervalo de $120 < \text{CTAB} < 160$. Cuando el área superficial específica en CTAB no es más que 120, no se asegura una resistencia a la abrasión suficiente, mientras que cuando es 160 o más, la acumulación de calor es deteriorada en gran medida.

También, una absorción en aceite DBP comprimido (24M4DBP) es regulada para que caiga dentro del intervalo de $50 < 24\text{M4DBP (mL/100 g)} < 100$. Cuando el 24M4DBP no es más que 50, no se obtiene un efecto de mejora de la resistencia a la abrasión, mientras que cuando es 100 o más, la resistencia a la abrasión es disminuida. El 24M4DBP es preferiblemente de 55 a 90, y más preferiblemente de 65 a 85.

Una transmitancia de decoloración en tolueno es regulada para que caiga dentro del intervalo de $75 < \text{transmitancia de decoloración en tolueno (\%)} < 95$. Aunque el lote maestro se forma en una suspensión que tiene negro de humo dispersado en un sistema acuoso, dado que el negro de humo es insoluble en agua, apenas se mezcla. Sin embargo, se pretende que el llamado negro de humo de bajo tolueno, cuya transmitancia de decoloración en tolueno cae dentro del intervalo anterior, tenga varios grupos funcionales; y de los grupos funcionales, un grupo que contiene oxígeno aumenta la polaridad, y por lo tanto, cuando su número es grande, la dispersabilidad del negro de humo en agua es mejorada. También, se pretende que el número de un sitio de reacción con un polímero sea grande. Por consiguiente, cuando se aplica un negro de humo que tiene un gran número de grupos que contienen oxígeno (negro de humo de bajo tolueno) a un lote maestro, aumentando de este modo la dispersabilidad en el sistema acuoso y mejorando la reactividad con el polímero, las propiedades reforzantes con el polímero pueden ser mejoradas, y la resistencia a la abrasión puede ser mejorada. La transmitancia de decoloración en tolueno es preferiblemente de 80 a 93, y más preferiblemente de 83 a 93. Como negro de humo anterior para ser usado en la presente invención, por ejemplo, se pueden usar también productos disponibles en el mercado.

También, es preferible que la distribución de tamaños de partícula del negro de humo en la suspensión acuosa no sea más que $25 \mu\text{m}$ en términos de un tamaño de partícula medio volumétrico (mv) y no más que $30 \mu\text{m}$ en términos de un tamaño de partícula volumétrico de 90% (D90). Cuando el tamaño de partícula medio volumétrico (mv) no es más que $25 \mu\text{m}$, y el tamaño de partícula volumétrico de 90% (D90) no es más que $30 \mu\text{m}$, la dispersión del negro de humo en el caucho se hace más favorable, y las propiedades reforzantes y resistencia a la abrasión son mejoradas más.

Cuando se aplica excesivamente una fuerza de cizallamiento a la suspensión con el fin de hacer pequeño el tamaño de partícula del negro de humo, la estructura del negro de humo se rompe, causando de este modo una disminución de las propiedades reforzantes. Por tanto, es preferible realizar la mezcla para que mantenga la absorción en aceite 24M4DBP del negro de humo secado y recuperado de la suspensión acuosa a 93% o más, y más preferiblemente 96% o más de la absorción en aceite 24M4DBP antes de dispersar en agua.

En la etapa de mezcla, es necesario que la suspensión acuosa que tiene negro de humo dispersado en agua se produzca de antemano. Sin embargo, se pueden emplear métodos conocidos públicamente para este método de producción de una suspensión acuosa, y no hay restricción particular.

Para la producción de la suspensión acuosa de negro de humo, son útiles un mezclador de alto cizallamiento de tipo rotor-estator, un homogeneizador de alta presión, un homogeneizador ultrasónico, un molino de coloides, y un homomezclador. Por ejemplo, es posible preparar la suspensión acuosa referida cargando cantidades prescritas de negro de humo y agua en un homomezclador y agitando la mezcla durante un cierto periodo de tiempo.

- 5 Una concentración de negro de humo en la suspensión acuosa es preferiblemente de 0,5% en peso a 30% en peso en relación a la suspensión, y su intervalo especialmente preferido es de 1% en peso a 15% en peso.

Se obtiene mediante la etapa de mezcla anterior un lote maestro húmedo de caucho natural. El lote maestro de caucho natural de la presente invención se obtiene sometiendo este lote maestro húmedo de caucho natural a diversos tratamientos. Sin embargo, en la presente invención, como ya se describió, es preferible que se proporcionen diversas etapas antes y después de la etapa de mezcla.

10

(Etapas de escisión de enlaces amida)

El látex de caucho natural a ser usado en la etapa de mezcla puede ser uno que ha sido sometido a una etapa de escisión de enlaces amida en el látex. Cuando los enlaces amida son escindidos de antemano, se puede reducir el inconveniente de que se produce un aumento en la viscosidad del caucho por enmarañamiento de moléculas unas con otras debido a propiedades de enlace de hidrógeno entre enlaces amida, y la procesabilidad puede ser mejorada.

15

En tal etapa de escisión de enlaces amida, es preferible usar una proteasa y/o un derivado de ácido policarboxílico aromático. La proteasa referida en la presente memoria es una que tiene propiedades tales que hidroliza los enlaces amida presentes en un componente de capa superficial de una partícula de látex de caucho natural, y los ejemplos de la misma incluyen una proteasa ácida, una proteasa neutra y una proteasa alcalina. En la presente invención, es especialmente favorable una proteasa alcalina a la vista de la eficacia.

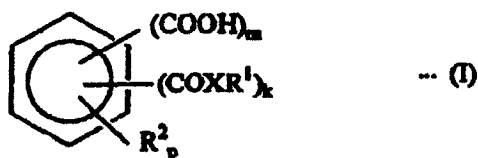
20

En el caso de realizar la escisión de enlaces amida mediante una proteasa, la escisión se puede llevar a cabo bajo condiciones adecuadas para una enzima a ser mezclada. Por ejemplo, en el caso donde se mezcla un látex de caucho natural con Alkalase 2.5L Type DX, fabricada por Novozymes A/S, es deseable que el tratamiento se lleve a cabo usualmente en el intervalo de 20 a 80 °C. En esa ocasión, el tratamiento se lleva a cabo usualmente a un pH en el intervalo de 6,0 a 12,0. También, la cantidad de adición de la proteasa está usualmente en el intervalo de 0,01% en peso a 2% en peso, y preferiblemente de 0,02% en peso a 1% en peso en relación al látex de caucho natural.

25

También, en un método que usa un derivado de ácido policarboxílico aromático, el derivado de ácido policarboxílico aromático referido en la presente memoria es un compuesto representado por la siguiente fórmula general (I).

30



[En la fórmula (I), m y k son cada uno un número entero de 1 a 3; p es un número entero de 1 a 4; m + k + p = 6; y cuando m ≥ 2, una parte o todos los grupos carboxilo pueden ser hechos anhídros dentro de la molécula. X es oxígeno, NR³ (R³ es hidrógeno o un grupo alquilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono) o -O(R⁴O)_q (R⁴ es un grupo alquileo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono; y q es un número entero de 1 a 5). R¹ es un grupo alquilo que tiene de 1 a 24 átomos de carbono, un grupo alquenilo que tiene de 2 a 24 átomos de carbono o un grupo arilo que tiene de 6 a 24 átomos de carbono; R² es hidrógeno, -OH, un grupo alquilo, un grupo alquenilo o un grupo arilo; y tanto R¹ como R² pueden estar parcialmente o enteramente sustituidos con hidrógeno o un halógeno].

35

En la presente invención, de los derivados de ácidos policarboxílicos aromáticos representados por la fórmula (I) general anterior, son preferibles los derivados de uno cualquiera de ácido ftálico, ácido trimelítico, ácido piromelítico y anhídridos de los mismos. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen ftalato de monoestearilo, ftalato de monodecilo, monoocitilftalamida, poli(ftalato de oxietilenlaurilo), trimelitato de monodecilo, trimelitato de monoestearilo, piromelitato de monoestearilo, piromelitato de diestearilo. Las condiciones para mezclar el derivado de ácido policarboxílico aromático con el látex de caucho natural se pueden elegir apropiadamente dependiendo del tipo de látex de caucho natural o el tipo de ácido policarboxílico aromático a ser usado.

45

La cantidad de adición del derivado de ácido policarboxílico aromático a ser mezclado es preferiblemente de 0,01 a 30% en peso en relación al látex de caucho natural. Cuando la cantidad de adición es menos que 0,01% en peso, hay una posibilidad de que una viscosidad Mooney no sea suficientemente disminuida. Por el contrario, cuando excede de 30% en peso, no sólo no se obtiene un efecto correspondiente a la cantidad aumentada, sino que también hay una posibilidad de que las características de fallo del caucho vulcanizado sean afectadas de manera adversa. Aunque la cantidad de adición del mismo varía dentro del intervalo de mezcla anterior dependiendo del tipo

50

o grado del látex de caucho natural a ser usado, está deseablemente en el intervalo de 0,05 a 20% en peso a la vista de los costes y las propiedades físicas.

También, en la etapa de escisión de enlaces amida, es deseable que se añada además un tensioactivo con el fin de mejorar la estabilidad del látex. Como tensioactivo, se pueden usar tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos o anfóteros, siendo especialmente preferibles los tensioactivos aniónicos o no iónicos. Aunque la cantidad de adición del tensioactivo se puede regular apropiadamente dependiendo de las propiedades del látex de caucho natural, es usualmente de 0,01% en peso a 2% en peso, y preferiblemente de 0,02% en peso a 1% en peso en relación al látex de caucho natural. Aunque es preferible que la adición del tensioactivo se lleve a cabo en la etapa de escisión de enlaces amida, siempre que la adición se lleve a cabo por lo menos antes de mezclar en la etapa de mezcla, no hay restricción particular.

(Etapa de coagulación)

Es preferible que el lote maestro húmedo de caucho natural obtenido mediante la etapa de mezcla sea coagulado en esta etapa de coagulación.

Como método de coagulación del lote maestro, la coagulación se lleva a cabo usando un coagulante, por ejemplo, ácidos tales como ácido fórmico, ácido sulfúrico, o sales tales como cloruro de sodio, de una manera similar a los métodos usuales. También, en la presente etapa, puede haber el caso donde la coagulación se lleve a cabo mezclando el látex de caucho natural y la suspensión anterior sin añadir un coagulante.

(Etapa de secado)

Es preferible que se lleve a cabo un tratamiento de secado como etapa final de la producción de un lote maestro. En la presente etapa, se puede usar un secador usual tal como un secador de vacío, un secador de aire, un secador de tambor, un secador de banda. Sin embargo, es preferible realizar el secado mientras se aplica una fuerza de cizallamiento mecánico con el fin de mejorar más la dispersabilidad del negro de humo. Según esto, es posible obtener un caucho que es excelente en procesabilidad, propiedades reforzantes y bajo consumo de combustible. Aunque este secado se puede llevar a cabo usando un amasador general, es preferible usar un amasador continuo desde el punto de vista de la productividad industrial. Además, es más preferible usar un extrusor amasador multiaxial co-rotatorio o contra-rotatorio.

En la etapa de realizar el secado anterior mientras se aplica una fuerza de cizallamiento, es preferible que el contenido de agua en el lote maestro antes de la etapa de secado sea 10% o más. Esto es porque cuando este contenido de agua es menos que 10%, hay una posibilidad de que la amplitud de mejora para dispersar el negro de humo en la etapa de secado se haga pequeña.

En el método de producción de un lote maestro de caucho natural de la presente invención, además de negro de humo, se pueden añadir en cualquiera de las respectivas etapas, si se desea, diversos aditivos, por ejemplo, compuestos químicos tales como sílice y otras cargas inorgánicas (alúmina, monohidrato de alúmina, hidróxido de aluminio, carbonato de aluminio, arcilla, silicato de aluminio, carbonato de calcio), tensioactivos, agentes vulcanizantes, antioxidantes, colorantes, dispersantes.

El lote maestro de caucho natural de la presente invención se produce mediante el método de producción anterior. En el lote maestro de caucho natural referido, dado que el negro de humo prescrito mantiene una alta dispersabilidad, una composición de caucho que usa éste está bien equilibrada entre procesabilidad, propiedades reforzantes y resistencia a la abrasión en un alto nivel, sin perjudicar a la baja acumulación de calor.

[2. Composición de caucho]

La composición de caucho de la presente invención se obtiene usando el lote maestro de caucho natural de la presente invención. A esta composición de caucho, se le pueden añadir diversos compuestos químicos que se usan normalmente en el campo de la industria del caucho, por ejemplo, agentes vulcanizantes, aceleradores de la vulcanización, antioxidantes, dentro del intervalo en que los objetos de la presente invención no sean perjudicados.

En particular, es preferible que la composición de caucho de la presente invención sea una obtenida mezclando en seco el lote maestro de caucho natural de la presente invención y sílice. Mezclando sílice, es posible formar una composición de caucho que está más mejorada en resistencia a la abrasión, y de la cual se puede obtener una apariencia después de viajar en una carretera rugosa adecuada para neumáticos para carreteras rugosas o cargas pesadas. Para obtener favorablemente tales características, la cantidad de sílice a ser mezclada es de 1 a 30 partes en masa, basada en 100 partes en masa del componente de caucho natural. Teniendo en consideración un equilibrio entre apariencia y facilidad de trabajo, es más preferible de 5 a 25 partes en masa.

[3. Neumático]

Un neumático (rueda neumática) de la presente invención es uno obtenido usando la composición de caucho de la presente invención.

En el neumático referido, usando la composición de caucho anterior en una parte de banda de rodadura, es posible mejorar un rendimiento de agarre en una región amplia de temperaturas sin afectar de manera adversa a la facilidad de trabajo y resistencia al calor. En el neumático de la presente invención, se puede adoptar una estructura que se ha conocido públicamente hasta ahora, y se puede producir mediante un método usual.

- 5 Como ejemplo del neumático, se ilustra adecuadamente una rueda neumática compuesta de un par de partes de talón, una carcasa que se extiende en una forma toroidal a la parte de talón referida, una correa para rodear una parte de corona de la carcasa referida y una banda de rodadura. El neumático referido puede tener una estructura radial o puede tener una estructura al bias.

- 10 La estructura de la banda de rodadura no está restringida particularmente, y puede ser una estructura de capa única o puede ser una estructura multicapas. La banda de rodadura puede tener una estructura llamada tapa-base que está configurada para incluir una parte de tapa como capa superior que entra en contacto directo con la superficie de la carretera y una parte base como capa inferior a ser dispuesta adyacente al interior del neumático de esta parte tapa.

- 15 En la presente invención, es preferible que al menos la parte tapa o la parte base esté formada por la composición de caucho de la presente invención. Tal neumático no está restringido particularmente con respecto a su método de producción, pero se puede producir, por ejemplo, de la siguiente manera. Esto es, en primer lugar, se prepara la composición de caucho de la presente invención, y esta composición de caucho se pega sobre una parte base vulcanizada que está pegada de antemano sobre una parte corona de una carcasa de neumático verde. Después, se puede producir un neumático por moldeo con vulcanización usando un molde prescrito a una temperatura
20 prescrita bajo una presión prescrita.

Ejemplos

A continuación, la presente invención se describe en más detalle con referencia a los Ejemplos, pero se debe interpretar que la presente invención no está limitada a estos Ejemplos en absoluto. Cada una de las diversas medidas en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos respectivos se llevó a cabo de la siguiente manera.

- 25 (1) Área superficial específica en CTAB:

Medida según ISO 6810.

- (2) Absorción en aceite 24M4DBP:

Medida según ISO 6894.

- (3) Retención de la absorción en aceite 24M4DBP (%):

- 30 Se tomaron 600 g de una suspensión de negro de humo uniforme, se extendieron sobre una cuba hecha de acero inoxidable tan uniformemente como fue posible, y después se secaron en una estufa a 105 °C durante 3 horas. El carbono seco escamoso obtenido se midió con respecto a 24M4DBP según ISO 6894.

- (4) Transmitancia de decoloración en tolueno:

- 35 Se midió un tanto por ciento de transmitancia de un filtrado de una mezcla de negro de humo y tolueno según el Artículo 8, procedimiento B de JIS K6218 (1997) y se expresó en términos de un porcentaje a tolueno puro.

- (5) Ensayo de resistencia a la abrasión:

- 40 Cada composición de caucho de ensayo se aplicó a una banda de rodadura de neumático, preparando de este modo un neumático que tenía un tamaño de 1000R20 14PR; y después de viajar en una carretera rugosa a lo largo de 6.000 km, se calculó un índice de resistencia a la abrasión según la siguiente expresión en base a una distancia de viaje por mm de desgaste de tal neumático. Cuando más grande es este valor, mejor es la resistencia a la abrasión.

$$\text{Índice de resistencia a la abrasión} = \{(\text{Distancia de viaje del neumático de ensayo}) / (\text{Desgaste por abrasión})\} / \{(\text{Distancia de viaje del neumático del Ejemplo Comparativo 4}) / (\text{Desgaste por abrasión})\}$$

- 45 En los Ejemplos 6 a 11, la “distancia de viaje del neumático del Ejemplo Comparativo 4” en la expresión anterior es reemplazada por “distancia de viaje del neumático del Ejemplo 10”.

- (6) Ensayo de generación de calor:

- 50 Se determinó un tan δ (factor de pérdida) usando un espectrómetro de TOYOSEIKI (amplitud de deformación dinámica: 1%, frecuencia: 52 Hz, temperatura de medida: 25 °C), y se calculó un índice de generación de calor según la siguiente expresión, y se evaluó. En cuanto a la acumulación de calor, cuanto más pequeño es el valor numérico del índice de generación de calor, más excelente es la baja acumulación de calor.

Índice de generación de calor = (Tan δ de cada espécimen de ensayo) / (Tan δ del espécimen del Ejemplo Comparativo 4)

[Ejemplo 1]

(Producción de látex de caucho natural)

- 5 Se diluyó un látex campestre de caucho natural (contenido de caucho: 24,2%) con agua desionizada para tener un contenido de caucho de 20%. A 100 partes en masa de este látex de caucho natural, se añadieron 0,5 partes en masa de un tensioactivo aniónico (Demol N, fabricado por Kao Corporation) y 0,1 partes en masa de una proteasa alcalina (Alkalase 2,5L Type DX, fabricada por Novozymes A/S), y se agitó la mezcla a 40 °C durante 8 horas, escindiendo de este modo los enlaces amida en el caucho natural (etapa de escisión de enlaces amida).

- 10 (Producción de suspensión acuosa de negro de humo)

Se cargaron 1.425 g de agua desionizada y 75 g de Negro de Humo C en un molino de coloides que tenía un diámetro de rotor de 50 mm, y se agitó la mezcla durante 10 minutos a una velocidad de rotación de 5.000 rpm bajo un espacio rotor-estator de 0,3 mm, produciendo de este modo una suspensión acuosa.

- 15 La distribución de tamaños de partícula (tamaño de partícula medio volúmico (mv) y tamaño de partícula de 90% de volumen (D90)) del negro de humo en la suspensión acuosa, y la retención de absorción en aceite 24M4DBP del negro de humo seco y recuperado de la suspensión acuosa, se muestran en la siguiente Tabla 1-1.

- 20 El látex de caucho natural y la suspensión acuosa se mezclaron en una relación de masas de componente de caucho natural a negro de humo de 100/60, produciendo de este modo un lote maestro húmedo de caucho natural (etapa de mezcla). Se añadió ácido fórmico mientras se agitaba el lote maestro húmedo de caucho natural hasta que la mezcla alcanzó un pH de 4,5, coagulando de este modo el lote maestro húmedo de caucho natural (etapa de coagulación). El lote maestro húmedo de caucho natural después de la coagulación se recuperó, se lavó con agua y luego se deshidrató hasta que el contenido de agua alcanzó aproximadamente 40%. Después de eso, el lote maestro resultante se secó a una temperatura de cañón de 120 °C y a una velocidad de rotación de 100 rpm usando un extrusor amasador de doble husillo (diámetro de husillos co-rotatorios: 30 mm, L/D = 35, tres orificios de ventilación), fabricado por Kobe Steel, Ltd., produciendo de este modo un lote maestro de caucho natural (etapa de secado).

- 30 Se compusieron 100 partes en masa del lote maestro húmedo de caucho natural así producido con 3 partes en masa de blanco de cinc (blanco de cinc N° 1, fabricado por Hakusui Chemical Industries, Ltd.), 1,5 partes en masa de azufre (fabricado por Karuizawa Seiren-sho K.K.), 2 partes en masa de ácido esteárico (fabricado por NOF Corporation), 1 parte en masa de un acelerador de la vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (Nocceler CZ, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd)) y 1 parte en masa de un antioxidante (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (Nocrac 6C, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)), y se amasó la mezcla mediante un mezclador interno, produciendo de este modo una composición de caucho. Esta composición de caucho se evaluó con respecto a la resistencia a la abrasión y la acumulación de calor. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1-1.

[Ejemplos 2 a 5 y Ejemplos Comparativos 4 y 5]

- 40 Se produjeron lotes maestros de caucho natural y composiciones de caucho de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se cambió el Negro de Humo C a uno mostrado en la siguiente Tabla 1-1. Estas composiciones de caucho se evaluaron con respecto a la resistencia a la abrasión y la acumulación de calor. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1-1.

[Ejemplos Comparativos 1 a 3]

- 45 Se produjeron composiciones de caucho de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó un lote maestro preparado componiendo 100 partes en masa de caucho natural y 45 partes en masa de negro de humo como se muestra en la siguiente Tabla 1-1 en un mezclador interno por medio del llamado amasado en seco en lugar del lote maestro de caucho natural. Estas composiciones de caucho se evaluaron con respecto a la resistencia a la abrasión y la acumulación de calor. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1-1.

Tabla 1-1

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5
Método de mezcla		Lote maestro	Lote maestro	Lote maestro	Lote maestro	Lote maestro
Negro de humo		C	D	E	F	G
CTAB (m ² /g)		128	141	155	122	158
24M4DBP (mL/100 g)		78	71	83	51	66
Retención de 24M4DBP (%)		98	97	98	99	99
Transmitancia de decoloración de tolueno (%)		83	90	82	92	76
Distribución de tamaños de partícula (µm)	Tamaño de partícula medio volúmico (mv)	9,5	9,9	10,2	9,2	9,9
	Tamaño de partícula de 90% de volumen (D90)	12,5	14,0	16,8	12,0	13,1
Resistencia a la abrasión (índice)		110	116	122	114	124
Acumulación de calor (índice)		89	96	99	92	107

		Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5
Método de mezcla		Mezcla en seco	Mezcla en seco	Mezcla en seco	Lote maestro	Lote maestro
Negro de humo		A	C	H	A	B
CTAB (m ² /g)		124	128	111	124	137
24M4DBP (mL/100 g)		97	78	98	97	103
Retención de 24M4DBP (%)		-	-	-	96	95
Transmitancia de decoloración de tolueno (%)		98	83	100	98	92
Distribución de tamaños de partícula (µm)	Tamaño de partícula medio volúmico (mv)	-	-	-	9,3	10,4
	Tamaño de partícula de 90% de volumen (D90)	-	-	-	12,2	14,0
Resistencia a la abrasión (índice)		95	88	84	100	93
Acumulación de calor (índice)		105	102	95	100	108

[Ejemplos 12 a 14]

Se produjeron lotes maestros de caucho natural y composiciones de caucho de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que se usó un látex de caucho natural que no había sido sometido a la etapa de escisión de enlaces amida, y que se cambió el negro de humo a uno como el mostrado en la siguiente Tabla 1-2. Estas composiciones de caucho se evaluaron con respecto a la resistencia a la abrasión y la acumulación de calor. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 1-2.

Tabla 1-2

		Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Método de mezcla		Lote maestro	Lote maestro	Lote maestro
Negro de humo		C	E	G
CTAB (m ² /g)		128	155	158
24M4DBP (mL/100 g)		78	83	66
Retención de 24M4DBP (%)		98	98	99
Transmitancia de decoloración de tolueno (%)		83	82	76
Distribución de tamaños de partícula (µm)	Tamaño de partícula medio volúmico (mv)	9,5	10,2	9,9
	Tamaño de partícula de 90% de volumen (D90)	12,5	16,8	13,1
Resistencia a la abrasión (índice)		104	118	120
Acumulación de calor (índice)		91	100	109

Aquí, el Negro de Humo A es N115; B es N134; y H es N220. También, los Negros de Humo C a G son los producidos bajo las condiciones mostradas en la siguiente Tabla 2, respectivamente.

Tabla 2

			C	D	E	F	G
Cantidad de introducción de aire para producción	kg/h		1350	1530	1570	1270	1550
Temperatura de precalentamiento de aire	°C		555	570	630	550	640
Cantidad de introducción de combustible	kg/h		65	77	80	60	70
Cantidad de introducción de materia prima	kg/h		270	277	268	275	268
Presión de atomización de aceite materia prima	MPa		1,6	1,7	1,6	1,4	1,5
Temperatura de precalentamiento de aceite materia prima	°C		205	200	205	190	195
Cantidad de potasio (relación a aceite materia prima)	ppm		104	150	89	540	320

- 5 Como se muestra en las Tablas 1-1 y 1-2, todas las composiciones de caucho que cumplen todos los requisitos de la presente invención, como en los Ejemplos 1 a 5 y los Ejemplos 12 a 14, exhibieron notables efectos en cuanto a mejora superficial y estructura apropiada en comparación con las composiciones de caucho de los Ejemplos Comparativos 1 a 5. Como resultado, la resistencia a la abrasión fue notablemente mejorada, y tanto la resistencia a la abrasión como la baja acumulación de calor podían ser hechas compatibles una con otra.

10 [Ejemplo 6]

- Se compusieron 100 partes en masa del lote maestro del Ejemplo 5 con 3 partes en masa de blanco de cinc (blanco de cinc N° 1, fabricado por Hokusui Chemical Industries, Ltd.), 1,5 partes en masa de azufre (fabricado por Karuizawa Seiren-sho K.K.), 2 partes en masa de ácido esteárico (fabricado por NOF Corporation), 1 parte en masa de un acelerador de la vulcanización (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (Nocceler CZ, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd)), 1 parte en masa de un antioxidante (N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina (Nocrac 6C, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)) y 1 parte en masa de sílice (Nipsil AQ, fabricado por Tosoh Silica Corporation), y se amasó la mezcla mediante un mezclador interno, produciendo de este modo una composición de caucho. Esta composición de caucho se evaluó con respecto a la resistencia a la abrasión de la misma manera que en el Ejemplo 1, y también se evaluó con respecto a la apariencia después de viajar en una carretera rugosa y a la facilidad de trabajo como se describe a continuación. Los resultados se obtienen en la siguiente Tabla 3.

(7) Evaluación de la apariencia después de viajar en una carretera rugosa:

- Cada composición de caucho de ensayo se aplicó a una banda de rodadura de neumático, preparando de este modo diversos neumáticos que tenían un tamaño de 1000R20 14PR. Después de viajar en una carretera rugosa a lo largo de 6.000 km, la banda de rodadura del neumático, después del viaje, fue observada por 20 personas y su

apariciencia se evaluó según cuatro grados. A a D, como índices de evaluación, fueron como sigue.

[A] Estado normal cercano a una banda de rodadura después de viajar en una carretera lisa.

[B] Estado en que un volumen defectivo desde una superficie media debido a corte o astillado es extremadamente pequeño.

5 [C] Estado en que un volumen defectivo desde una superficie media debido a corte o astillado es pequeño.

[D] Estado en que un volumen defectivo desde una superficie media debido a corte o astillado es ligeramente grande.

(8) Facilidad de trabajo:

10 En trabajos de laminado después de amasado, se evaluó su facilidad de trabajo. O, Δ y x, como índices de evaluación, fueron como sigue.

O : Las propiedades de enrollado alrededor de un rodillo son buenas, y un tiempo hasta formar una forma de lámina está dentro de 5 minutos.

Δ : Las propiedades de enrollado alrededor de un rodillo son ligeramente deficientes, y un tiempo hasta formar una forma de lámina está dentro de 10 minutos.

15 x : Las propiedades de enrollado alrededor de un rodillo son deficientes, e incluso cuando los trabajos se continúan durante 10 minutos o más, no se forma una forma de lámina.

[Ejemplos 7 a 11]

Se prepararon y evaluaron composiciones de caucho de la misma manera que en el Ejemplo 6, excepto que se cambió la cantidad de mezcla de sílice como se muestra en la siguiente Tabla 3.

20 Tabla 3

	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Negro de humo (partes en masa)	45	45	45	45	45	45
Sílice (partes en masa)	1	10	15	30	0	35
Resistencia a la abrasión (índice)	103	108	113	121	100	-
Apariencia después de viajar en una carretera rugosa	D	C	B	A	D	-
Facilidad de trabajo	O	O	O	Δ	O	x

Se advierte a partir de la Tabla 3 anterior que las composiciones de caucho que tienen de 1 a 30 partes en masa de sílice mezclada en las mismas son mejoradas en gran medida con respecto a la apariencia después de viajar en una carretera rugosa, y en resistencia a la abrasión en comparación con el caso donde no está contenida sílice (Ejemplo 10) y el caso donde la relación de mezcla de la sílice excede de 30 partes en masa (Ejemplo 11).

25 Aplicabilidad industrial

El lote maestro de caucho natural de la presente invención se usa adecuadamente para cauchos de bandas de rodadura de diversos neumáticos, por ejemplo, neumáticos radiales para autobuses y camiones, neumáticos radiales para coches de pasajeros, neumáticos radiales para vehículos de construcción.

REIVINDICACIONES

1. Un método de producción de un lote maestro de caucho natural, que comprende una etapa de mezcla, de mezclar un látex de caucho natural y una suspensión acuosa que tiene negro de humo dispersado en agua, en donde:
 - 5 una cantidad de mezcla del negro de humo es de 10 a 100 partes en masa basada en 100 partes en masa de un componente de caucho natural en el látex de caucho natural; y el negro de humo satisface las relaciones expresadas por:
 - (1) un área superficial específica de adsorción en bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB: medida por ISO 6810) que cae dentro del intervalo de $120 < \text{área superficial específica de adsorción en CTAB (m}^2/\text{g)} < 160$;
 - 10 (2) una absorción en aceite DBP comprimido (24M4DBP: medida por ISO 6894) que cae dentro del intervalo de $50 < 24\text{M4DBP (mL/100 g)} < 100$, y
 - (3) una transmitancia de decoloración en tolueno que cae dentro del intervalo de $75 < \text{transmitancia de decoloración en tolueno (\%)} < 95$ (el tanto por ciento de transmitancia de un filtrado de una mezcla de negro de humo y tolueno se mide según el Artículo 8, procedimiento B de JIS K6218 (1997) y se expresa en términos de un porcentaje a tolueno puro).
- 15 2. El método de producción de un lote maestro de caucho natural según la reivindicación 1, en donde en la etapa de mezcla la absorción en aceite 24M4DBP del negro de humo secado y recuperado de la suspensión acuosa se mantiene a 93% o más de la absorción en aceite 24M4DBP antes de dispersar en agua (medido por el siguiente método: se tomaron 600 g de una suspensión de negro de humo preparada uniforme, se extendieron sobre una cuba hecha de acero inoxidable tan uniformemente como fue posible, y después se secaron en una estufa a 105°C
 - 20 durante 3 horas, la absorción en aceite 24M4DBP se midió según ISO 6894).
3. El método de producción de un lote maestro de caucho natural según la reivindicación 1, en donde el látex de caucho natural es uno que ha sido sometido a una etapa de escisión de enlaces amida, de escindir los enlaces amida en el látex de caucho natural.
4. El método de producción de un lote maestro de caucho natural según la reivindicación 3, en donde se usa una
 - 25 proteasa y/o un derivado de ácido policarboxílico aromático en la etapa de escisión de enlaces amida.
5. El método de producción de un lote maestro de caucho natural según la reivindicación 4, en donde la proteasa es una proteasa alcalina.
6. El método de producción de un lote maestro de caucho natural según la reivindicación 1, en donde se añade un tensioactivo en el látex de caucho natural y/o suspensión acuosa al menos antes de mezclar en la etapa de mezcla.
- 30 7. El método de producción de un lote maestro de caucho natural según la reivindicación 1, que comprende además:
 - una etapa de coagulación, de coagular un lote maestro húmedo de caucho natural obtenido mediante la etapa de mezcla, y
 - una etapa de secado, de someter el lote maestro húmedo de caucho natural a un tratamiento de secado, en donde
 - 35 el tratamiento de secado en la etapa de secado es un tratamiento para realizar un secado mientras se aplica una fuerza de cizallamiento mecánico.
8. El método de producción de un lote maestro de caucho natural según la reivindicación 7, en donde el tratamiento de secado se lleva a cabo usando un amasador continuo.
9. El método de producción de un lote maestro de caucho natural según la reivindicación 8, en donde el amasador continuo es un extrusor amasador multiaxial.
- 40 10. Un lote maestro de caucho natural producido por el método de producción de un lote maestro de caucho natural según la reivindicación 1.
11. El método de producción de un lote maestro de caucho natural según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la absorción en aceite DBP comprimido (24M4DBP: medida por ISO 6894) cae dentro del intervalo de $50 < 24\text{M4DBP (mL/100 g)} < 85$.