

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 451 644**

51 Int. Cl.:

C08L 51/04 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08F 253/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 5/19 (2006.01)
C09C 1/48 (2006.01)
C09C 1/50 (2006.01)
C09C 1/56 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2006 E 06834120 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 1958986**

54 Título: **Composición de caucho y neumático que utiliza esta composición**

30 Prioridad:

07.12.2005 JP 2005353301

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

28.03.2014

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP

72 Inventor/es:

MAMIYA, MOTOYUKI y
KONDO, HAJIME

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 451 644 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho y neumático que utiliza esta composición

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a una composición de caucho y a un neumáticos que utiliza la composición de caucho, y más particularmente a una composición de caucho capaz de comunicar al neumático una resistencia al desgaste y una resistencia a la rotura suficientes, además de un bajo factor de pérdidas, cuando se utiliza en la banda de rodadura del neumático.

Antecedentes de la técnica

10 Últimamente, se demanda fuertemente reducir el consumo de combustible de los automóviles y por ello se requiere un neumático que tenga una menor resistencia a la rodadura. Para este fin, se requiere que la composición de caucho a utilizar en la banda de rodadura, o similar, del neumático tenga un bajo factor de pérdidas (baja acumulación de calor) excelente. También, se requiere que la composición de caucho para la banda de rodadura, además del bajo factor de pérdidas, tenga unas excelentes características de resistencia al desgaste y a la rotura. En cuanto a estos requisitos, con el fin de mejorar el bajo factor de pérdidas y las características de resistencia al
15 desgaste y a la rotura de una composición de caucho formada mediante la mezcladura de un material de carga, tal como negro de carbón o similar, con un componente de caucho, es eficaz mejorar la afinidad entre el material de carga y el componente de caucho de una composición de caucho tal.

20 Por ejemplo, con el fin de mejorar el efecto de refuerzo con el material de carga mediante la mejora de la afinidad entre el material de carga y el componente de caucho de la composición de caucho, se ha desarrollado un caucho sintético en el que se mejora la afinidad del material de carga mediante una modificación terminal, un caucho sintético en el que se mejora la afinidad del material de carga mediante la copolimerización con un monómero que contiene un grupo funcional, etcétera.

25 Por otro lado, el caucho natural es ampliamente utilizado por motivo de sus excelentes características físicas, pero no existe una técnica en donde se mejore la afinidad del material de carga mediante la modificación del propio caucho natural para mejorar considerablemente el efecto de refuerzo con el material de carga.

30 Por ejemplo, se ha propuesto una técnica para la epoxidación del caucho natural, pero con esta técnica no se puede mejorar suficientemente la afinidad entre el caucho natural y el material de carga, de modo que no se puede mejorar suficientemente el efecto de refuerzo con el material de carga (véase, por ejemplo, la patente JP-A-H06-329702). También, se conoce una técnica en donde se realiza una polimerización por injerto mediante la adición de un monómero a base de vinilo a un látex de caucho natural, y el caucho natural injertado obtenido mediante esta técnica se utiliza en la práctica como un adhesivo o similar (véanse, por ejemplo, las patentes JP-A-H09-25468 y JP-A-2002-138266). Sin embargo, en el caucho natural injertado, para cambiar las características del propio caucho natural se injerta como monómero una gran cantidad del compuesto de vinilo (20-50% en masa), de modo que cuando se mezcla con el negro de carbón, la viscosidad aumenta en gran medida y la procesabilidad empeora. Por
35 otra parte, debido a la gran cantidad del compuesto de vinilo que se introduce en la cadena molecular del caucho natural, se deterioran las excelentes características físicas inherentes al caucho natural (viscoelasticidad, curva de tensión-deformación en el ensayo de tracción y similares).

40 Por otra parte, la patente JP-A-2004-359713 describe que se obtiene una composición de caucho, que tiene unas mejores resistencia al desgaste y baja acumulación de calor, con un caucho natural modificado formado mediante la polimerización por injerto de un monómero que contiene un grupo polar en una molécula de caucho natural de un látex de caucho natural.

Descripción de la invención

Sin embargo, incluso si se aplica la técnica descrita en la patente JP-A-2004-359713, todavía hay margen para mejorar el bajo factor de pérdidas y la resistencia al desgaste de la composición de caucho.

45 Por lo tanto, un objeto de la invención es resolver los problemas de las técnicas convencionales anteriormente mencionados y proporcionar una composición de caucho capaz de comunicar al neumático una resistencia al desgaste y una resistencia a la rotura suficientes, además de un bajo factor de pérdidas, así como un neumático que utiliza la composición de caucho.

50 Con el fin de conseguir el objeto anterior, se han realizado para la invención diversos estudios y se ha descubierto que se obtiene un neumático que tiene un bajo factor de pérdidas, una resistencia al desgaste y una resistencia a la rotura excelentes, mediante la aplicación al neumático, en particular a la banda de rodadura del neumático, de una composición de caucho mezclada con un negro de carbón que tiene una alta reactividad con un caucho natural modificado específico, y como resultado de ello se ha culminado la invención.

Es decir, la composición de caucho según la invención se caracteriza mediante mezclar un negro de carbón que tiene una transmitancia de coloración de tolueno no inferior a 90% y satisface la relación representada por la siguiente ecuación (I) entre la tasa de emisión de hidrógeno (% en masa) y el área superficial específica de adsorción de bromuro de cetil-trimetilamonio (CTAB) (m^2/g):

$$5 \quad \text{Tasa de emisión de hidrógeno} > 0,260 - 6,25 \times 10^{-4} \times \text{CTAB} \quad (I)$$

en un caucho natural modificado formado mediante la adición de un monómero que contiene un grupo polar a un látex de caucho natural para polimerizar por injerto el monómero que contiene un grupo polar en una molécula de caucho natural del látex de caucho natural, y luego coagular y secar.

10 En una realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, el grupo polar del monómero que contiene un grupo polar es al menos un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en el grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno y grupo alcoxisililo.

15 En otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, la cantidad de injerto del monómero que contiene un grupo polar es 0,01-5,0% en masa, en base al componente de caucho en el látex de caucho natural.

En la otra realización preferida de la composición de caucho de acuerdo con la invención, se añade un tensioactivo al látex de caucho natural.

20 Además, el neumático de acuerdo con la invención se caracteriza por utilizar en cualquier elemento del neumático la composición de caucho descrita anteriormente. En este caso, preferiblemente, el elemento del neumático es la banda de rodadura.

25 De acuerdo con la invención, se puede proporcionar una composición de caucho capaz de comunicar a un neumático una resistencia al desgaste y una resistencia a la rotura excelentes, además de un bajo factor de pérdidas, mediante su mezcla con un negro de carbón que tiene una alta reactividad con un caucho natural modificado específico.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

30 A continuación se describe la invención en detalle. La composición de caucho según la invención se caracteriza por mezclar un negro de carbón que tiene una transmitancia de coloración de tolueno no inferior a 90% y satisfacer la relación entre la tasa de emisión de hidrógeno (% en masa) y el área superficial específica de adsorción de bromuro de cetil-trimetilamonio (CTAB) (m^2/g), de la ecuación (I) antes mencionada, en un caucho natural modificado formado mediante la adición de un monómero que contiene un grupo polar a un látex de caucho natural, para polimerizar por injerto el monómero que contiene un grupo polar en una molécula de caucho natural en el látex de caucho natural, y luego coagular y secar. El caucho natural modificado, obtenido mediante la introducción del monómero que contiene un grupo polar en la molécula de caucho natural por medio de una polimerización por injerto, tiene una alta afinidad por el negro de carbón en comparación con el caucho natural no modificado. Por otra parte, el negro de carbón que satisface la ecuación (I) tiene una alta reactividad con el componente de caucho, en comparación con el negro de carbón convencional. Por lo tanto, en la composición de caucho de acuerdo con la invención que utiliza el caucho natural modificado y el negro de carbón, la reactividad del negro de carbón con el componente de caucho es muy alta, de modo que se desarrolla suficientemente el efecto de refuerzo del negro de carbón para hacer que la resistencia a la rotura y la resistencia al desgaste sean excelentes y mejorar considerablemente el bajo factor de pérdidas.

45 El látex de caucho natural utilizado en la producción del caucho natural modificado anterior no está particularmente limitado y puede incluir, por ejemplo, un látex de campo, un látex tratado con amoníaco, un látex concentrado por centrifugación, un látex desproteínizado tratado con un tensioactivo o una enzima, una combinación de los mismos, etcétera.

50 El monómero que contiene un grupo polar añadido al látex de caucho natural no está particularmente limitado, siempre que al menos tenga un grupo polar en su molécula y pueda ser polimerizado por injerto con la molécula de caucho natural. En este caso, es preferible que el monómero que contiene un grupo polar tenga en su molécula un doble enlace carbono-carbono para la polimerización por injerto con la molécula de caucho natural, y preferiblemente es un monómero a base de vinilo que contiene un grupo polar. Como ejemplo concreto del grupo polar se puede mencionar preferiblemente el grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno, grupo alcoxisililo, etcétera. Estos monómeros que contienen un grupo polar se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene un grupo amino se mencionan los monómeros polimerizables que en su molécula contienen al menos un grupo amino seleccionado entre los grupos amino primarios, secundarios y terciarios. Entre los monómeros polimerizables que contienen un grupo amino, son particularmente preferidos los monómeros que contienen un grupo amino terciario, tales como el (met)acrilato de dialquilaminoalquilo o similares. Estos monómeros que contienen un grupo amino se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene un grupo amino primario se mencionan la acrilamida, metacrilamida, 4-vinilanilina, (met)acrilato de aminometilo, (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de aminopropilo, (met)acrilato de aminobutilo, etcétera.

Como el monómero que contiene un grupo amino secundario se mencionan: (1) los anilinoestirenos, tales como el anilinoestireno, β -fenil-p-anilinoestireno, β -ciano-p-anilinoestireno, β -ciano- β -metil-p-anilinoestireno, β -cloro-p-anilinoestireno, β -carboxi-p-anilinoestireno, β -metoxicarbonil-p-anilinoestireno, β -(2-hidroxietoxi)carbonil-p-anilinoestireno, β -formil-p-anilinoestireno, β -formil- β -metil-p-anilinoestireno, α -carboxi- β -carboxi- β -fenil-p-anilinoestireno y similares; (2) los anilinoefenilbutadienos, tales como el 1-anilinoefenil-1,3-butadieno, 1-anilinoefenil-3-metil-1,3-butadieno, 1-anilinoefenil-3-cloro-1,3-butadieno, 3-anilinoefenil-2-metil-1,3-butadieno, 1-anilinoefenil-2-cloro-1,3-butadieno, 2-anilinoefenil-1,3-butadieno, 2-anilinoefenil-3-metil-1,3-butadieno, 2-anilinoefenil-3-cloro-1,3-butadieno y similares; y (3) las (met)acrilamidas N-monosustituidas, tales como la (met)acrilamida de N-metilo, (met)acrilamida de N-etilo, acrilamida de N-metilol, metacrilamida de N-(4-aminofenilo) y similares.

Como el monómero que contiene un grupo amino terciario se mencionan el (met)acrilato de aminoalquilo N,N-disustituido, la (met)acrilamida de aminoalquilo N,N-disustituido y similares.

Como el (met)acrilato de aminoalquilo N,N-disustituido se mencionan los ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico, tales como el (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminobutilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminobutilo, (met)acrilato de N-metil-N-etilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dipropilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dibutilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dibutilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dibutilaminobutilo, (met)acrilato de N,N-dihexilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dioctilaminoetilo, acrilolmorfolina, etcétera. Entre ellos, son particularmente preferidos el (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dipropilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dioctilaminoetilo, (met)acrilato de N-metil-N-etilaminoetilo y similares.

Además, como la (met)acrilamida de aminoalquilo N,N-disustituido se mencionan los compuestos de acrilamida o los compuestos de metacrilamida, tales como la (met)acrilamida de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilamida de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilamida de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilamida de N,N-dimetilaminobutilo, (met)acrilamida de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilamida de N,N-dietilaminopropilo, (met)acrilamida de N,N-dietilaminobutilo, (met)acrilamida de N-metil-N-etilaminoetilo, (met)acrilamida de N,N-dipropilaminoetilo, (met)acrilamida de N,N-dibutilaminoetilo, (met)acrilamida de N,N-dibutilaminopropilo, (met)acrilamida de N,N-dibutilaminobutilo, (met)acrilamida de N,N-dihexilaminoetilo, (met)acrilamida de N,N-dihexilaminopropilo, (met)acrilamida de N,N-dioctilaminopropilo, etcétera. Entre ellos, son particularmente preferidos la (met)acrilamida de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilamida de N,N-dietilaminopropilo, (met)acrilamida de N,N-dioctilaminopropilo y similares.

Como el monómero que contiene un grupo nitrilo se mencionan el (met)acrilonitrilo, el cianuro de vinilideno, etcétera. Estos monómeros que contienen un grupo nitrilo se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más.

Como el monómero que contiene un grupo hidroxilo se mencionan los monómeros polimerizables que en su molécula tienen al menos un grupo hidroxilo seleccionado entre los grupos hidroxilo primarios, secundarios y terciarios. Como el monómero tal se mencionan los monómeros de ácido carboxílico insaturado que contienen un grupo hidroxilo, los monómeros de éter de vinilo que contienen un grupo hidroxilo, los monómeros de cetona de vinilo que contienen un grupo hidroxilo y similares. Como el monómero que contiene un grupo hidroxilo se mencionan concretamente los (met)acrilatos de hidroxialquilo, tales como el (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo y similares; los mono(met)acrilatos de polialquilenglicol (el número de unidades de alquilenglicol es, por ejemplo, 2-23), tales como el polietilenglicol, el polipropilenglicol y similares; las amidas insaturadas que contienen un grupo hidroxilo, tales como la (met)acrilamida de N-hidroximetilo, (met)acrilamida de N-(2-hidroxietilo), (met)acrilamida de N,N-bis(2-hidroxietilo) y similares; los compuestos aromáticos de vinilo que contienen un grupo hidroxilo, tales como el o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, o-hidroxí- α -metilestireno, m-hidroxí- α -metilestireno, p-hidroxí- α -metilestireno, alcohol p-vinilbencílico y similares. Entre ellos, son preferidos los monómeros a base de ácido carboxílico insaturado que contienen un grupo hidroxilo, los (met)acrilatos de hidroxialquilo y los compuestos aromáticos de vinilo que contienen un grupo hidroxilo, y son particularmente preferidos los monómeros a base de ácido carboxílico insaturado que contienen un grupo hidroxilo. Como el monómero a base de ácido carboxílico insaturado que contiene un grupo hidroxilo se mencionan los derivados, tales como los ésteres, las amidas, los anhídridos y similares, del ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y similares. Entre ellos, son particularmente

preferidos los ésteres de ácido acrílico, ácido metacrílico y similares. Estos monómeros que contienen un grupo hidroxilo se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

5 Como el monómero que contiene un grupo carboxilo se mencionan los ácidos carboxílicos insaturados, tales como el ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido tetracónico, ácido cinámico y similares; los ésteres que contienen un grupo carboxilo libre, tales como los monoésteres de un ácido carboxílico polivalente no polimerizable, tal como el ácido ftálico, ácido succínico, ácido adípico o similares, y los compuestos insaturados que contienen un grupo hidroxilo, tales como el alcohol (met)alílico, el (met)acrilato de 2-hidroxiethyl o similares, y las sales de los mismos, etcétera. Entre ellos, son particularmente preferidos los ácidos carboxílicos insaturados. Estos monómeros que contienen un grupo carboxilo se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más.

10 Como el monómero que contiene un grupo epoxi se mencionan el (met)acilil glicidil éter, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-oxiciclohexilo, etcétera. Estos monómeros que contienen un grupo epoxi se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

15 Como el anillo heterocíclico que contiene nitrógeno, en el monómero que contiene el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, se mencionan el pirrol, histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina, melamina, etcétera. Por otra parte, el anillo heterocíclico que contiene nitrógeno puede incluir en su anillo otro heteroátomo. Un monómero que contiene un grupo piridilo, como el grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, incluye los compuestos de vinilo que contienen un grupo piridilo, tales como la 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, etcétera. Entre ellos, son particularmente preferidos la 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y similares. Estos monómeros que contienen un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

20 Como el monómero que contiene un grupo alcoxisililo se mencionan el (met)acriloximetil-trimetoxisilano, (met)acriloximetil-metil-dimetoxisilano, (met)acriloximetil-dimetil-metoxisilano, (met)acriloximetil-trietoxisilano, (met)acriloximetil-metil-dietoxisilano, (met)acriloximetil-dimetil-etoxisilano, (met)acriloximetil-tripropoxisilano, (met)acriloximetil-metil-dipropoxisilano, (met)acriloximetil-dimetil-propoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-trimetoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-metil-dimetoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-dimetil-metoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-trietoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-metil-dietoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-dimetil-etoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-tripropoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-metil-dipropoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-dimetil-propoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-metil-difenoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-dimetil-fenoxisilano, γ -(met)acriloxipropil-metil-dibenziloxisilano, γ -(met)acriloxipropil-dimetil-benziloxisilano, trimetoxivinilsilano, trietoxivinilsilano, 6-trimetoxisilil-1,2-hexeno, p-trimetoxisilil-estireno, etcétera. Estos monómeros que contienen un grupo alcoxisililo se pueden utilizar solos o en una combinación de dos o más.

25 En la invención, la polimerización por injerto del monómero que contiene un grupo polar en la molécula de caucho natural se realiza como una polimerización en emulsión. En la polimerización en emulsión es comúnmente preferible que el monómero que contiene un grupo polar se añada a una solución del látex de caucho natural que contiene agua y, si es necesario, un agente emulsionante y después se añada un iniciador de polimerización, que se agita a una temperatura dada, para polimerizar el monómero que contiene un grupo polar. En la adición del monómero que contiene un grupo polar al látex de caucho natural, se puede añadir al látex de caucho natural previamente el agente emulsionante, o se puede emulsionar con el agente emulsionante el monómero que contiene un grupo polar y luego añadirlo al látex de caucho natural. El agente emulsionante utilizable en la emulsificación del látex de caucho natural y/o el monómero que contiene un grupo polar no están particularmente limitados e incluyen tensioactivos no iónicos, tales como el lauril éter de polioxiethyleno y similares.

30 El iniciador de polimerización no está particularmente limitado y puede incluir varios iniciadores de polimerización para la polimerización en emulsión, y tampoco el método de adición de los mismos está particularmente limitado. Como un iniciador de polimerización comúnmente utilizado se mencionan el peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,2-azobisisobutironitrilo, hidrocloreto de 2,2-azobis(2-diaminopropano), dihidrocloreto de 2,2-azobis(2-diaminopropano), 2,2-azobis(2,4-dimetil-valeronitrilo), persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, etcétera. Por otra parte, para reducir la temperatura de polimerización es preferible utilizar un iniciador de polimerización de tipo redox. Como agente reductor a mezclar con un peróxido, en el iniciador de polimerización de tipo redox, se mencionan, por ejemplo, la tetraetilenpentamina, mercaptanos, sulfito ácido de sodio, un ion metálico reductor, ácido ascórbico, etcétera. Como combinación preferida del peróxido y el agente reductor, en el iniciador de polimerización de tipo redox, se menciona la combinación de hidroperóxido de terc-butilo y tetraetilenpentamina, etcétera.

35 Con el fin de mejorar el bajo factor de pérdidas y la resistencia al desgaste de la composición de caucho formada mediante la mezcladura de negro de carbón con el caucho natural modificado, sin empeorar la procesabilidad, es importante introducir de manera uniforme en cada una de las moléculas de caucho natural una pequeña cantidad del monómero que contiene un grupo polar. Por lo tanto, la cantidad del iniciador de polimerización a añadir preferiblemente está dentro del intervalo de 1-100% en moles, y más preferiblemente 10-100% en moles, en base al monómero que contiene un grupo polar.

Los componentes anteriormente mencionados se cargaron en un recipiente de reacción y se hicieron reaccionar a 30-80°C, durante 10 minutos a 7 horas, para obtener un látex de caucho natural modificado en donde el monómero que contiene un grupo polar se copolimerizó por injerto con la molécula de caucho natural. Por otra parte, el látex de caucho natural modificado se coaguló, se lavó y se secó utilizando una máquina de secado, tal como un secador de vacío, un secador de aire, un secador de tambor o similar, para obtener un caucho natural modificado. El coagulante utilizado en la coagulación del látex de caucho natural modificado no está particularmente limitado, e incluye ácidos tales como el ácido fórmico, el ácido sulfúrico y similares, y sales tales como el cloruro de sodio y similares.

En el látex de caucho natural modificado y el caucho natural modificado, la cantidad de injerto del monómero que contiene un grupo polar preferiblemente está dentro del intervalo de 0,01-5,0% en masa, más preferiblemente 0,01-1,0% en masa, en base al componente de caucho en el látex de caucho natural. Cuando la cantidad de injerto del monómero que contiene un grupo polar es menor que 0,01% en masa, puede que no se mejore suficientemente el bajo factor de pérdidas y la resistencia al desgaste de la composición de caucho. Mientras que, cuando la cantidad de injerto del monómero que contiene un grupo polar excede de 5,0% en masa, las propiedades físicas inherentes al caucho natural, tales como la viscoelasticidad, el diagrama característico de tensiones y deformaciones (curva tensión-deformación en la máquina de ensayo de tracción), etcétera, cambian considerablemente, lo que disminuye las excelentes propiedades físicas inherentes al caucho natural, y además puede empeorar en gran medida la procesabilidad de la composición de caucho.

El negro de carbón utilizado en la composición de caucho de acuerdo con la invención tiene una transmitancia de coloración de tolueno no inferior a 90% y satisface la relación representada por la siguiente ecuación (I) entre la tasa de emisión de hidrógeno (% en masa) y el área superficial específica de adsorción de bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB) (m²/g):

$$\text{Tasa de emisión de hidrógeno} > 0,260 - 6,25 \times 10^{-4} \times \text{CTAB} \quad (I)$$

Como se muestra en la ecuación (I), la propiedad de refuerzo se puede mejorar mediante el aumento de la tasa de emisión de hidrógeno. Aunque la dispersabilidad del negro de carbón se mejora, generalmente, con la reducción del CTAB, el tamaño de partículas del negro de carbón se vuelve grande para reducir el área de contacto entre el negro de carbón y el componente de caucho, y por ello se empeora la reactividad del negro de carbón con el componente de caucho. La tasa de emisión de hidrógeno (% en masa) que aquí se utiliza significa el porcentaje en masa de la cantidad de gas hidrógeno generado cuando el negro de carbón se calienta a 2000°C durante 15 minutos, en donde cuanto mayor sea su valor, mayor será la cantidad de hidrógeno activo capaz de formar un punto de reacción para el componente de caucho. El negro de carbón que satisface la ecuación (I), como la relación entre la tasa de emisión de hidrógeno y el CTAB, tiene un gran efecto sobre la mejora de la propiedad de refuerzo debido a sus muchos puntos de reacción para el componente de caucho. Por lo tanto, los puntos de reacción entre el negro de carbón y el caucho natural modificado aumentan mediante la mezcladura del negro de carbón anterior con el caucho natural modificado, y con ello aumentan los puntos de unión entre el negro de carbón y el caucho natural modificado, lo que proporciona una composición de caucho que tiene una propiedad de refuerzo, un bajo factor de pérdidas y una resistencia al desgaste excelentes.

En este caso, la tasa de emisión de hidrógeno (% en masa) se indica como el porcentaje en masa mediante la medición de la cantidad de gas hidrógeno generado cuando (1) se seca una muestra de negro de carbón en un secador de temperatura constante a 105°C, durante 1 hora, y se enfría a temperatura ambiente en un desecador, y (2) se pesan con precisión aproximadamente 10 mg de la muestra de negro de carbón en un recipiente tubular de muestras fabricado en estaño, y luego el recipiente se cierra por compresión y se sella herméticamente, y (3) la muestra se calienta a 2000°C bajo un flujo de argón, durante 15 minutos, mediante la utilización de un analizador de hidrógeno [EMGA621 W fabricado por HORIBA, Ltd.].

Además, cuando la transmitancia de coloración de tolueno es baja, aumenta el contenido de alquitrán, que es un factor de inhibición de la propiedad de refuerzo, lo que provoca el empeoramiento de la propiedad de refuerzo. Específicamente, cuando la transmitancia de coloración de tolueno es menor que 90%, es difícil mantener la propiedad de refuerzo debido a que existe un gran contenido de alquitrán que es un factor de inhibición de la propiedad de refuerzo.

El negro de carbón mencionado anteriormente se puede producir mediante el ajuste de, por ejemplo, la condición de introducción de aire y la condición de introducción de aceite en bruto en el horno de producción de negro de carbón, la posición de la introducción y la cantidad de agua introducida para la terminación de la reacción, la temperatura posterior, etcétera.

La cantidad de mezcla del negro de carbón no está particularmente limitada y, preferentemente, está dentro del intervalo de 30-150 partes en masa, en base a 100 partes en masa del caucho natural modificado. Cuando la cantidad de mezcla del negro de carbón es menor que 30 partes en masa, no se puede obtener una propiedad de refuerzo de la composición de caucho suficiente, mientras que cuando excede de 150 partes en masa, la dispersabilidad del negro de carbón se reduce, lo que empeora la resistencia al desgaste de la composición de caucho.

5 La composición de caucho de acuerdo con la invención se puede mezclar adecuadamente para cualquier propósito con los aditivos utilizados normalmente en la industria del caucho, tales como, por ejemplo, otro material de carga de refuerzo, un agente de ablandamiento, un antioxidante, un agente vulcanizante, un acelerador de vulcanización, un retardante de quemado, blanco de cinc, ácido esteárico, un agente de acoplamiento de silano y similares, además del caucho natural modificado y el negro de carbón anteriores. Preferiblemente, como estos aditivos se pueden utilizar los disponibles comercialmente. La composición de caucho de acuerdo con la invención se puede producir mediante mezclar el caucho natural modificado con el negro de carbón y, si es necesario, con diversos aditivos adecuadamente seleccionados, y luego triturar, calentar, extrudir, etcétera.

10 El neumático de acuerdo con la invención se caracteriza por el uso de la composición de caucho anterior en cualquier elemento del neumático. En el neumático de acuerdo con la invención, es particularmente preferible utilizar la composición de caucho en la banda de rodadura. El neumático que utiliza la composición de caucho en la banda de rodadura tiene unas características de rotura y una resistencia al desgaste elevadas. Por otra parte, en el neumático de acuerdo con la invención, como gas de relleno se puede utilizar aire normal o un aire que tenga una presión parcial de oxígeno regulada, pero también gases inertes tales como el nitrógeno, etcétera.

15 Los siguientes ejemplos se proporcionan como ilustración de la invención y no pretenden ser limitativos de la misma.

Ejemplo

< Ejemplo de producción del caucho natural modificado >

(Etapa de modificación del látex de caucho natural)

20 Un látex de campo se sometió a una separación por centrifugación con un separador de látex [fabricado por Saito Enshin Kogyo Co., Ltd.] a una velocidad de giro de 7.500 rpm, para obtener un látex concentrado que tenía una concentración de caucho seco de 60%. Se cargaron 1.000 g del látex concentrado en un recipiente de reacción de acero provisto de un agitador y una camisa para la regulación de temperatura, y se añadió una emulsión previamente formada mediante la adición de 10 ml de agua y 90 mg de un agente emulsionante [Emulgen 1108, fabricado por Kao Corporation] a 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, junto con 990 ml de agua, y luego se agitó a temperatura ambiente durante 30 minutos, mientras que se sustituía con nitrógeno. Luego, se añadieron 1,2 g de hidroperóxido de terc-butilo y 1,2 g de tetraetilenpentamina, como iniciador de la polimerización, para llevar a cabo la reacción a 40°C durante 30 minutos, con lo que se obtuvo un látex de caucho natural modificado.

(Etapas de coagulación y secado)

30 El látex de caucho natural modificado se coaguló mediante la adición de ácido fórmico al látex a fin de ajustar el pH a 4,7. El sólido obtenido de este modo se trató 5 veces con un palmoteador, se pulverizó por medio de una trituradora y se secó mediante un secador de aire caliente a 110°C durante 210 minutos, para obtener un caucho natural modificado. A partir de una porción del caucho natural modificado obtenido de este modo, se confirmó que la conversión del metacrilato de N,N-dietilaminoetilo añadido como monómero era de 100%. Además, se comprobó la separación del homopolímero mediante la extracción del caucho natural modificado con un éter de petróleo y posteriormente mediante la extracción con un disolvente mixto de acetona y metanol 2:1, pero en el análisis del extracto no se detectó el homopolímero, de modo que se confirmó que el 100% del monómero añadido se introdujo en la molécula de caucho natural. Por lo tanto, la cantidad de injerto del monómero en el caucho natural modificado resultante fue 0,5% en masa, en base al componente de caucho en el látex de caucho natural.

< Ejemplo de producción del caucho natural >

40 Se preparó un caucho natural mediante coagular y secar directamente el látex de caucho natural anterior sin modificación.

< Ejemplo de producción del negro de carbón >

45 Los negros de carbón se produjeron, respectivamente, de acuerdo con las condiciones que se muestran en la Tabla 1. Con respecto a las propiedades físicas del negro de carbón, la tasa de emisión de hidrógeno se midió mediante el método mencionado anteriormente, y la transmitancia de coloración de tolueno y el área superficial específica de adsorción de bromuro de cetil-trimetilamonio se midieron mediante los métodos siguientes.

Tabla 1

		Ejemplo de producción			
		1	2*	3	4*
Condiciones de producción del negro de carbón.	Cantidad de aire para la producción [kg/h]	1.150	1.150	1.210	1.230
	Cantidad de combustible introducido [kg/h]	57	59	60	62
	Cantidad de materia prima introducida [kg/h]	280	273	240	256
	Cantidad de agua de refrigeración [l/h]	250	200	210	190
Propiedades físicas del negro de carbón.	Tasa de emisión de hidrógeno [% en masa]	0,31	0,18	0,3	0,17
	CTAB [m ² /g]	120	120	140	140
	Transmitancia de coloración de tolueno [%]	91	99	92	99
Los ejemplos marcados con un "*" se incluyen a modo de referencia.					

(1) Área superficial específica de adsorción de bromuro de cetil-trimetilamonio.

El área superficial específica por unidad de masa del negro de carbón (m²/g) se midió de acuerdo con la norma ASTM D3765-92.

5 (2) Transmitancia de coloración de tolueno.

El porcentaje de transmitancia para el filtrado de la mezcla de negro de carbón y tolueno se midió de acuerdo con el método B del párrafo octavo de la norma JIS K6218 (1997), y se indicó mediante el porcentaje respecto al tolueno puro.

< Ejemplos 1-2 de la composición de caucho >

10 Se preparó una composición de caucho mediante mezclar y triturar 50 partes en masa de negro de carbón, en base al ejemplo de producción mostrado en la Tabla 2 ó 3, 2 partes en masa de ácido esteárico, 1 parte en masa del antioxidante 6C [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina], 3 partes en masa de blanco de cinc, 0,8 partes en masa del acelerador de vulcanización DZ [N,N'-diciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida] y 1 parte en masa de azufre, en base a 100 partes en masa del caucho natural modificado.

15 < Ejemplos Comparativos 1-6 de la composición de caucho >

20 Para la comparación, se preparó una composición de caucho de acuerdo con la misma receta de mezcladura que la del Ejemplo, excepto que se utilizó un caucho natural en lugar de un caucho natural modificado y se utilizó un negro de carbón en base al ejemplo de producción mostrado en la Tabla 2 ó 3 (Ejemplos Comparativos 1, 3, 4 y 6). Además, se preparó una composición de caucho de acuerdo con la misma receta de mezcladura que la del Ejemplo, excepto que se utilizó un negro de carbón en base al ejemplo de producción mostrado en la Tabla 2 ó 3 (Ejemplos Comparativos 2 y 5).

25 Con respecto a los cauchos vulcanizados obtenidos mediante la vulcanización bajo condiciones habituales de las composiciones de caucho obtenidas en los Ejemplos 1-2 y los Ejemplos Comparativos 1-6, respectivamente, se midió y evaluó la tg δ y la resistencia al desgaste mediante los métodos siguientes. En la Tabla 2 ó 3 se muestran los resultados.

(1) Tg δ.

30 Se midió la tg δ a una temperatura de 50°C, una frecuencia de 15 Hz y una tensión del 5% mediante el uso de un dispositivo de medición de la viscoelasticidad fabricado por RHEOMETRICS Corporation, y se representó mediante un índice en base a que la tg δ del Ejemplo Comparativo 3 de la Tabla 2 era 100. Cuanto menor fue el valor del índice, mejor fue el bajo factor de pérdidas.

(2) Resistencia al desgaste.

35 Se evaluó la resistencia al desgaste mediante la medición de la cuantía del desgaste para una relación de deslizamiento de 60% y temperatura ambiente, por medio de un medidor de abrasión Lambourn, y se representó mediante un índice en base a que el inverso del valor de la cuantía del desgaste del Ejemplo Comparativo 3 de la Tabla 2 era 100. Cuanto mayor fue el valor del índice, menor fue la cuantía del desgaste y tanto mejor la resistencia al desgaste.

Tabla 2

		Ejemplo 1	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3
Caucho natural.		Modificado	Sin modificar	Modificado	Sin modificar
Ejemplo de producción de negro de carbón.		1	1	2	2
Propiedades físicas del negro de carbón.	Transmitancia de coloración de tolueno [%]	91	91	99	99
	Tasa de emisión de hidrógeno [% en peso]	0,31	0,31	0,18	0,18
	CTAB [m ² /g]	120	120	120	120
	0,260 - 6,25x10 ⁻⁴ x CTAB	0,185	0,185	0,185	0,185
Tg δ (índice)		61	95	71	100
Resistencia al desgaste (índice)		115	101	109	100

Tabla 3

		Ejemplo 2	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6
Caucho natural.		Modificado	Sin modificar	Modificado	Sin modificar
Ejemplo de producción de negro de carbón.		3	3	4	4
Propiedades físicas del negro de carbón.	Transmitancia de coloración de tolueno [%]	92	92	99	99
	Tasa de emisión de hidrógeno [% en peso]	0,3	0,3	0,17	0,17
	CTAB [m ² /g]	140	140	140	140
	0,260 - 6,25x10 ⁻⁴ x CTAB	0,173	0,173	0,173	0,173
Tg δ (índice)		72	105	82	110
Resistencia al desgaste (índice)		125	110	118	111

5 Como se observa de la comparación de los negros de carbón utilizados en los Ejemplos 1-2 y los Ejemplos Comparativos 1 y 4, que satisfacen la relación de la ecuación (I) y que tienen una excelente reactividad con los negros de carbón utilizados en los Ejemplos Comparativos 2, 3, 5 y 6, se mejoró el bajo factor de pérdidas de la composición de caucho.

Además, como se observa de la comparación de la composición de caucho que utiliza el caucho natural modificado, con la composición de caucho que utiliza el caucho natural no modificado, en el caso de utilizar el caucho natural modificado la resistencia al desgaste fue grande.

10 Asimismo, como se observa en las Tablas 2 y 3, se puede mejorar considerablemente el bajo factor de pérdidas y la resistencia al desgaste de la composición de caucho mediante el uso combinado del caucho natural modificado con el monómero que contiene un grupo polar, en lugar del caucho natural, y el negro de carbón que satisface la relación de la ecuación (I).

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una composición de caucho, caracterizada por mezclar un negro de carbón que tiene una transmitancia de coloración de tolueno, medida de acuerdo con el método B del párrafo octavo de la norma JIS K6218 (1997), no inferior a 90% y satisface la relación representada por la siguiente ecuación (I) entre la tasa de emisión de hidrógeno (% en masa) y el área superficial específica de adsorción de bromuro de cetil-trimetilamonio (CTAB) (m^2/g), medida de acuerdo con la norma ASTM D3765-92:

$$\text{Tasa de emisión de hidrógeno} > 0,260 - 6,25 \times 10^{-4} \times \text{CTAB} \quad (I)$$

- 10 en un caucho natural modificado formado mediante la adición de un monómero que contiene un grupo polar a un látex de caucho natural, para polimerizar por injerto el monómero que contiene un grupo polar en una molécula de caucho natural del látex de caucho natural, y luego coagular y secar.

- 15 2.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en donde el grupo polar del monómero que contiene un grupo polar es al menos un grupo seleccionado entre el grupo que consiste en el grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imida, grupo amida, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno, grupo heterocíclico que contiene oxígeno y grupo alcoxisililo.

- 3.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en donde la cantidad de injerto del monómero que contiene un grupo polar es 0,01-5,0% en masa, en base al componente de caucho en el látex de caucho natural.

- 20 4.- Una composición de caucho según la reivindicación 1, en donde se añade un tensioactivo al látex de caucho natural.

- 5.- Un neumático, caracterizado por utilizar en cualquier elemento del neumático una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4.

- 6.- Un neumático según la reivindicación 5, en donde el elemento del neumático es la banda de rodadura.