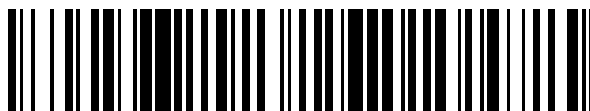


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 019**

51 Int. Cl.:

C08J 3/22 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 7/02 (2006.01)
C08L 21/02 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.03.2010** **E 10753524 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.04.2014** **EP 2410003**

54 Título: **Procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho, una composición de caucho y un neumático**

30 Prioridad:

16.03.2009 JP 2009062772

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

18.07.2014

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (50.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP y
ASAHI CARBON (50.0%)

72 Inventor/es:

NAKAYAMA, ATSUSHI;
IZUCHI, MASAOKI;
NISHIURA, FUMITERU;
KASAI, TAKESHI;
HARA, KENJI y
YAGI, TAKASHI

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 478 019 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

Procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho, una composición de caucho y un neumático

Antecedentes de la invención

La presente invención se refiere a un procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho, una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón obtenida mediante el procedimiento anterior, y una composición de caucho y un neumático preparados mediante el uso de la mezcla madre anterior. Más específicamente, la presente invención se refiere a un procedimiento para producir eficazmente una mezcla madre húmeda de caucho en la que el uso de una sustancia de negro de carbón granulado, que se granula mediante un método por vía húmeda y que permanece en un estado no secativo, para preparar una suspensión de un material de carga dispersado en ella que contiene negro de carbón, hace que sea posible mejorar más la dispersabilidad del negro de carbón en el caucho, controlar más fácilmente el contenido del mismo y mejorar la propiedad de refuerzo, la resistencia a la abrasión, la propiedad de baja generación de calor y la propiedad de resistencia al crecimiento de grietas del caucho, que en el caso de utilizar una sustancia de negro de carbón granulado y seco disponible por lo común comercialmente y un negro de carbón no sometido a una operación de granulación (llamado negro de carbón esponjoso, y denominado en lo sucesivo como negro de carbón no granulado), una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón obtenida mediante el procedimiento anterior y una composición de caucho y un neumático preparados mediante el uso de la mezcla madre descrita anteriormente.

Antecedentes de la técnica

El negro de carbón ha sido hasta ahora ampliamente utilizado como material de carga para reforzar el caucho. En sí mismo, el negro de carbón está constituido por partículas finas a nivel nanométrico y por ello su propiedad de manipulación en la forma original mediante dispersión es peor, y en consecuencia normalmente se utilizan negros de carbón granulados y secos.

El procedimiento de granulación del negro de carbón se clasifica, de modo aproximado, en el método por vía seca y el método por vía húmeda. En el método para granular el negro de carbón por vía húmeda, a un equipo de granulación se suministra en continuo, en una proporción fija, un negro de carbón en polvo y una solución acuosa que contiene agua o un adyuvante de granulación, y este método es en la actualidad uno de los principales medios industriales del procedimiento de granulación.

Como el adyuvante de granulación descrito anteriormente se utiliza, por ejemplo, las melazas, el sulfonato magnésico de lignina, el sulfonato potásico de lignina y similares.

Mediante el uso de los productos granulados y secos de negros de carbón anteriores se mejora la propiedad de manipulación, pero los negros de carbón mismos tienen una actividad superficial reducida, y por ello cuando se usan como material de carga para reforzar el caucho existe el problema de que inevitablemente se reduce la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión del caucho.

Por otra parte, el procedimiento que usa una mezcla madre húmeda generalmente es conocido como un procedimiento para producir caucho que es excelente en la propiedad de baja generación de calor, la resistencia a la abrasión y la propiedad de resistencia al crecimiento de grietas. En el procedimiento anterior, una suspensión obtenida mezclando de antemano agua con un material de carga, tal como negro de carbón, sílice y similares, en una proporción fija, para dispersar finamente el material de carga en el agua mediante el empleo de fuerza mecánica, se mezcla con un látex de caucho, y luego se recupera y se seca la sustancia que se coagula mediante la adición a la mezcla de un agente coagulante, tal como un ácido, una sal inorgánica, una amina y similares (se hace referencia, por ejemplo, a los documentos de patente 1, 2 y 3).

Sin embargo, los negros de carbón utilizados para producir la mezcla madre húmeda anterior son productos granulados y secos disponibles comercialmente que implican el problema descrito anteriormente, y puede que necesariamente no se satisfaga lo suficiente la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión del caucho.

Por otra parte, en el documento de patente 4 se describe una técnica en la que se aplica un negro de carbón no granulado a una mezcla madre húmeda. En la técnica anterior, el negro de carbón no granulado se introduce directamente desde la línea de producción del negro de carbón a la etapa de producción de la mezcla madre. En este caso, en la atmósfera circundante al negro de carbón no hay presente oxígeno, y por lo tanto la cualidad de que no se oxide la superficie del negro de carbón y de que se mantenga en un nivel alto la actividad superficial del mismo está implicada en ello. Sin embargo, dado que el negro de carbón no está granulado, la propiedad de manipulación del mismo es inferior, y está implicado en ello el problema de que es susceptible que se reduzca por la dispersión el rendimiento del negro de carbón en la etapa de producción de la mezcla madre. Además, en la producción de la mezcla madre, el negro de carbón no granulado se dispersa en el látex de caucho simplemente por medio de un agitador, y por lo tanto también está implicado en ello el problema de que la dispersabilidad del negro de carbón no sea necesariamente satisfactoria.

Documento de patente 1: Publicación de patente japonesa N° 43851/1976.

Documento de patente 2: Publicación de patente japonesa N° 10576/1979.

Documento de patente 3: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública N° 99625/2004.

Documento de patente 4: Publicación de patente europea N° 1362880A.

5 Descripción de la invención

La presente invención se ha hecho bajo las situaciones descritas anteriormente, y un objeto de la presente invención es proporcionar un procedimiento para producir eficazmente una mezcla madre húmeda de caucho en la que se mejora la dispersabilidad del negro de carbón, en la que se puede mejorar la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión del caucho mediante el mantenimiento de una alta actividad superficial de la misma, en la que no se reduce el rendimiento del negro de carbón en la mezcla madre húmeda obtenida y en la que la propiedad de manipulación del negro de carbón es buena en comparación con las mezclas madre preparadas mediante el uso de un producto granulado y seco de negro de carbón preparado mediante un método convencional por vía húmeda y un negro de carbón no granulado, una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón obtenida mediante el procedimiento anterior y una composición de caucho y un neumático preparados mediante el uso de la mezcla madre descrita anteriormente.

Con el fin de conseguir el objeto descrito anteriormente, intensas y repetidas investigaciones para la presente invención han dado lugar al hallazgo de que el problema descrito anteriormente se resuelve mediante un procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón que comprende una etapa destinada a mezclar una suspensión en la que un material de carga inorgánico que contiene negro de carbón es dispersado con un líquido de caucho, en donde la suspensión descrita anteriormente se prepara mediante el uso de un material de carga que contiene una sustancia de negro de carbón granulado que se granula mediante un método por vía húmeda y que permanece en un estado no secativo, con lo que se puede conseguir este objeto.

La presente invención se ha completado en base a los conocimientos anteriores.

La presente invención proporciona un procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón, que comprende una etapa destinada a mezclar una suspensión (A) en la que un material de carga que contiene negro de carbón es dispersado con un líquido de caucho (B) en el que es dispersado o disuelto un componente de caucho, en donde la suspensión (A) se prepara mediante el uso de un material de carga que contiene una sustancia de negro de carbón granulado que se granula mediante un método por vía húmeda y que permanece en un estado no secativo, una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón obtenida mediante el procedimiento anterior, una composición de caucho preparada mediante el uso de la anterior mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón y un neumático preparado mediante el uso de la composición de caucho anterior.

En el procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con la presente invención, una sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo, y que se granula mediante un método por vía húmeda, se usa como negro de carbón para preparar una suspensión de material de carga, y ésta se mezcla con un líquido de caucho para producir una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón, de modo que se producen los efectos que se muestran a continuación.

(1) La propiedad de manipulación del negro de carbón es buena, y la dispersión se puede inhibir. Además, la suspensión del material de carga que contiene negro de carbón se puede preparar fácilmente.

(2) Dado que la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo no se trata en una condición de temperatura oxidativa tan alta como la que es utilizada normalmente en una etapa de secado, la actividad superficial de la misma es alta, y la composición de caucho preparada mediante el uso de la mezcla madre anterior puede mejorar la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión del caucho.

(3) El rendimiento del negro de carbón en la mezcla madre no se reduce más de lo que se reduce en las mezclas madre preparadas mediante el uso de un producto granulado y seco de negro de carbón preparado mediante un método convencional por vía húmeda y un negro de carbón no granulado.

(4) La suspensión del material de carga que contiene negro de carbón se mezcla con el líquido de caucho para producir la mezcla madre, y por ello la dispersabilidad del negro de carbón en la mezcla madre es buena.

(5) El total de energía requerida en la producción de la mezcla madre anterior es pequeño.

(6) En el caso en que el contenido de humedad de la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo sea aproximadamente 30 a 70% en masa, y en el caso en que el diámetro de la misma sea aproximadamente 0,1 a 10 mm o en el caso en que la dureza de la misma sea aproximadamente 1,0 a 100 cN, se producen bien los efectos (1) a (5) descritos anteriormente.

(7) En el caso en que el material de carga, en la suspensión de material de carga dispersado, tenga una distribución específica de tamaño de aglomerados y en que la absorción de aceite 24M4DBP del material de carga seco recuperado de la suspensión tenga un valor específico, los efectos (1) a (5) descritos anteriormente se producen mejor.

5 (8) Como suspensión de material de carga que contiene negro de carbón se puede utilizar una suspensión en la que se dispersa un material de carga que comprende una sustancia de negro de carbón granulado no secativo, sílice y/u otros materiales de carga inorgánicos, preferiblemente las suspensiones de las dispersiones acuosas anteriores, y también como en el caso anterior se pueden producir los efectos (1) a (5) descritos anteriormente.

10 (9) Cuando el líquido de caucho que contiene el componente de caucho es un látex de caucho natural y/o un látex de caucho sintético a base de dieno, el efecto (2) descrito anteriormente se produce mejor.

(10) La mezcla de la suspensión del material de carga dispersado y el líquido de caucho se somete a un tratamiento de coagulación química y física, y la sustancia coagulada se extrae y se somete a un tratamiento de secado, por el que se puede producir eficazmente la mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón deseada.

15 (11) La mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón se puede producir con una buena productividad mediante el uso en el tratamiento de secado de un equipo de secado específico y un dispositivo de amasado específico.

20 De acuerdo con la presente invención, se puede proporcionar un procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho que produce los efectos anteriores. Además, es posible proporcionar una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón obtenida mediante el procedimiento anterior, una composición de caucho preparada mediante el uso de la mezcla madre anterior y un neumático preparado mediante el uso de la composición de caucho anterior.

El mejor modo de llevar a cabo la invención

En primer lugar, se explica el procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón de acuerdo con la presente invención.

25 Procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho:

El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho (en lo sucesivo denominada simplemente como mezcla madre húmeda) de acuerdo con la presente invención se caracteriza mediante un procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón que comprende una etapa destinada a mezclar una suspensión (A) en la que un material de carga inorgánico que contiene negro de carbón es dispersado con un líquido de caucho (B) en el que un componente de caucho es dispersado o disuelto, en donde la suspensión (A) se prepara mediante el uso de un material de carga que contiene una sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo que se granula mediante un método por vía húmeda.

Suspensión (A):

35 La suspensión (A) es una suspensión preparada mediante la dispersión de un material de carga que contiene negro de carbón en un medio de dispersión.

<Negro de carbón>

En la presente invención, como el negro de carbón a utilizar para preparar la suspensión (A) se utiliza una sustancia de negro de carbón granulado que se granula mediante un método por vía húmeda y que permanece en un estado no secativo.

40 El método para la granulación del negro de carbón mediante el método por vía húmeda no tiene ninguna limitación específica, y se pueden emplear los métodos que hasta ahora son de conocimiento público; por ejemplo, un método en el que se añade el agua de granulación correspondiente a un contenido de humedad ligeramente inferior al límite de plasticidad del negro de carbón y en el que la mezcla se agita y se hace girar. Al agua de granulación descrita anteriormente se le puede añadir un adyuvante de granulación, por ejemplo, melazas, sulfonato magnésico de lignina, sulfonato potásico de lignina y similares.

45 Las calidades del negro de carbón utilizado para producir la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo incluyen los negros de carbón utilizados habitualmente en la industria del caucho, por ejemplo, SAF, HAF, ISAF, FEF, CPF y las mezclas de las calidades anteriores.

50 En la presente invención, la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo preferiblemente es un negro de carbón que tiene un contenido de humedad dentro del intervalo de 30 a 70% en masa, desde el punto de vista de tener forma globular y una buena dispersión. Es más preferido un contenido de humedad de 55 a 65% en masa.

La pérdida por calentamiento del negro de carbón en la sustancia de negro de carbón granulado anterior, que se determina mediante el método de análisis termogravimétrico (ATG) de 150 a 900°C, preferiblemente es 0,87 a 1,5% en masa. Si la pérdida por calentamiento es 0,87% en masa o más, la resistencia a la rodadura del neumático mejora más. Por otra parte, si la pérdida por calentamiento es 1,5% en masa o menos, las condiciones de producción del negro de carbón son susceptibles de ser controladas.

Desde los puntos de vista anteriores, la pérdida por calentamiento es más preferiblemente 0,88 a 1,4% en masa, aún más preferiblemente 0,89 a 1,2% en masa.

Además, el diámetro de la anterior sustancia de negro de carbón granulado preferiblemente es aproximadamente 0,1 a 10 mm, más preferiblemente 0,5 a 5 mm, desde el punto de vista de la propiedad de manipulación y la dispersabilidad en la suspensión.

Por otra parte, la dureza de la sustancia de negro de carbón granulado anterior preferiblemente es 1,0 a 100 cN, más preferiblemente 10 a 50 cN, desde el punto de vista de la propiedad de manipulación y la dispersabilidad en la suspensión.

Además, la transmitancia de extracto en tolueno de la anterior sustancia de negro de carbón granulado preferiblemente es 90% o más. Si la transmitancia de extracto en tolueno es 90% o más, se reduce el contenido de alquitrán el cual inhibe la propiedad de refuerzo, y por ello se prefiere.

El uso de la anterior sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo hace que sea posible mejorar la propiedad de manipulación e inhibe la dispersión del mismo y hace que sea mejor la dispersabilidad en la suspensión, y dado que la actividad superficial del negro de carbón es alta, se puede mejorar la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión del caucho.

<Material de carga inorgánico>

En la presente invención, la suspensión (A) puede contener un material de carga que comprende la precedente sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo y al menos un material seleccionado entre la sílice y los materiales de carga inorgánicos representados mediante la fórmula (1):



(en donde M es al menos uno seleccionado entre un metal seleccionado entre el aluminio, el magnesio, el titanio, el calcio y el circonio, los óxidos o hidróxidos de los metales anteriores, los hidratos de los mismos y los carbonatos de los metales descritos anteriormente; y n, x, y, y z son un número entero de 1 a 5, un número entero de 0 a 10, un número entero de 2 a 5 y un número entero de 0 a 10, respectivamente).

La sílice descrita anteriormente no está específicamente limitada y preferiblemente es sílice húmeda, sílice seca y sílice coloidal. Éstas se pueden utilizar solas o en mezcla.

Como el material de carga inorgánico representado mediante la fórmula (1) descrita anteriormente se puede utilizar, en concreto, alúmina (Al_2O_3), tal como γ -alúmina, α -alúmina y similares, monohidrato de alúmina ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), tal como boehmita, diáspora y similares, hidróxido de aluminio ($Al(OH)_3$), tal como gibbsita, bayerita y similares, carbonato de aluminio ($Al_2(CO_3)_2$), hidróxido de magnesio ($Mg(OH)_2$), óxido de magnesio (MgO), carbonato de magnesio ($MgCO_3$), talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), atapulgita ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), óxido de magnesio y aluminio ($MgO \cdot Al_2O_3$), arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), silicato de aluminio (Al_2SiO_5 , $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$ y similares), silicato de magnesio (Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$ y similares), silicato de calcio ($Ca_2 \cdot SiO_4$ y similares), silicato de aluminio y calcio ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$ y similares), silicato de calcio y magnesio ($CaMgSiO_4$), carbonato de calcio ($CaCO_3$), óxido de circonio (ZrO_2), hidróxido de circonio ($Zr(OH)_2 \cdot nH_2O$), carbonato de circonio ($Zr(CO_3)_2$) y aluminosilicatos cristalinos que contienen hidrógeno, un metal alcalino o un metal alcalinotérreo que corrige una carga, tales como varias zeolitas.

Además, el material de carga inorgánico representado mediante la fórmula (1) preferiblemente es un material de carga en el que M es al menos uno seleccionado entre el aluminio metal, el óxido o hidróxido de aluminio, los hidratos de los mismos y el carbonato de aluminio.

<Preparación de la suspensión (A)>

En la presente invención, la suspensión (A) anterior preferiblemente es una suspensión preparada mediante dispersar en un medio de dispersión, por medio de un mezclador de alta velocidad de cizallamiento, un material de carga que comprende la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo, utilizando sílice si es necesario y al menos uno de los materiales de carga inorgánicos seleccionados entre los representados mediante la fórmula (1).

En la presente invención, el mezclador de alta velocidad de cizallamiento que se utiliza para preparar la suspensión (A) es un mezclador de alta velocidad de cizallamiento que comprende un rotor y un componente estator, en donde

el rotor que gira a alta velocidad y el estator que está fijo están dispuestos a través de una estrecha abertura, y se genera una alta velocidad de cizallamiento mediante la rotación del rotor.

Alto cizallamiento significa que la velocidad de cizallamiento es generalmente 2.000/s o más, preferiblemente 4.000/s o más.

- 5 El mezclador de alta velocidad de cizallamiento incluye, por ejemplo, algunos mezcladores disponibles comercialmente, tales como un agitador homogenizador fabricado por PRIMIX Corporation, un molino coloidal fabricado por la PUC AG., un CAVITRON fabricado por CAVITRON AG., un mezclador de alto cizallamiento fabricado por Shilverson Machines, Inc. y similares.

- 10 Las características de la suspensión (A) de la presente invención son que (i) la distribución de tamaño de aglomerados del material de carga en la suspensión líquida es de un diámetro medio en volumen (mv) de los aglomerados de 25 μm o menos y un diámetro del 90% en volumen (D90) de los aglomerados de 30 μm o menos, y que (ii) la absorción de aceite 24M4DBP del material de carga seco recuperado de la suspensión (A) se mantiene preferiblemente en 93% o más de la absorción de aceite 24M4DBP del mismo antes de ser dispersado en el medio de dispersión. En el caso anterior, el valor de la absorción de aceite 24M4DBP se mide según la norma ISO 6894.

- 15 Más preferiblemente, el diámetro medio en volumen (mv) de los aglomerados es 20 μm o menos y el diámetro del 90% en volumen (D90) de los aglomerados es 25 μm o menos. Al establecer el diámetro medio en volumen (mv) de los aglomerados en 20 μm o menos y el diámetro del 90% en volumen (D90) de los aglomerados en 25 μm o menos se permite que se mejore más la dispersión del material de carga en el caucho, y que se mejore más la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión de la composición de caucho.

- 20 Por otra parte, si sobre la suspensión se aplica una fuerza de cizallamiento excesiva con el fin de reducir el diámetro medio en volumen (mv) de los aglomerados y el diámetro del 90% en volumen (D90) de los aglomerados, en algunos casos se rompe la estructura del material de carga y en algunos casos se reduce la absorción de aceite 24M4DBP del material de carga seco recuperado de la suspensión (A). La absorción de aceite 24M4DBP del material de carga seco recuperado de la suspensión (A) preferiblemente es 93% o más de la absorción de aceite 24M4DBP del material de carga antes de ser dispersado en el medio de dispersión, desde el punto de vista de la mejora de la propiedad de refuerzo de la composición de caucho. Más preferiblemente, es 96% o más.

- 25 En la suspensión (A), la concentración del material de carga descrito anteriormente preferiblemente es 1 a 15% en masa, y el intervalo particularmente preferido está entre 2 y 10% en masa. Si la concentración del material de carga es 1% en masa o más, se puede reducir el volumen requerido de la suspensión, y por ello se prefiere. Por otra parte, si es 15% en masa o menos, se puede reducir la viscosidad de la suspensión y por lo tanto se mejora su aptitud para ser trabajada, y esto se prefiere.

- 30 En la presente invención, la suspensión anterior (A) preferiblemente es una suspensión de una dispersión acuosa preparada mediante el uso de agua como medio de dispersión, desde el punto de vista de la propiedad de mezcla, particularmente cuando se utiliza como el líquido de caucho (B) descrito más adelante un látex de caucho natural y/o un látex de caucho sintético a base de dieno.

Líquido (B):

- 35 En la presente invención, el líquido de caucho (B) se prepara dispersando o disolviendo el componente de caucho, y como componente de caucho se puede utilizar un caucho natural y/o un caucho sintético a base de dieno. El líquido de caucho (B) anterior incluye un látex de caucho natural y/o un látex de caucho sintético a base de dieno y unas soluciones en un solvente orgánico de cauchos sintéticos a base de dieno preparadas mediante polimerización en solución. Entre ellos, el látex de caucho natural y/o el látex de caucho sintético a base de dieno son adecuados desde el punto de vista de las prestaciones de la mezcla madre húmeda obtenida y la facilidad de su producción.

- 40 Como el látex de caucho natural se pueden utilizar los látex de campo, los látex tratados con amoniaco, los látex condensados por centrifugación, los látex desproteinizados obtenidos mediante tratamiento enzimático, tratamiento de saponificación y similares, los látex modificados químicamente y las combinaciones de los látex descritos anteriormente.

Como el látex de caucho sintético a base de dieno se pueden utilizar, por ejemplo, los látex de caucho de polímero de estireno-butadieno, caucho de nitrilo, caucho de policloropreno y similares.

Los látex anteriores se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

- 50 El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón de acuerdo con la presente invención preferiblemente es un procedimiento que comprende una etapa (a) destinada a mezclar la suspensión (A) con el líquido de caucho (B), una etapa (b) destinada a someter la mezcla líquida anterior a un tratamiento de coagulación química y/o física para extraer la sustancia coagulada formada y, si es necesario, una etapa (c) destinada a someter la sustancia coagulada extraída a un tratamiento de secado.

Etapa (a):

En la presente invención, la etapa (a) es una etapa destinada a mezclar la suspensión (A) con el líquido de caucho (B) descritos anteriormente.

5 El método para mezclar la suspensión (A) de un material de carga que contiene negro de carbón con el líquido de caucho (B) incluye, por ejemplo, un método en el que la suspensión (A) anterior se pone en un agitador homogenizador y en el que el líquido de caucho (B) se añade gota a gota a ella mientras se agita, y un método en el que, al contrario de lo anterior, la suspensión (A) se añade gota a gota al líquido de caucho (B) mientras se la agita. Asimismo, también se puede utilizar un método en el que se mezclan, bajo una condición de fuerte agitación hidráulica, una corriente de la suspensión (A) y una corriente del líquido de caucho (B), siendo constante la
10 proporción de cada una de las corrientes.

De este modo, se prepara la mezcla líquida de la suspensión (A) del material de carga que contiene negro de carbón y el líquido de caucho (B) que contiene el componente de caucho.

Etapa (b):

15 En la presente invención, la etapa (b) es una etapa destinada a someter la mezcla líquida obtenida en la etapa (a) descrita anteriormente a un tratamiento de coagulación química y/o física, y a extraer la sustancia coagulada formada.

El método de tratamiento de coagulación química se lleva a cabo mediante algún método que hasta ahora es de conocimiento público, por ejemplo, mediante la adición de un ácido, tal como el ácido fórmico y el ácido sulfúrico, y de unas sales, tales como el cloruro de sodio y similares.

20 Por otra parte, el método de tratamiento de coagulación física incluye un método en el que se acelera la coagulación variando la temperatura mediante calentamiento con vapor de agua o congelación, y un método en el que la coagulación se lleva a cabo mediante la aplicación de una potente fuerza de cizallamiento.

Los métodos de tratamiento de coagulación química y física anteriores se pueden usar solos o en combinación de varios de esos métodos.

25 La sustancia coagulada formada con el tratamiento de coagulación anterior se extrae mediante el uso de los medios de separación sólido-líquido que hasta ahora son de conocimiento público, y preferiblemente se lava suficientemente. Para el lavado normalmente se emplea un método de lavado con agua.

Etapa (c):

30 En la presente invención, la etapa (c) es una etapa destinada a someter la sustancia coagulada extraída en la etapa (b) descrita anteriormente, y preferiblemente lavada, a un tratamiento de secado, preferiblemente después de ser deshidratada.

35 Como medios para la deshidratación se puede utilizar la deshidratación centrífuga, la deshidratación por compresión y el prensado llevado a cabo mediante el uso de un tornillo monoaxial o pluriaxial, y como medios para el secado se pueden utilizar algunos medios de conocimiento público tales como un secador de aire caliente, un secador de vacío, un secador por congelación y similares.

Además, también es un método preferido un método en el que el tratamiento de deshidratación y secado se lleva a cabo mientras que se aplica una fuerza de cizallamiento mecánico. En este caso, por razones de productividad industrial, preferiblemente se utiliza un equipo de amasado en continuo o un equipo de amasado y extrusión multiaxial en continuo. Además, preferiblemente se utiliza un equipo de amasado y extrusión multiaxial en continuo
40 que tiene una dirección de rotación equivalente o una dirección de rotación diferente, y en particular preferiblemente se utiliza un equipo de amasado y extrusión biaxial en continuo.

De este modo, la mezcla madre húmeda de caucho de la presente invención se puede producir eficazmente.

45 De acuerdo con el procedimiento de producción de la presente invención de una mezcla madre húmeda de caucho, la suspensión de material de carga dispersado que contiene negro de carbón se prepara como se describió anteriormente mediante el uso de la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo que se granula mediante un método por vía húmeda, con lo que se puede proporcionar eficazmente una mezcla madre húmeda de caucho en el que se mejora la dispersabilidad del negro de carbón en el caucho, en la que se puede mejorar la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión del caucho dado que se puede utilizar el negro de carbón que tiene una alta actividad superficial, en la que no se reduce el rendimiento del negro de carbón
50 en la mezcla madre húmeda obtenida, y en la que la propiedad de manipulación del negro de carbón es buena en comparación con las mezclas madre preparadas mediante el uso de una sustancia granulada y seca de negro de carbón convencional y un negro de carbón no granulado.

Además, la presente invención también proporciona una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón obtenida mediante el procedimiento de la presente invención descrito anteriormente.

Mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón:

La mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón de la presente invención es una mezcla madre obtenida mediante el procedimiento de producción de la presente invención descrito anteriormente, y se utiliza para preparar la composición de caucho descrita más adelante. Con el fin de evitar que la mezcla madre húmeda anterior se estropee durante el almacenamiento, se prefiere que la mezcla madre húmeda contenga varios aditivos del caucho, y particularmente se prefiere que la mezcla madre húmeda que contiene un aditivo para el caucho tenga al menos un efecto de antioxidación, plastificación, peptización, mejora de la facilidad de empleo, mejora de la dispersión, control de la velocidad de acoplamiento y de reticulación o control de la densidad de reticulación.

Antioxidante:

El antioxidante usado en la presente invención incluye los antioxidantes a base de amina, a base de quinoleína, a base de fenol, a base de fosfito orgánico y a base de tioéter, y entre ellos se prefieren los antioxidantes a base de amina y a base de quinoleína.

Los antioxidante a base de amina incluyen, por ejemplo, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, difenilamina alquilada, 4,4'-(α,α -dimetilbencil)difenilamina, N-fenil-N'-(3-metacrililoiloxi-2-hidroxipropil)-p-fenilendiamina, N-(1-metilheptil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, fenil- α -naftilamina, difenilamina octilada y los derivados de la misma, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N,N'-di- β -naftil-p-fenilendiamina y similares. El antioxidante a base de quinoleína incluye, por ejemplo, un polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoleína, 6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoleína y similares.

Los antioxidantes anteriores se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

Los coadyuvantes de los antioxidantes anteriores se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más tipos de los mismos.

El método para añadir el antioxidante o el antioxidante y el coadyuvante del antioxidante, descritos anteriormente, a la mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón de la presente invención se puede aplicar en cualquiera de las etapas de preparación de la suspensión (A), preparación del líquido de caucho (B), preparación de la mezcla madre húmeda, que es el producto de la mezcla de la suspensión (A) y el líquido de caucho (B), y deshidratación y secado, que se explican en el procedimiento de producción de la presente invención para la mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón descrita anteriormente; y un método adecuado es aquel en que la mezcla madre, después de secada, se mezcla con los aditivos por medio de un dispositivo de agitación y similares. Cualquiera de los métodos para la adición de los antioxidantes y/o los coadyuvantes de los antioxidantes descritos anteriormente se usa preferiblemente como método para la adición del aditivo para el caucho que tiene al menos un efecto de antioxidación, plastificación, peptización, mejora de la facilidad de empleo, mejora de la dispersión, control de la velocidad de acoplamiento y de reticulación o control de la densidad de reticulación, todos ellos descritos anteriormente.

Asimismo, con el propósito de permitir que se produzcan las prestaciones preferidas del caucho vulcanizado se pueden añadir varios productos químicos para el caucho. Los componentes de los mismos incluyen varios productos químicos habitualmente utilizados en la industria del caucho, tales como agentes de vulcanización, agentes aceleradores de la vulcanización, antioxidantes, aceites de procesamiento, óxido de cinc, preventivos de quemado, coadyuvantes de dispersión, ácido esteárico y similares.

Composición de caucho:

La composición de caucho de la presente invención se obtiene mediante el uso de la mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón de la presente invención descrita anteriormente.

Otros componentes de caucho:

En la composición de caucho de la presente invención, el componente de caucho en la mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón está contenido preferiblemente en una proporción de 30% en masa o más, basado en la cantidad total del componente de caucho. Los otros componentes de caucho usados para adición a la mezcla madre húmeda descrita anteriormente incluyen el caucho natural convencional y los cauchos sintéticos a base de dieno; y los cauchos sintéticos a base de dieno incluyen, por ejemplo, los copolímeros de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), caucho de butilo (IIR), copolímeros de etileno-propileno (EPDM) y las mezclas de los mismos.

Componentes de la mezcla:

En tanto que no se perjudique el objeto de la presente invención, a la composición de caucho de la presente invención se le pueden añadir varios de los productos químicos normalmente utilizados en la industria del caucho,

tales como agentes de vulcanización, agentes aceleradores de la vulcanización, antioxidantes, aceites de procesamiento, óxido de cinc, preventivos de quemado, coadyuvantes de dispersión, ácido esteárico y similares.

Los agentes de vulcanización descritos anteriormente incluyen el azufre y similares, y la cantidad de los mismos a utilizar preferiblemente es 0,1 a 10,0 partes en masa, más preferiblemente 0,5 a 5,0 partes en masa, en términos del contenido de azufre basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

El agente acelerador de la vulcanización que se puede utilizar en la composición de caucho de la presente invención no se debe limitar específicamente e incluye, por ejemplo, agentes aceleradores de la vulcanización a base de tiazol, tales como el M (2-mercaptobenzotiazol), el DM (sulfuro de dibenzotiazilo), el CZ (N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida), el NS (N-t-butil-2-benzotiazilsulfenamida) y similares, y a base de guanidina, tales como el DPG (difenílguanidina) y similares, y la cantidad a utilizar de los mismos preferiblemente es 0,1 a 5,0 partes en masa, más preferiblemente 0,2 a 3,0 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

El aceite de procesamiento utilizado como agente de ablandamiento que se puede utilizar en la composición de caucho de la presente invención incluye, por ejemplo, los aceites base parafínicos, los aceites base nafténicos, los aceites base aromáticos y similares. Los aceites base aromáticos se utilizan para aplicaciones en las que se consideran importantes la resistencia a la tracción y la resistencia a la abrasión, y los aceites base nafténicos o los aceites base parafínicos se utilizan para aplicaciones en las que se consideran importantes la pérdida por histéresis y las características a baja temperatura. La cantidad a utilizar de los mismos preferiblemente es 0 a 100 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho, y si es 100 partes en masa o menos, se puede mejorar la resistencia a la tracción y la propiedad de baja generación de calor (bajo consumo de combustible) del caucho vulcanizado.

Asimismo, el antioxidante que se puede utilizar en la composición de caucho de la presente invención incluye, por ejemplo, el 3C (N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina), el 6C [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina], el AW (6-etoxi-2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinoleína) y los productos de condensación a alta temperatura de la difenilamina y la acetona. La cantidad a utilizar de los mismos preferiblemente es 0,1 a 6,0 partes en masa, más preferiblemente 0,3 a 5,0 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

Preparación y aplicaciones de la composición de caucho:

La composición de caucho de la presente invención se puede preparar amasando la mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón descrita anteriormente, los demás componentes de caucho usados, si es necesario, y los diversos componentes de la mezcla, por medio de un equipo de amasado tal como un mezclador Banbury, un rodillo, un mezclador universal y similares.

La composición de caucho de la presente invención también se puede utilizar, además de para aplicaciones de neumáticos, para aplicaciones tales como amortiguadores, correas, mangueras, otros productos industriales de caucho y similares. Adecuadamente se puede utilizar en particular como caucho para neumáticos, y se puede aplicar en todos los miembros de los neumáticos, tales como el caucho para la banda de rodadura, caucho para el flanco, caucho para la capa de recubrimiento, caucho para el material de carga del talón, caucho para el recubrimiento de los cinturones y similares.

Además, la presente invención también proporciona unos neumáticos preparados mediante el uso de la composición de caucho de la presente invención descrita anteriormente.

Neumático:

El neumático de la presente invención se produce mediante un método convencional usando la composición de caucho de la presente invención descrita anteriormente. Es decir, la composición de caucho, que si es necesario contiene otros componentes de caucho y varios productos químicos como se describió anteriormente, se elabora junto con la mezcla madre húmeda como, por ejemplo, la banda de rodadura del neumático, en una etapa sin vulcanizar, y la banda de rodadura del neumático se encola para moldeado mediante un método convencional en una máquina de moldeado de neumáticos, con lo cual se moldea como un neumático en bruto. El neumático en bruto anterior se calienta y se comprime en un equipo de vulcanización, con lo que se obtiene el neumático.

El neumático de la presente invención obtenido de este modo tiene una propiedad de refuerzo y una resistencia a la abrasión excelentes.

Ejemplos

Seguidamente, la presente invención se explica a continuación con más detalle con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no es limitada en modo alguno por los ejemplos mostrados a continuación.

En los ejemplos y ejemplos comparativos respectivos se llevaron a cabo varias mediciones mediante los métodos siguientes.

<Sustancia de negro de carbón granulado no secativo>

(1) Contenido medio de humedad:

Se midió el peso de una muestra de aproximadamente 1 g que se había puesto en un crisol, antes de ser secada y después de ser secada a 105°C durante 5 horas, para calcular la humedad media de la misma de acuerdo con la siguiente ecuación de cálculo. Este procedimiento se repitió cinco veces, y el valor medio del mismo se estableció como el contenido medio de humedad.

$$\text{contenido de humedad (\%)} = (\text{peso (g) antes de ser secada} - \text{peso (g) después de ser secada}) / \text{peso (g) antes de ser secada} \times 100$$

(2) Pérdida por calentamiento:

Por medio de un aparato convencional de medición termogravimétrica (ATG) se midió la reducción de la masa del negro de carbón del ensayo observada cuando se elevó la temperatura desde 150°C a 900°C, a una velocidad de calentamiento de 15°C/minuto bajo atmósfera de nitrógeno, y se mostró como % en masa.

(3) Transmitancia de extracto en tolueno:

Se midió la transmitancia de extracto en tolueno (%) mediante el método descrito en el método B del punto octavo de la norma JIS K 6218:1997, y se mostró como un porcentaje basado en tolueno purificado.

(4) Diámetro medio de los gránulos:

Se midieron los diámetros de 1.000 sustancias granuladas por medio de un microscopio óptico con un aumento de 30x, y el valor medio de los mismos se estableció como el diámetro medio de los gránulos.

(5) Dureza media de los gránulos:

Medida según la norma JIS K 6219-3.

<Suspensión de material de carga dispersado>

(4) Medición de la distribución de tamaño de aglomerados del material de carga en la suspensión líquida (diámetro medio en volumen (mv) de los aglomerados y diámetro (D90) del 90% en volumen de los aglomerados):

Medida por medio de un medidor de distribución de tamaño de aglomerados del tipo de difracción de láser (modelo MICROTAC FRA) utilizando un solvente acuoso (índice de refracción: 1,33). En todas las mediciones se utilizó un índice de refracción de los aglomerados de 1,57. Con el fin de evitar que el material de carga se re-coagulara, la medición se llevó a cabo inmediatamente después de ser dispersado.

(5) Absorción de aceite 24M4DBP del material de carga:

Medida según la norma ISO 6894.

(6) Índice de energía de formación de la suspensión:

Se midió la energía eléctrica requerida para preparar la suspensión y se mostró mediante un índice que se basó en la energía eléctrica del Ejemplo Comparativo 2. Cuanto menor es su valor numérico, menor es el consumo de energía, y esto se prefiere.

<Caucho compuesto>

(7) Contenido de gel del negro de carbón:

Un caucho compuesto con cada una de las composiciones mostradas en la Tabla 2 se cortó en rebanadas estrechas y, después de medir la masa de las mismas, se pusieron en una jaula de muestras fabricada con una tela metálica (malla 150) que tenía una tara de masa conocida y que se sumergió como tal en tolueno durante 24 horas. Luego, se extrajo la jaula para secar suficientemente la materia insoluble en tolueno (gel de carbón), y se midió la masa de la misma. Se determinó la proporción (% en masa) de la masa (masa obtenida mediante la eliminación de la materia insoluble en tolueno, tal como negro de carbón y similares) del caucho natural contenido en la materia insoluble respecto a la masa de caucho natural contenido en el caucho compuesto, y se mostró mediante un índice, en donde el valor de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 5 se estableció como 100. Se muestra que cuanto mayor es su valor, mayor es el contenido de gel del negro de carbón.

(8) Dispersabilidad del negro de carbón:

Medida según el método C de la norma ISO 11345:2006.

(9) Contenido de negro de carbón:

Medido según la norma JIS K 6227/ISO 1408:1995.

<Propiedades físicas de vulcanización de la composición de caucho>

(10) Resistencia a la rotura:

5 Se determinó la resistencia a la tracción medida a 23°C de acuerdo con la norma JIS K 6251-1993. Cuanto mayor es su valor, más alta es la propiedad de refuerzo.

(11) Resistencia a la abrasión:

10 Se midió la cuantía de la abrasión para una tasa de deslizamiento de 40% a temperatura ambiente por medio de un equipo de ensayo de abrasión tipo Lambourn, y la cifra inversa de la misma se mostró mediante un índice, en donde se estableció como 100 el de la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 5. Cuanto mayor es su valor, menos se reduce la masa y mejor es la resistencia a la abrasión.

(12) Resiliencia al impacto:

Medida a temperatura ambiente (25°C) de acuerdo con el método de ensayo de resiliencia al impacto tipo Tripso de la norma JIS K 6255:1996, y se mostró mediante un índice, en donde el valor del Ejemplo Comparativo 5 se estableció como 100. Cuanto mayor es su valor, mayor es la resiliencia al impacto, y esto es mejor.

15 Ejemplo 1

(1) Preparación de la suspensión de negro de carbón:

20 Un negro de carbón (N220: diámetro medio de gránulos 1,7 mm, dureza media de gránulos 21,5 cN, extraído de la salida de un equipo de granulación por vía húmeda en la producción de negro de carbón) que tenía un contenido medio de humedad de 52% en masa y que permaneció en un estado no secativo después de ser granulado por vía húmeda, se puso en agua en una cantidad de 45 partes en masa, en términos de sustancia seca, y se sometió a un tratamiento para la formación de una suspensión, a una velocidad de rotación de 4.800 rpm durante 30 minutos, por medio de un mezclador de alto cizallamiento fabricado por Silverson Machines, Inc., para preparar una suspensión que contenía negro de carbón con una concentración de aproximadamente 5% en masa. La suspensión de negro de carbón se preparó a una escala de 20 kg de suspensión. La distribución de tamaño de aglomerados del negro de carbón en la suspensión obtenida anteriormente tenía un diámetro medio en volumen de los aglomerados $mv = 4,9 \mu m$ y un D90 (diámetro del 90% en volumen de los aglomerados) $= 8,3 \mu m$.

25 Asimismo, la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón (NC) antes de ser dispersado fue 99 ml/100 g; la absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco fue 96 ml/100 g; y la retención ((absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco)/(absorción de aceite 24M4DBP del NC antes de ser dispersado) $\times 100$) de las absorciones de aceite fue 97%.

Además, el índice de energía de formación de la suspensión fue 60.

(2) Preparación de la mezcla madre húmeda:

35 La cantidad total de la suspensión que contenía negro de carbón obtenida en (1), descrita anteriormente, se mezcló con 1.000 partes en masa de un látex condensado de caucho natural que contenía amoníaco diluido al 10% en masa, mientras que se agitaba, y luego se coaguló la mezcla mediante la adición a la misma de ácido fórmico para controlar el pH en 4,7. A continuación, la sustancia coagulada anterior se filtró a través de una tela no tejida y se deshidrató, y luego se trató en continuo por medio de un equipo de extrusión de eje doble a una temperatura de descarga de 150°C, con lo que se preparó la mezcla madre húmeda.

40 Se determinó el contenido (% en masa) del negro de carbón en la mezcla madre húmeda anterior. En la Tabla 1 se muestra el resultado de la medición.

Ejemplo 2

(1) Preparación de la suspensión de negro de carbón:

45 De la misma manera que en el Ejemplo 1 (1), se preparó una suspensión que contenía negro de carbón con una concentración de aproximadamente 5% en masa, excepto que en el Ejemplo 1 (1) el tiempo de tratamiento para la formación de la suspensión se cambió a 20 minutos. La distribución de tamaño de aglomerados del negro de carbón en la suspensión obtenida anteriormente tenía un diámetro medio en volumen de los aglomerados $mv = 5,1 \mu m$ y un D90 (diámetro del 90% en volumen de los aglomerados) $= 8,4 \mu m$.

Asimismo, la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón (NC) antes de ser dispersado fue 99 ml/100 g; la absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco fue 97 ml/100 g; y la retención

((absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco)/(absorción de aceite 24M4DBP del NC antes de ser dispersado) × 100) de las absorciones de aceite fue 98%.

Además, el índice de energía de formación de la suspensión fue 53.

(2) Preparación de la mezcla madre húmeda:

- 5 Se utilizó la cantidad total de la suspensión que contenía negro de carbón obtenida en (1), descrita anteriormente, para producir una mezcla madre húmeda de la misma manera que en el Ejemplo 1 (2), y se la evaluó. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la misma.

Ejemplo 3

(1) Preparación de la suspensión de negro de carbón:

- 10 De la misma manera que en el Ejemplo 1 (1), se preparó una suspensión que contenía negro de carbón con una concentración de aproximadamente 5% en masa, excepto que en el Ejemplo 1 (1) el tiempo de tratamiento para la formación de la suspensión se cambió a 15 minutos. La distribución de tamaño de aglomerados del negro de carbón en la suspensión obtenida anteriormente tenía un diámetro medio en volumen de los aglomerados $m_v = 5,3 \mu m$ y un D90 (diámetro del 90% en volumen de los aglomerados) = $8,5 \mu m$.
- 15 Asimismo, la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón (NC) antes de ser dispersado fue 99 ml/100 g; la absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco fue 98 ml/100 g; y la retención ((absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco)/(absorción de aceite 24M4DBP del NC antes de ser dispersado) × 100) de las absorciones de aceite fue 99%.

Además, el índice de energía de formación de la suspensión fue 43.

- 20 (2) Preparación de la mezcla madre húmeda:

Se utilizó la cantidad total de la suspensión que contenía negro de carbón obtenida en (1), descrita anteriormente, para producir una mezcla madre húmeda de la misma manera que en el Ejemplo 1 (2), y se la evaluó. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la misma.

Ejemplo 4

- 25 De la misma manera que en el Ejemplo 1 (1), se preparó una suspensión que contenía negro de carbón con una concentración de aproximadamente 5% en masa, excepto que en el Ejemplo 1 (1) la pérdida por calentamiento del negro del carbón medida mediante análisis termogravimétrico (ATG) de 150°C hasta 900°C en un estado no secativo se cambió a 1,1% en masa. La distribución de tamaño de aglomerados del negro de carbón en la suspensión obtenida anteriormente tenía un diámetro medio en volumen de los aglomerados $m_v = 4,8 \mu m$ y un D90 (diámetro del 90% en volumen de los aglomerados) = $8,2 \mu m$.
- 30

Asimismo, la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón (NC) antes de ser dispersado fue 98 ml/100 g; la absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco fue 98 ml/100 g; y la retención ((absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco)/(absorción de aceite 24M4DBP del NC antes de ser dispersado) × 100) de las absorciones de aceite fue 97%.

- 35 Además, el índice de energía de formación de la suspensión fue 60.

(2) Preparación de la mezcla madre húmeda:

Se utilizó la cantidad total de la suspensión que contenía negro de carbón obtenida en (1), descrita anteriormente, para producir una mezcla madre húmeda de la misma manera que en el Ejemplo 1 (2), y se la evaluó. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la misma.

- 40 Ejemplo 5

De la misma manera que en el Ejemplo 1 (1), se preparó una suspensión que contenía negro de carbón con una concentración de aproximadamente 5% en masa, excepto que en el Ejemplo 1 (1) la pérdida por calentamiento del negro del carbón medida mediante análisis termogravimétrico (ATG) de 150°C hasta 900°C en un estado no secativo se cambió a 1,4% en masa. La distribución de tamaño de aglomerados del negro de carbón en la suspensión obtenida anteriormente tenía un diámetro medio en volumen de los aglomerados $m_v = 5,0 \mu m$ y un D90 (diámetro del 90% en volumen de los aglomerados) = $8,4 \mu m$.

45

Asimismo, la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón (NC) antes de ser dispersado fue 99 ml/100 g; la absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco fue 97 ml/100 g; y la retención ((absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco)/(absorción de aceite 24M4DBP del NC antes de ser dispersado) × 100) de las absorciones de aceite fue 98%.

50

Además, el índice de energía de formación de la suspensión fue 60.

(2) Preparación de la mezcla madre húmeda:

Se utilizó la cantidad total de la suspensión que contenía negro de carbón obtenida en (1), descrita anteriormente, para producir una mezcla madre húmeda de la misma manera que en el Ejemplo 1 (2), y se la evaluó. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la misma.

Ejemplo 6

De la misma manera que en el Ejemplo 1 (1), se preparó una suspensión que contenía negro de carbón con una concentración de aproximadamente 5% en masa, excepto que en el Ejemplo 1 (1) la pérdida por calentamiento del negro del carbón medida mediante análisis termogravimétrico (ATG) de 150°C hasta 900°C en un estado no secativo se cambió a 1,3% en masa. La distribución de tamaño de aglomerados del negro de carbón en la suspensión obtenida anteriormente tenía un diámetro medio en volumen de los aglomerados $m_v = 4,9 \mu\text{m}$ y un D90 (diámetro del 90% en volumen de los aglomerados) = $8,4 \mu\text{m}$.

Asimismo, la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón (NC) antes de ser dispersado fue 98 ml/100 g; la absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco fue 96 ml/100 g; y la retención ((absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco)/(absorción de aceite 24M4DBP del NC antes de ser dispersado) $\times 100$) de las absorciones de aceite fue 98%.

Además, el índice de energía de formación de la suspensión fue 60.

(2) Preparación de la mezcla madre húmeda:

Se utilizó la cantidad total de la suspensión que contenía negro de carbón obtenida en (1), descrita anteriormente, para producir una mezcla madre húmeda de la misma manera que en el Ejemplo 1 (2), y se la evaluó. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la misma.

Ejemplo Comparativo 1

(1) Preparación de la suspensión de negro de carbón:

De la misma manera que en el Ejemplo 1 (1), se preparó una suspensión que contenía negro de carbón con una concentración de aproximadamente 5% en masa, excepto que en el Ejemplo 1 (1) se utilizó un negro de carbón no granulado esponjoso (N220, extraído de la salida de un equipo de trituración posterior a un filtro de mangas en la producción de negro de carbón) en lugar de la sustancia de negro de carbón granulado no secativo. La distribución de tamaño de aglomerados del negro de carbón en la suspensión obtenida anteriormente tenía un diámetro medio en volumen de los aglomerados $m_v = 5,6 \mu\text{m}$ y un D90 (diámetro del 90% en volumen de los aglomerados) = $8,7 \mu\text{m}$.

Asimismo, la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón (NC) antes de ser dispersado fue 99 ml/100 g; la absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco fue 98 ml/100 g; y la retención ((absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco)/(absorción de aceite 24M4DBP del NC antes de ser dispersado) $\times 100$) de las absorciones de aceite fue 99%.

Además, el índice de energía de formación de la suspensión fue 56.

(2) Preparación de la mezcla madre húmeda:

Se utilizó la cantidad total de la suspensión que contenía negro de carbón obtenida en (1), descrita anteriormente, para producir una mezcla madre húmeda de la misma manera que en el Ejemplo 1 (2), y se la evaluó. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la misma.

Ejemplo Comparativo 2

(1) Preparación de la suspensión de negro de carbón:

De la misma manera que en el Ejemplo 1 (1), se preparó una suspensión que contenía negro de carbón con una concentración de aproximadamente 5% en masa, excepto que en el Ejemplo 1 (1) se utilizó un negro de carbón (N220: diámetro medio de gránulos 1,0 mm, dureza media de gránulos 7,7 cN), que se secó después de ser granulado por vía húmeda, en lugar de la sustancia de negro de carbón granulado no secativo. La distribución de tamaño de aglomerados del negro de carbón en la suspensión obtenida anteriormente tenía un diámetro medio en volumen de los aglomerados $m_v = 5,4 \mu\text{m}$ y un D90 (diámetro del 90% en volumen de los aglomerados) = $8,9 \mu\text{m}$.

Asimismo, la absorción de aceite 24M4DBP del negro de carbón (NC) antes de ser dispersado fue 99 ml/100 g; la absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco fue 97 ml/100 g; y la retención ((absorción de aceite 24M4DBP del NC recuperado de la suspensión y seco)/(absorción de aceite 24M4DBP del NC antes de ser dispersado) $\times 100$) de las absorciones de aceite fue 98%.

Además, el índice de energía de formación de la suspensión fue 100.

(2) Preparación de la mezcla madre húmeda:

Se utilizó la cantidad total de la suspensión que contenía negro de carbón obtenida en (1), descrita anteriormente, para producir una mezcla madre húmeda de la misma manera que en el Ejemplo 1 (2), y se la evaluó. En la Tabla 1 se muestran los resultados de la misma.

5

Tabla 1

	Ejemplo							Ejemplo Comparativo	
	1	2	3	4	5	6		1	2
Tipo de NC	N220	N220	N220	N220	N220	N220		N220	N220
Tipo y estado del NC	No secativo después de granulado por vía húmeda	No secativo después de granulado por vía húmeda	No secativo después de granulado por vía húmeda	No secativo después de granulado por vía húmeda	No secativo después de granulado por vía húmeda	No secativo después de granulado por vía húmeda		Esponjoso no granulado	Secado después de granulado por vía húmeda
Cantidad de NC añadido (partes en masa)	45	45	45	45	45	45		45	45
Dureza media de gránulos de la sustancia granulada (cN)	21,5	21,5	21,5	21,0	22,0	21,5		-	7,7
Pérdida por calentamiento medida mediante ATG (% en masa)	0,89	0,89	0,89	1,1	1,4	1,3		0,89	0,82
Transmitancia de extracto en tolueno (%)	95	95	95	93	91	92		95	97
Concentración de la suspensión (% en masa)	5	5	5	5	5	5		5	5
Tiempo de formación de la suspensión (min.)	30	20	15	30	30	30		30	30
Contenido medio de humedad del NC (% en masa)	55	55	55	55	56	56		3,0	1,0
Índice de energía de formación de la suspensión	60	53	43	60	60	60		56	100
Propiedad de manipulación del NC	No hay dispersión	No hay dispersión	No hay dispersión	No hay dispersión	No hay dispersión	No hay dispersión		Dispersión notable	Dispersión ligera
Tipo de caucho	Caucho natural	Caucho natural	Caucho natural	Caucho natural	Caucho natural	Caucho natural		Caucho natural	Caucho natural
Caucho									

		Ejemplo						Ejemplo Comparativo	
		1	2	3	4	5	6	1	2
Látex	Cantidad de caucho añadido (partes en masa)	100	100	100	100	100	100	100	100
Mezcla madre húmeda de NC	Contenido de NC (partes en masa)	45,2	44,6	44,5	44,8	45,0	44,7	38,2	44,2
Energía de formación de la suspensión (índice): índice en el que la energía de formación de la suspensión del Ejemplo Comparativo 2 se estableció como 100.									

Como se puede deducir de los resultados mostrados en la Tabla 1, dado que en la preparación de las suspensiones de los ejemplos el negro de carbón no provocó dispersión, la propiedad de manipulación fue buena, y el rendimiento del negro de carbón en la mezcla madre fue alto. A diferencia de esto, el negro de carbón provocó una marcada dispersión en el Ejemplo Comparativo 1, y el rendimiento del negro de carbón en la mezcla madre fue bajo. Además, se observó que el negro de carbón también provocó una ligera dispersión en el Ejemplo Comparativo 2.

5

Ejemplos 7 a 12 y Ejemplos Comparativos 3 a 5

Las mezclas madre húmedas obtenidas en los Ejemplos 1 a 6 y los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se utilizaron en los Ejemplos 7 a 12 y los Ejemplos Comparativos 3 y 4, respectivamente, para preparar las respectivas composiciones de caucho con las composiciones de mezcla que se muestran en la Tabla 2 por medio de un mezclador Banbury.

10

En el Ejemplo Comparativo 5, para preparar la composición de caucho se amasaron por medio de un mezclador Banbury los componentes respectivos de la composición de mezcla mostrada en la Tabla 2, sin usar la mezcla madre.

Las respectivas composiciones de caucho se sometieron a un tratamiento de vulcanización, a 150°C durante 30 minutos, para preparar unas muestras de ensayo y evaluar las propiedades físicas de los cauchos vulcanizados. En la Tabla 2 se muestran los resultados de las mismas.

15

En la composición de caucho preparada en el Ejemplo Comparativo 5, el índice del contenido de gel del negro de carbón fue 100, y la dispersabilidad del negro de carbón fue 5,1.

Tabla 2

		Ejemplo						Ejemplo Comparativo			
		7	8	9	10	11	12	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	5	
Tipo de mezcla madre húmeda		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6				
Composición de la mezcla madre húmeda.	Caucho natural (partes en masa)	100	100	100	100	100	100	100	100	-	
	Negro de carbón (partes en masa)	45,2	44,6	44,5	44,8	45,0	44,7	38,2	44,2	-	
Materias primas combinadas en la composición (partes en masa).	Caucho natural	-	-	-	-	-	-	-	-	100	
	Negro de carbón (N220)	-	-	-	-	-	-	-	-	45	
	Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	
	Antioxidante 6C ¹⁾	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
	Óxido de cinc	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
	Acelerador de la vulcanización NS ²⁾	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	1,2	
Características del caucho compuesto.	Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
	Contenido de gel del NC (índice)	140	142	135	145	150	142	98	130	100	
	Dispersabilidad del NC	9,8	9,6	9,5	9,7	10,0	9,7	9,7	9,5	5,1	
Características del caucho vulcanizado.	Resistencia a la rotura (MPa)	33,2	32,9	32,7	33,1	33,9	32,1	29,2	32,8	28,6	
	Resiliencia al impacto (índice)	123	121	120	124	126	122	125	118	100	
	Resistencia a la abrasión (índice)	125	123	122	129	135	124	92	110	100	
Observaciones:											
1) Antioxidante 6C: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina.											
2) Acelerador de la vulcanización NS: N-t-butil-2-benzotiazil-sulfenamida.											

Como se puede deducir de los resultados mostrados en la Tabla 2, las composiciones de caucho preparadas en los ejemplos fueron excelentes en la resistencia a la rotura, la resiliencia al impacto y la resistencia a la abrasión, y tenían un gran contenido de gel de negro de carbón, en comparación con las composiciones de caucho preparadas en los ejemplos comparativos. Esto es debido a consecuencia de que aumenta la dispersabilidad del negro de carbón debido a la mezcla madre húmeda y a que, además de ello, se ocasiona un excelente efecto de refuerzo mediante el uso de un negro de carbón con una alta actividad superficial. Por otra parte, en el Ejemplo Comparativo 3 se esperan los mismos efectos en las propiedades físicas del caucho, pero es difícil controlar la cantidad del negro de carbón en el caucho, y por lo tanto es difícil obtener unas prestaciones estables. Además, el Ejemplo Comparativo 4 se limita a haber recibido la cualidad producida por los efectos de la mezcla madre húmeda, y las prestaciones del caucho del mismo no son comparables con las de los ejemplos.

Aplicabilidad industrial

De acuerdo con el procedimiento de producción de la presente invención de una mezcla madre húmeda de caucho, que utiliza una sustancia de negro de carbón granulado que se granula mediante un método por vía húmeda y que permanece en un estado no secativo para preparar una suspensión de un material de carga dispersado que contiene negro de carbón, es posible proporcionar eficazmente una mezcla madre húmeda de caucho en la que se mejora la dispersabilidad del negro de carbón en el caucho, en la que se puede mejorar la propiedad de refuerzo y la resistencia a la abrasión del caucho, dado que se puede utilizar un negro de carbón que tiene una alta actividad superficial, en la que no se reduce el rendimiento del negro de carbón en la mezcla madre húmeda obtenida y en la que la propiedad de manipulación del negro de carbón es buena, en comparación con las mezclas madre preparadas mediante el uso de una sustancia de negro de carbón granulado y seco convencional y un negro de carbón no granulado.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho, que comprende una etapa destinada a mezclar una suspensión (A) en la que un material de carga que contiene negro de carbón es dispersado con un líquido de caucho (B) en el que es dispersado o disuelto un componente de caucho, en donde la suspensión (A) se prepara mediante el uso de un material de carga que contiene una sustancia de negro de carbón granulado que se granula mediante un método por vía húmeda y que permanece en un estado no secativo.
- 2.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el contenido de humedad de la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo es 30 a 70% en masa.
- 3.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, en donde el diámetro de la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo es 0,1 a 10 mm.
- 4.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde la dureza de la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo es 1,0 a 100 cN.
- 5.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la pérdida por calentamiento de la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo, que se determina mediante análisis termogravimétrico (ATG) de 150 a 900°C, es 0,87 a 1,5% en masa, y la transmitancia de extracto en tolueno de la misma es 90% o más.
- 6.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la distribución de tamaño de aglomerados del material de carga en la suspensión (A) es de un diámetro medio en volumen (mv) de los aglomerados de 25 µm o menos y un diámetro del 90% en volumen (D90) de los aglomerados de 30 µm o menos, y la absorción de aceite 24M4DBP del material de carga seco recuperado de la suspensión (A) se mantiene en 93% o más de la absorción de aceite 24M4DBP del material de carga que permanece en un estado seco antes de ser dispersado en un medio de dispersión.
- 7.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde el medio de dispersión para la suspensión (A) es el agua.
- 8.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde la suspensión (A) contiene un material de carga que comprende la sustancia de negro de carbón granulado que permanece en un estado no secativo y al menos un material seleccionado entre la sílice y los materiales de carga inorgánicos representados mediante la fórmula (1):

$$nM \cdot xSiO_y \cdot zH_2O \quad (1)$$
 (en donde M es al menos uno seleccionado entre un metal seleccionado entre el aluminio, el magnesio, el titanio, el calcio y el circonio, los óxidos o hidróxidos de los metales anteriores, los hidratos de los mismos y los carbonatos de esos metales; y n, x, y, y z son un número entero de 1 a 5, un número entero de 0 a 10, un número entero de 2 a 5 y un número entero de 0 a 10, respectivamente).
- 9.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde el componente de caucho en el líquido de caucho (B) es un caucho natural y/o un caucho sintético a base de dieno.
- 10.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con la reivindicación 9, en donde el líquido de caucho (B) es un látex de caucho natural y/o un látex de caucho sintético a base de dieno.
- 11.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde (a) la suspensión (A) se mezcla con el líquido de caucho (B); y (b) la mezcla líquida anterior se somete a un tratamiento de coagulación química y/o física para extraer la sustancia coagulada formada.
- 12.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con la reivindicación 11, en donde (c) la sustancia coagulada extraída se somete a un tratamiento de secado.
- 13.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el tratamiento de secado se lleva a cabo por medio de un secador de aire caliente, un secador de vacío o un secador por congelación.
- 14.- El procedimiento para producir una mezcla madre húmeda de caucho de acuerdo con la reivindicación 12, en donde el tratamiento de secado se lleva a cabo por medio de un equipo de amasado en continuo o un equipo de amasado y extrusión multiaxial en continuo.

15.- Una mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón obtenida mediante el procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14.

5 16.- La mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón de acuerdo con la reivindicación 15, que contiene un aditivo para caucho que tiene al menos un efecto de antioxidación, plastificación, peptización, mejora de la facilidad de empleo, mejora de la dispersión, control de la velocidad de acoplamiento y de reticulación o control de la densidad de reticulación.

17.- Una composición de caucho preparada mediante el uso de la mezcla madre húmeda de caucho que contiene negro de carbón de acuerdo con la reivindicación 15 ó 16.

18.- Un neumático preparado mediante el uso de la composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 17.