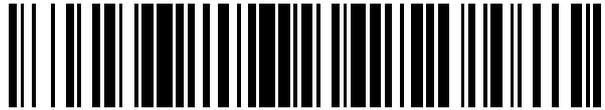


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 677 554**

51 Int. Cl.:

<b>C08H 7/00</b>	(2011.01)
<b>C08K 3/00</b>	(2008.01)
<b>C08L 1/02</b>	(2006.01)
<b>C08L 9/00</b>	(2006.01)
<b>C08L 97/00</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **16.10.2014 PCT/JP2014/077608**

87 Fecha y número de publicación internacional: **23.04.2015 WO15056758**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2014 E 14853796 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.06.2018 EP 3059274**

54 Título: **Composición de resina y composición de caucho**

30 Prioridad:

**16.10.2013 JP 2013215145**

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

**03.08.2018**

73 Titular/es:

**SUMITOMO BAKELITE CO., LTD. (100.0%)  
5-8, Higashi-Shinagawa 2-chome  
Shinagawa-kuTokyo 140-0002, JP**

72 Inventor/es:

**MURAI, TAKETOSHI**

74 Agente/Representante:

**SALVA FERRER, Joan**

**ES 2 677 554 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 resina y composición de caucho

### 5 Campo técnico

**[0001]** La presente invención se refiere a una composición de resina obtenida usando un derivado de lignina, y una composición de caucho obtenida usando la composición de resina.

### 10 Técnica antecedente

**[0002]** La mayoría de los materiales de desecho a base de madera (biomasa) tales como cortezas, diluciones y materiales de desecho de la construcción se han eliminado hasta el momento. La protección del medio ambiente global, sin embargo, se ha convertido en un tema importante, y desde este punto de vista, se han comenzado 15 estudios con respecto a la reutilización y el reciclaje de materiales de desecho a base de madera.

**[0003]** Los principales componentes de las maderas comunes son derivados de celulosa, derivados de hemicelulosa y derivados de lignina.

20 **[0004]** Entre estos, la lignina, que está contenida en una proporción de aproximadamente el 30 %, tiene una estructura que contiene anillos aromáticos en abundancia y, por lo tanto, se han descrito composiciones de resina, neumáticos y similares en las que se usa lignina como materia prima de resina (véase, por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2).

25 **[0005]** Además, dado que los derivados de lignina tienen una estructura altamente polar que contiene un grupo hidroxilo fenólico y un grupo hidroxilo alcohólico en abundancia, se han descrito composiciones y neumáticos en los que los mismos se usan como un agente de pegajosidad y un antioxidante (véase, por ejemplo, el documento de patente 3) y, además, se espera que los derivados de lignina funcionen como refuerzo para las composiciones de caucho.

30

Documento de la técnica anterior

Documento de patente

### 35 [0006]

[Documento de patente 1] JP-T-2011-522085

[Documento de patente 2] JP-A-2008-285626

[Documento de patente 3] JP-T-2012-229330

40 [Documento de patente 4] JP-A-2004-352978

## RESUMEN DE LA INVENCIÓN

Problema a resolver por la invención

45

**[0007]** En un caso donde, sin embargo, un derivado de lignina se disuelve en licor negro que contiene hidróxido sódico y sulfuro sódico, y el derivado de lignina se recoge a partir del licor negro en el que el derivado de lignina está disuelto, el derivado de lignina tiene malas propiedades de fusión en caliente y, por lo tanto, no es adecuado para procesamiento de moldeo en algunos casos. Además, una composición de caucho en la que el 50 derivado de lignina obtenido se formula tiene una resistencia mecánica reducida (véase, por ejemplo, el documento de patente 1).

**[0008]** También se considera un caso de lignofenol al cual se añade fenol obtenido tratando fenol y ácido sulfúrico concentrado (véase, por ejemplo, el documento de patente 2), pero dado que contiene mucho fenol, dicho 55 lignofenol tiene un bajo grado de origen a partir de plantas.

**[0009]** Además, el documento de patente 2 describe sistemas en los que se usan diversos derivados de lignofenol, pero los sistemas no tienen suficientes propiedades como composiciones de caucho.

**[0010]** Una resina de biomasa fenolizada modificada con aceite vegetal o similar, que se ha descrito (por ejemplo, documento de patente 4), contiene mucho fenol y, por lo tanto, tiene un bajo grado de origen a partir de plantas. Además, dado que la resina de biomasa fenolizada contiene muchos componentes alifáticos tales como celulosa, existe un riesgo de que las propiedades de resistencia al calor y la resistencia mecánica que tiene la lignina sean reducidas. Aún más, la divulgación no menciona el efecto de refuerzo del caucho.

**[0011]** De esta manera, es difícil obtener un efecto de refuerzo del caucho elevado usando un derivado de lignina y, además, es más difícil conseguir de forma excelente tanto un grado de origen a partir de plantas elevado como un efecto de refuerzo del caucho elevado. En un caso donde se debe obtener un artículo moldeado, el uso de un derivado de lignina dificulta el moldeo, y reduce la resistencia mecánica, en algunos casos.

**[0012]** La presente divulgación se refiere a la provisión de lignina modificada con un compuesto derivado de una planta, proporcionando de este modo lignina modificada que tiene excelente curabilidad y un efecto de refuerzo del caucho elevado. Adicionalmente, es un objeto de la presente invención proporcionar una composición de caucho que consigue una mejora de propiedades de moldeo o un módulo de elasticidad mientras mantiene un alto grado de origen a partir de plantas, y proporcionar una composición de resina que tiene excelentes propiedades de moldeo y resistencia mecánica mientras mantiene un alto grado de origen a partir de plantas.

Medios para resolver el problema

20

**[0013]** La presente divulgación se refiere a lo siguiente.

(1) Un derivado de lignina modificado obtenido modificando un derivado de lignina con un compuesto derivado de una planta.

25 (2) El derivado de lignina modificado de acuerdo con (1), en el que el compuesto derivado de una planta contiene uno o más seleccionados del grupo que consiste en una sustancia que contiene una estructura fenólica, una sustancia que contiene ácido de colofonia y una sustancia que tiene un enlace insaturado.

(3) El derivado de lignina modificado de acuerdo con (2), en el que la sustancia que contiene una estructura fenólica incluye al menos uno seleccionado de aceite de anacardo, extracto de zumaque, cardanol, cardol, metilcardol, ácido anacárdico, urushiol, laccol, thitsiol y productos de purificación de los mismos.

30 (4) El derivado de lignina modificado de acuerdo con (2) o (3), en el que la sustancia que contiene ácido de colofonia incluye al menos uno seleccionado de aceite de terpeno, aceite de pulpa de madera, resina colofonia de goma, resina colofonia de madera, y productos de purificación de los mismos.

35 (5) El derivado de lignina modificado de acuerdo con uno cualquiera de (2) a (4), en el que la sustancia que tiene un enlace insaturado incluye al menos uno seleccionado de aceite de tung, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de perilla, aceite de nuez, aceite de egoma, aceite de cártamo, aceite de girasol, y productos de purificación de los mismos.

(6) El derivado de lignina modificado de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (5), obtenido por modificación usando de 0,01 a 300 partes en peso del compuesto derivado de una planta con respecto a 100 partes en peso del derivado de lignina.

40 (7) El derivado de lignina modificado de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (6), obtenido modificando el derivado de lignina con el compuesto derivado de una planta y un fenol.

(8) El derivado de lignina modificado de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (7), en el que el derivado de lignina tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 5000 expresado en términos de poliestireno, determinado mediante análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC).

45 (9) El derivado de lignina modificado de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (8), en el que el derivado de lignina tiene un punto de ablandamiento de 200 °C o inferior.

(10) El derivado de lignina modificado de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (8), para refuerzo de caucho, o para uso en un material de moldeo.

50 (11) Una composición de resina que contiene el derivado de lignina modificado de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (10).

(12) Una composición de caucho que contiene el derivado de lignina modificado de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (10), y caucho a base de dieno.

(13) La composición de caucho de acuerdo con (12), que contiene además una carga.

55 (14) La composición de caucho de acuerdo con (13), en la que la carga contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en al menos negro de humo, sílice, alúmina y fibra de celulosa.

(15) Un artículo curado obtenido curando la composición de caucho de acuerdo con uno cualquiera de (12) a (14).

(16) Un material de moldeo que contiene el derivado de lignina modificado de acuerdo con uno cualquiera de (1) a (10).

Efecto de la invención

5 **[0014]** La presente invención hace posible desarrollar lignina modificada con un compuesto derivado de una planta, proporcionando de este modo una lignina modificada que tiene excelente curabilidad, y adicionalmente, un efecto de refuerzo del caucho elevado. Además, la presente invención hace posible proporcionar una composición de resina que tiene excelentes propiedades de moldeo y resistencia mecánica mientras mantiene un alto grado de origen a partir de plantas, o una composición de caucho que consigue una mejora de un módulo de elasticidad.

10 Modo para llevar a cabo la invención

**[0015]** El derivado de lignina modificado de la presente divulgación se caracteriza por obtenerse modificando un derivado de lignina con un compuesto derivado de una planta, y la adición (introducción) de la estructura fenólica se consigue uniendo el derivado de lignina y el compuesto que contiene fenol mediante un enlace químico.

15

**[0016]** En lo sucesivo, los componentes de la composición de resina se describen uno por uno.

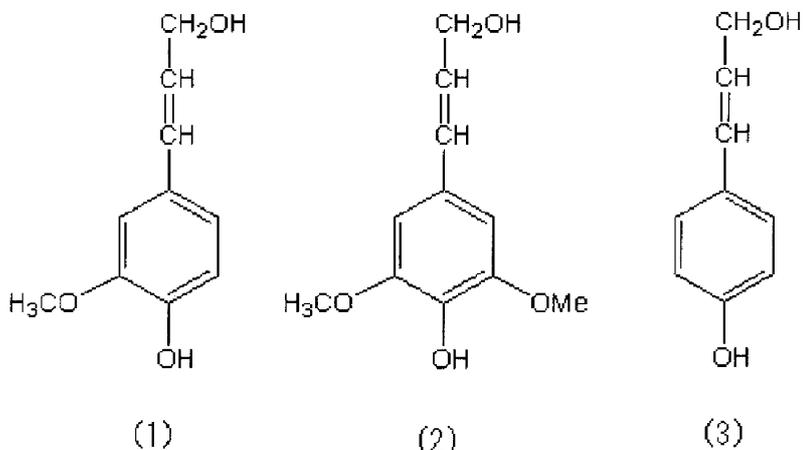
<Derivado de lignina (A)>

20 **[0017]** En primer lugar, se describe el derivado de lignina. La lignina es un componente principal que forma un esqueleto de un cuerpo de planta que existe como lignocelulosa, junto con celulosa y hemicelulosa, y es una de las sustancias que existen más abundantemente en el mundo natural. Entre estas, un derivado de lignina es un compuesto que incluye un derivado de fenol como una estructura unitaria, y dado que tiene un enlace carbono-carbono o un enlace carbono-oxígeno-carbono, que es química y biológicamente estable, esta estructura unitaria  
25 apenas está sujeta al deterioro químico o biodegradación. Un derivado de lignina, por lo tanto, es útil como materia prima de resina.

**[0018]** El derivado de lignina usado en la presente invención se obtiene descomponiendo biomasa. Una biomasa, que es una planta o un producto terminado de planta, se forma absorbiendo el dióxido de carbono en la  
30 atmósfera y fijándolo en el proceso de fotosíntesis, y por lo tanto contribuye a la supresión del aumento de dióxido de carbono en la atmósfera. La utilización industrial de biomasa, por lo tanto, contribuye a la supresión del calentamiento global.

**[0019]** Los ejemplos de un procedimiento de tratamiento usado en la presente invención para descomponer  
35 una biomasa a fin de obtener el derivado de lignina incluyen los siguientes: el procedimiento de tratar químicamente una planta o un producto terminado en una planta; el procedimiento de hidrolizar el mismo; los procedimientos de tratamiento de los mismos mediante chorro de vapor, el tratamiento en agua supercrítica, el tratamiento en agua subcrítica, el procesamiento mecánico y el tratamiento con sulfato de cresol; y los procedimientos para obtener el derivado de lignina como subproductos en la producción de pasta y la producción de biocombustibles. Desde el  
40 punto de vista de la carga sobre el medio ambiente, son preferibles el chorro de vapor, el tratamiento en agua supercrítica, el tratamiento en agua subcrítica y el procesamiento mecánico. Desde el punto de vista de la pureza del derivado de lignina obtenido, el chorro de vapor y el tratamiento en agua subcrítica son más preferibles.

**[0020]** Ejemplos específicos del derivado de lignina incluyen los de: una estructura de guayacilpropano  
45 representada por la fórmula (1) que se muestra a continuación; una estructura de siringilpropano representada por la fórmula (2) que se muestra a continuación; y una estructura de 4-hidroxifenilpropano representada por la fórmula (3) que se muestra a continuación. Debe observarse que, aquellos de la estructura de guayacilpropano se extraen principalmente de los árboles coníferos; los de la estructura de guayacilpropano y la estructura de siringilpropano se extraen principalmente de los árboles de hoja ancha; los de la estructura de guayacilpropano, la estructura de  
50 siringilpropano y la estructura 4-hidroxifenilpropano se extraen principalmente de vegetación herbácea.



**[0021]** Además, como el derivado de lignina en la presente invención, son preferibles aquellos en los que al menos una de la posición orto y la posición para del anillo aromático con respecto al grupo hidroxilo está sin sustituir.

5 Dicho derivado de lignina incluye muchos sitios de reacción en los que actúa un agente de curado debido a una reacción de sustitución electrófila con respecto al anillo aromático, lo que reduce el impedimento estérico en la reacción en un grupo hidroxilo; por lo tanto, el derivado de lignina tiene una excelente reactividad.

**[0022]** En este caso, el derivado de lignina, que contiene un compuesto que tiene un esqueleto de lignina como componente principal, puede contener un producto de descomposición de lignina, un producto de descomposición de celulosa, y un producto de descomposición de hemicelulosa.

**[0023]** Además, aparte de la estructura básica descrita anteriormente, el derivado de lignina puede ser un derivado de lignina que tiene un grupo funcional (un producto secundario de lignina).

15 **[0024]** El grupo funcional que el producto secundario de lignina tiene no está limitado particularmente, pero, por ejemplo, dos o más grupos funcionales iguales que reaccionan entre sí, o un grupo funcional que puede reaccionar con otro grupo funcional son preferibles. Más específicamente, ejemplos de dicho grupo funcional incluyen, aparte del grupo epoxi y el grupo metilol, los siguientes: grupo vinilo, grupo etinilo, grupo maleimida, grupo cianato, grupo isocianato, y similares, que tienen un enlace carbono-carbono insaturado. Entre estos, se usa preferentemente un derivado de lignina en el que se introduce un grupo metilol (metilolado). En dicho producto secundario de lignina, la autorreticulación se produce debido a la reacción de autocondensación entre grupos metilol, y al mismo tiempo, se produce además una reticulación con respecto a un grupo alcoximetilol y un grupo hidroxilo en un agente reticulante descrito a continuación. En consecuencia, se puede obtener un artículo curado

20 que tiene un esqueleto particularmente homogéneo y rígido y una excelente resistencia a los disolventes.

25

**[0025]** El peso molecular promedio en número del derivado de lignina en la presente invención no está limitado particularmente, pero el derivado de lignina tiene preferentemente un peso molecular promedio en número de 200 a 5000, y más preferentemente, 300 a 3000, expresado en términos de poliestireno, determinado por cromatografía de permeación en gel, dado que en tal caso la facilidad de trabajo en la etapa de modificación normal mejora. Un derivado de lignina modificado obtenido por modificación con el uso de un derivado de lignina que tiene dicho peso molecular promedio en número consigue de forma excelente tanto la reactividad (curabilidad), como fusibilidad y solubilidad. Por lo tanto, se obtiene una composición de resina que consigue de forma excelente tanto resistencia a disolventes después de haber sido curada como moldeabilidad.

35 **[0026]** Lo siguiente describe un procedimiento ejemplar para medir un peso molecular mediante la cromatografía de permeación en gel.

**[0027]** El derivado de lignina en la presente invención se disuelve en un disolvente, con lo que se prepara una muestra de medición. El disolvente usado en el presente documento no está particularmente limitado, y puede ser cualquiera siempre que el derivado de lignina pueda disolverse en su interior. Desde el punto de vista de la precisión de medición de cromatografía de permeación en gel, por ejemplo, es preferible tetrahidrofulano.

**[0028]** A continuación, "TSKgelGMHXL (fabricada por Tosoh Corporation)", que es una columna genérica

orgánica cargada con una carga de polímero a base de estireno, y "G2000HXL (fabricada por Tosoh Corporation)", se conectan en serie a un sistema de GPC "HLC-8320GPC" (fabricado por Tosoh Corporation)".

- [0029]** En este sistema GPC, se cargan 200 µl de la muestra de medición descrita anteriormente, y a 40 °C, se expande tetrahidrofurano como eluyente a una velocidad de 1,0 ml/min, de modo que se mide el tiempo de retención usando un índice de refracción diferencial (RI) y una absorbancia ultravioleta (UV). A partir de una curva de calibración, preparada por separado, que indica la proporción entre un tiempo de retención de poliestireno estándar y un peso molecular, se puede calcular el peso molecular promedio en número del derivado de lignina.
- 10 **[0030]** El peso molecular de poliestireno estándar usado para crear la curva de calibración no está particularmente limitado, y puede usarse un poliestireno estándar (fabricado por Tosoh Corporation) que tiene un peso molecular promedio en número de 427000, 190000, 96400, 37900, 18100, 10200, 5970, 2630, 1050 o 500, por ejemplo.
- 15 **[0031]** Además, el derivado de lignina en la presente invención tiene un grupo carboxilo en algunos casos. En el caso donde el derivado de lignina tiene el grupo carboxilo descrito anteriormente, el grupo carboxilo se reticula con un agente reticulante descrito a continuación en algunos casos, lo que hace que el número de puntos de reticulación aumente, haciendo de este modo que la densidad de reticulación mejore, lo que da como resultado una excelente resistencia a disolventes. Además, el grupo carboxilo funciona como un catalizador de un agente reticulante en algunos casos, y es capaz, por lo tanto, de promover la reacción de reticulación entre el derivado de lignina y el agente reticulante, lo que da como resultado una excelente resistencia a disolventes y excelente velocidad de curado.
- 20 **[0032]** En el caso donde el derivado de lignina descrito anteriormente tiene un grupo carboxilo, el grupo carboxilo puede confirmarse, cuando el derivado de lignina se somete a análisis por <sup>13</sup>C-RMN que se atribuye al grupo carboxilo, mediante la presencia/ausencia de pico de absorción en un intervalo de 172 a 174 ppm.
- 30 **[0033]** El punto de ablandamiento del derivado de lignina de la presente invención no está limitado particularmente, pero está preferentemente a 200 °C o inferior, dado que en tal caso la facilidad de trabajo en la etapa de modificación normal se mejora. El punto de ablandamiento está limitado además de la siguiente manera cuando el límite inferior del mismo está definido también: el punto de ablandamiento está preferentemente en un intervalo de 80 °C a 160 °C, más preferentemente en un intervalo de 85 °C a 150 °C, y aún más preferentemente en un intervalo de 90 °C a 140 °C. Si el punto de ablandamiento está por debajo del intervalo descrito anteriormente, el derivado de lignina tiene propiedades de fusión en caliente demasiado elevadas y fluidez demasiado elevada, lo que hace que se produzcan muchas rebabas tras el moldeo y, además, dado que el derivado de lignina tiene mala manejabilidad cuando está formado en una composición de resina y una composición de caucho, se produce mucha pérdida en la fabricación del mismo en algunos casos. Además, si el punto de ablandamiento está por encima del intervalo descrito anteriormente, el derivado de lignina tiene malas propiedades de fusión en caliente y mala fluidez, y no puede moldearse en algunos casos. El punto de ablandamiento se puede cambiar controlando la cantidad de componente volátil dentro de cierto intervalo, controlando el peso molecular promedio del derivado de lignina dependiendo de la temperatura de descomposición de la biomasa, y sustituyendo una parte del derivado de lignina con otros componentes de resina. Debe observarse que, incluso si el derivado de lignina de la presente invención contiene un componente insoluble en disolventes como parte del mismo, el derivado de lignina puede formarse en una composición de resina y una composición de caucho de forma similar, dentro del intervalo descrito
- 45 anteriormente.
- 50 **[0034]** El procedimiento para medir el punto de ablandamiento estaba de acuerdo con la norma JIS K2207, en la que se usó un probador del punto de ablandamiento de anillo y bola (fabricado por Meltec Corporation, tipo ASP-MG2).
- 55 **[0035]** En un caso donde el derivado de lignina obtenido descomponiendo biomasa se usa como una composición de resina de la presente invención, muchos componentes de bajo peso molecular se mezclan en su interior en algunos casos, lo que causa generación de materias volátiles y olor tras el calentamiento, así como descenso del punto de ablandamiento en algunos casos. Estos pueden usarse sin ningún cambio, o como alternativa, estos pueden retirarse por calentamiento, secado, etc., del derivado de lignina, con lo que el punto de ablandamiento y el olor el mismo puede controlarse.

<Compuesto derivado de una planta>

**[0036]** El "compuesto derivado de una planta" usado en la presente invención se refiere a un componente derivado de una planta tal como una sustancia que contiene una estructura fenólica, una sustancia que contiene ácido de colofonia, o un aceite que tiene un enlace insaturado.

5 **[0037]** La "sustancia que contiene una estructura fenólica" se refiere a aceite de anacardo, extracto de zumaque, cardanol, cardol, metilcardol, ácido anacárdico, urushiol, laccol, thitsiol, y productos de purificación de los mismos. La "sustancia que contiene ácido de colofonia" se refiere a aceite de terpeno, aceite de resina, resina colofonia de goma, resina colofonia de madera, y productos de purificación de los mismos. Además, el "aceite que tiene un enlace insaturado" se refiere a aceite de tung, aceite de linaza, aceite de mostaza, aceite de perilla, aceite  
10 de nuez, aceite de egoma, aceite de cártamo, aceite de girasol, y productos de purificación de los mismos.

**[0038]** Como la sustancia derivada de una planta, puede usarse una sustancia que contiene al menos uno seleccionado de estos.

15 **[0039]** Particularmente, en la presente invención, el compuesto derivado de una planta usado en la modificación es preferentemente aceite de tung, aceite de linaza, aceite de pulpa de madera y aceite de anacardo derivados de la biomasa desde el punto de vista de la aplicación práctica. Además, dado que un aceite vegetal contiene un ácido alifático que tiene un grupo alquilo de cadena larga o un compuesto a base de ácido de colofonia, en un caso donde el aceite vegetal se usa en un material de moldeo, particularmente en un caso donde el aceite  
20 vegetal se usa como un agente aglutinante, como es el caso con un material de fricción, o un metal de fundición, se consiguen excelentes propiedades de moldeo. Además, en caso de que el mismo se formula en caucho, se puede conseguir una excelente compatibilidad con el caucho y una excelente facilidad de trabajo del caucho. De manera similar, dado que el aceite de anacardo contiene cardanol y cardol como compuestos fenólicos que tienen un grupo alqueno de cadena larga, cuando se usa como agente modificador de un derivado de lignina, puede obtenerse un  
25 derivado de lignina en el que existe un grupo alquilo o alqueno de cadena larga. Cuando se formula con caucho, el aceite de anacardo tiene una excelente compatibilidad con el caucho, y exhibe efectos de mejora del módulo de elasticidad, y similares. Además, en un caso donde el aceite de anacardo se usa en un material de moldeo, imparte moldeabilidad, y al mismo tiempo, dado que es un compuesto fenólico que está en un punto de reacción de un agente reticulante y tiene un enlace insaturado de un grupo alqueno, la resistencia mecánica aumenta.

30 <Aldehído>

**[0040]** En la presente invención, la modificación puede realizarse con el uso de aldehído, etc., que puede reaccionar con lignina y/o un compuesto que contiene estructura fenólica. Como catalizador, se usa un catalizador  
35 de ácido que causa modificación en un tipo novolac, o un catalizador alcalino que causa modificación en un tipo resol, y dado que un tipo novolac tiene excelentes propiedades de conservación, se desea la modificación con el uso de un catalizador de ácido. Como aldehído, pueden usarse los siguientes, por ejemplo: formaldehído, acetaldehído y paraformaldehído. Como un compuesto que puede causar la adición de fenol, modificando de este modo el mismo, de manera similar, pueden usarse los siguientes, por ejemplo: sacáridos, furfural y alcohol furfurílico.

40 <Procedimiento para sintetizar derivado de lignina modificado>

**[0041]** El procedimiento para sintetizar el derivado de lignina modificado descrito anteriormente no está limitado particularmente, y ejemplos del mismo incluyen: un procedimiento de cargar un derivado de lignina, un  
45 aceite vegetal como un compuesto que contiene fenol, y un catalizador de ácido en un dispositivo de reacción, y hacer que los mismos reaccionen mientras se añade secuencialmente un aldehído en condiciones de reflujo; y un procedimiento de cargar un derivado de lignina y un catalizador de ácido en un dispositivo de reacción, y hacer que los mismos reaccionen mientras se añade secuencialmente un aceite vegetal en condiciones de reflujo. Debe observarse que en un caso donde se usa un compuesto derivado de una planta que tiene un enlace insaturado, el  
50 compuesto derivado de una planta y el ácido pueden cargarse de forma preliminar de modo que se produzca polimerización, y seguidamente el derivado de lignina puede cargarse de modo que se produzca la modificación como se ha descrito anteriormente.

**[0042]** En la síntesis del derivado de lignina modificado, la modificación se realiza usando, preferentemente, de 0,01 a 300 partes en peso, más preferentemente de 5 a 200 partes en peso, y aún más preferentemente de 10 a 150 partes en peso, del compuesto derivado de una planta con respecto a 100 partes en peso del derivado de lignina.

**[0043]** En un caso donde la cantidad del compuesto derivado de una planta está por debajo del intervalo

descrito anteriormente, el efecto de modificación no se puede observar. En un caso donde la cantidad del mismo está por encima del intervalo descrito anteriormente, existe la posibilidad que se produzca apelmazamiento, lo que hace mala la manejabilidad.

- 5 **[0044]** En un caso donde se usa un formaldehído cuando se sintetiza el derivado de lignina modificado, la proporción molar de reacción (F/P) entre los moles de estructuras fenólicas (P) contenidas en lignina y el compuesto derivado de una planta, y los moles del aldehído (F), no está limitada particularmente, dado que puede estar controlada por las condiciones de reacción. Además, dado que el derivado de lignina y el compuesto derivado de aceite vegetal son mezclas en muchos casos, es difícil determinar la proporción molar de reacción de forma estricta.
- 10 Solamente para referencia, por lo tanto, la proporción molar de reacción es preferentemente de 0,1 a 3,0, más preferentemente de 0,4 a 2,5, y aún más preferentemente de 0,5 a 1,5. En un caso donde la proporción molar de reacción está por debajo del valor límite inferior, el efecto de modificación no se expresa suficientemente en algunos casos, y en un caso donde está por encima del valor límite superior, en algunos casos se produce gelificación dependiendo de las condiciones de la reacción.

- 15 **[0045]** Debe observarse que el número de moles que reaccionaron de la estructura fenólica (P) indica el número de moles de grupos funcionales de fenol, y en un caso del derivado de lignina, lo mismo puede calcularse usando un valor recíproco del equivalente de hidroxilo. En un caso donde se usa un aceite vegetal que tiene un esqueleto de fenol, la determinación se realiza incluyendo el número de moles de grupos funcionales de la estructura fenólica del mismo también en el número de moles que reaccionaron de la estructura fenólica (P). Debe observarse que, dado que un aceite vegetal es generalmente una mezcla, es difícil determinar la proporción molar de reacción estrictamente. Esta puede determinarse, sin embargo, basándose en el valor central de la proporción de los componentes en la mezcla. Por ejemplo, en un caso de aceite de anacardo usado en ejemplos de la presente invención, es de aproximadamente 0,0032 (mol/g).

- 25 **[0046]** Debe observarse que el equivalente de hidroxilo del derivado de lignina usado en la presente invención puede determinarse mediante, por ejemplo, el siguiente procedimiento. En un matraz de Erlenmeyer bien tapado, se cargaron y se disolvieron 1,0 g de la muestra de derivado de lignina, y 4,0 g de solución de mezcla de anhídrido acético/piridina (proporción de capacidad 1/3). Esta solución se mantiene a 60 °C durante tres horas, y seguidamente, se añade 1 ml de agua pura. La solución obtenida de esta manera se determina mediante titulación con 0,1 mol/l de solución acuosa de NaOH hasta pH=10 como valor extremo, y el equivalente de hidroxilo puede determinarse mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Equivalente de hidroxilo (g/eq)} = 1000 \cdot W / ((TB \cdot f \cdot S / SB) - (T \cdot f)) \cdot N$$

- 35 **[0047]** Los significados de los signos en la fórmula son los siguientes:

W: peso de la muestra (g)

TB: la cantidad titulada en titulación del blanco (ml)

- 40 SB: la cantidad de solución de mezcla de anhídrido acético-piridina en titulación del blanco (g)

T: la cantidad titulada en titulación de la muestra (ml)

S: la cantidad de solución de mezcla de anhídrido acético-piridina añadida en titulación de la muestra (g)

f: factor de solución acuosa estándar de hidróxido sódico

N: normalidad de solución acuosa estándar de hidróxido sódico

- 45 **[0048]** Respecto al derivado de lignina modificado descrito anteriormente, la proporción de modificación no está limitada particularmente, pero el uso es preferentemente a una proporción del 10 % al 70 % en peso, más preferentemente del 20 % al 50 % en peso, y aún más preferentemente del 30 % al 45 % en peso, con respecto a la totalidad del derivado de lignina modificado.

- 50 **[0049]** Si la proporción de modificación es menor que el valor límite inferior descrito anteriormente, los efectos de modificación no se expresan suficientemente en algunos casos. Por otro lado, si la proporción de modificación es mayor que el valor límite superior descrito anteriormente, el derivado de lignina modificado se vuelve difícil de solidificar, teniendo de este modo mala manejabilidad, y la reacción del mismo se vuelve difícil de controlar, con lo
- 55 que se genera un producto gelificado, en algunos casos.

**[0050]** El catalizador de ácido usado cuando el derivado de lignina modificado se sintetiza no está limitado particularmente, pero los ejemplos del mismo incluyen ácidos inorgánicos tales como ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido fosfórico y ácido fosforoso; ácidos orgánicos tales como ácido oxálico, ácido dietilsulfónico, ácido

para-toluenosulfónico y ácido fosfónico orgánico; y sales metálicas tales como acetato de zinc. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más. Entre estos, se prefieren los siguientes: ácido oxálico; sustancias basadas en ácido sulfúrico o basadas en ácido sulfónico tales como ácido sulfúrico, ácido dietilsulfónico y ácido para-toluenosulfónico; y sustancias basadas en ácido fosfórico tales como ácido fosfórico y ácido fosforoso. Además, entre estos, se usa preferentemente ácido oxálico o una sustancia a base de ácido sulfúrico o a base de ácido sulfónico.

**[0051]** La cantidad de el catalizador de ácido añadida no está limitada particularmente, pero preferentemente, la cantidad está en un intervalo de 0,05 a 5 partes en peso, y de forma particularmente preferente de 0,3 a 2,5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso del derivado de lignina.

**[0052]** Si la cantidad del catalizador de ácido añadida es menor que el valor límite inferior, la reacción no avanza suficientemente en algunos casos. Por otro lado, si la cantidad del mismo supera el valor límite superior, se genera un producto gelificado en algunos casos dependiendo de las condiciones de la reacción, como en el caso descrito anteriormente donde la proporción molar de reacción es elevada.

**[0053]** Cuando se sintetiza el derivado de lignina modificado, puede usarse un disolvente de reacción. Este disolvente de reacción no está limitado particularmente, y puede usarse agua, un disolvente orgánico o similar, entre los que se usa típicamente agua o metanol. Como alternativa, el paraformaldehído puede usarse como un aldehído, sin uso del disolvente de reacción. Los ejemplos del disolvente orgánico incluyen: alcoholes tales como metanol, etanol, propanol, butanol y alcohol amílico; cetonas tales como acetona y metiletilcetona; glicoles tales como etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol y glicerol; glicoéteres tales como etilenglicolmonometiléter, etilenglicolmonoetiléter, dietilenglicolmonometiléter y trietilenglicolmonometiléter; éteres tales como 1,4-dioxano; y aromáticos tales como tolueno y xileno. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

**[0054]** En una o una pluralidad de realizaciones, el derivado de lignina puede modificarse con un compuesto fenólico junto con el compuesto derivado de una planta descrito anteriormente en combinación, de modo que se sintetice un derivado de lignina modificado.

**[0055]** El compuesto fenólico descrito anteriormente incluye, más específicamente, fenoles y alquifenoles, cuyos ejemplos incluyen: cresoles tal como o-cresol, m-cresol y p-cresol; etilfenoles tales como o-etilfenol, m-etilfenol y p-etilfenol; butilfenoles tales como isopropilfenol, butilfenol y p-terc-butilfenol; y, alquifenoles de cadena larga tales como p-terc-amilfenol, p-octilfenol, p-nonilfenol y p-cumilfenol. Estos pueden usarse solos o en combinación de dos o más.

**[0056]** La cantidad de fenol añadida, en una o una pluralidad de realizaciones, es 5 partes en peso o más, 20 partes en peso o más, o 30 partes en peso o más, y 500 partes en peso o menos, 300 partes en peso o menos, 200 partes en peso o menos, 100 partes en peso o menos, o 80 partes en peso o menos, con respecto a 100 partes en peso de derivado de lignina.

**[0057]** El peso molecular del derivado de lignina modificado no está limitado particularmente. La resina novolac modificada, sin embargo, preferentemente tiene un peso molecular promedio en número de 400 a 5000, y más preferentemente de 500 a 3000. Si el peso molecular promedio en número está dentro del intervalo descrito anteriormente, la resina tiene buena manejabilidad. Si el peso molecular promedio en número está por debajo del valor límite inferior descrito anteriormente, la manejabilidad disminuye en algunos casos; por ejemplo, se obtiene una sustancia viscosa que tiene una viscosidad elevada, o se obtiene una sustancia que, incluso aunque solidificada, tiende a apelmazarse durante el almacenamiento en verano. Además, si el peso molecular promedio en número supera el valor límite superior descrito anteriormente, se obtiene una sustancia que apenas se disuelve en un disolvente, o tiene una compatibilidad más mala con una sustancia con la que formularla, en algunos casos.

**[0058]** El peso molecular promedio en número descrito anteriormente puede analizarse usando un procedimiento idéntico a aquel para el derivado de lignina. Dependiendo de las condiciones de modificación, sin embargo, una parte del mismo se vuelve un componente insoluble en el disolvente en algunos casos. En tal caso, el componente soluble, que es una mayoría, puede analizarse, pero en un caso donde el componente insoluble está en gran cantidad, el disolvente se sustituye deseablemente con un disolvente adecuado.

**[0059]** La forma del derivado de lignina modificado usado en la composición de la presente invención no está limitada particularmente; la forma que se puede pensar es una forma de micropolvo, o como alternativa, una forma granulada, una forma de bolitas o una forma de barniz. Desde el punto de vista de la manejabilidad cuando se

amasa en un caucho, se usa preferentemente en forma granulada o en forma de bolitas.

<Composición de resina>

5 **[0060]** La composición de resina de la presente divulgación puede contener una resina a base de fenol, una carga y un agente reticulante que se describirán a continuación, etc., además del derivado de lignina modificado.

10 **[0061]** El procedimiento para producir la composición de resina de acuerdo con la presente divulgación puede incluir la etapa de amasar el derivado de lignina y una resina a base de fenol. Adicionalmente, el procedimiento puede incluir una etapa de premezclar un componente arbitrario y seguidamente realizar amasado, según se requiera. Además, en un caso donde están contenidos una carga, un agente reticulante, un agente antienviejecimiento, y otros aditivos, el orden en el que estos se someten a amasado no está limitado en particular.

15 **[0062]** Los ejemplos de la máquina de amasado incluyen un mezclador Banbury, una amasadora, y un molino de rodillos.

20 **[0063]** Tras el amasado, puede usarse un disolvente orgánico según se requiera. El disolvente orgánico no está limitado particularmente, y ejemplos del mismo incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, metil cellosolve, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, quinolina, ciclopentanona, m-cresol, y cloroformo. Se usa uno de estos o una mezcla de dos o más de estos. La concentración de un componente sólido en la composición de resina no está limitada particularmente, pero como un ejemplo, la concentración es de aproximadamente el 60 al 98 % en masa, y preferentemente aproximadamente del 70 al 95 % en masa.

25 **[0064]** En un caso donde se usan el derivado de lignina y la resina a base de fenol, el amasado puede realizarse de la manera descrita anteriormente, pero como alternativa puede aplicarse la siguiente manera: el derivado de lignina modificado se carga en un reactor después de que la resina a base de fenol se obtiene por reacción, y se somete a amasado en fundido; o, después de que el derivado de lignina modificado se obtiene por reacción, la resina a base de fenol se carga en un reactor, y se somete a amasado en fundido. Otros aditivos pueden mezclarse de manera preliminar de la misma manera.

30 **[0065]** En un ejemplo del procedimiento de producción, se mezclan un derivado de lignina y una resina a base de fenol mediante una placa caliente, o una máquina de mezcla tal como un mezclador o un molino de rodillos, de modo que se obtiene una resina de mezcla.

35

<Composición de caucho>

40 **[0066]** El derivado de lignina modificado en la presente invención descrito en el presente documento puede usarse como una composición de caucho. En este caso, la composición de caucho se caracteriza por contener el derivado de lignina modificado, y el caucho a base de dieno. Adicionalmente, la composición descrita anteriormente puede contener además una resina a base de fenol.

<Procedimiento para producir una composición de caucho>

45 **[0067]** El procedimiento para producir una composición de caucho de acuerdo con la presente invención incluye la etapa de amasar un caucho de materia prima y un derivado de lignina modificado. El caucho de materia prima y componentes arbitrarios pueden premezclarse y seguidamente amasarse según se requiera. En un caso donde, por ejemplo, una resina a base de fenol, una carga, un agente reticulante, un agente vulcanizante, un promotor de la vulcanización, un agente antienviejecimiento, y otros aditivos están contenidos también, el orden de amasado de los aditivos no está particularmente limitado.

50 **[0068]** En este contexto, ejemplos de la máquina de amasado incluye un mezclador Banbury, una amasadora, y un molino de rodillos.

55 **[0069]** En el amasado, puede usarse un disolvente orgánico según se requiera. El disolvente orgánico no está limitado particularmente, y ejemplos del mismo incluyen metanol, etanol, propanol, butanol, metil cellosolve, acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona, N,N-dimetilformamida, N,N-dimetilacetamida, N-metil-2-pirrolidona, quinolina, ciclopentanona, m-cresol, y cloroformo. Se usa uno de estos o una mezcla de dos o más de estos. Además, la concentración del componente sólido en la composición de caucho no está particularmente limitada,

pero como un ejemplo, la concentración es de aproximadamente el 60 al 98 % en masa, y preferentemente de aproximadamente el 70 al 95 % en masa.

5 **[0070]** En un caso donde se usan el derivado de lignina y la resina a base de fenol, el amasado puede realizarse de la manera descrita anteriormente, pero como alternativa puede aplicarse la siguiente manera: el derivado de lignina modificado se carga en un reactor después de la resina a base de fenol se obtiene por reacción, y se somete a amasado en fundido; o, después de que el derivado de lignina modificado se obtiene por reacción, la resina a base de fenol se carga en un reactor, y se somete a amasado en fundido. Otros aditivos pueden mezclarse de manera preliminar de la misma manera.

10

<Caucho de materia prima>

15 **[0071]** Ejemplos de un caucho de materia prima que pueden usarse en la presente invención incluyen caucho natural (NR), caucho natural modificado, caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), caucho de isopreno (IR), caucho de butilo (IIR), caucho de etileno propileno dieno (EPDM), caucho de acrilonitrilo butadieno (NBR), y caucho de cloropreno (CR). Estos pueden usarse solos o pueden mezclarse y usarse dos o más. Como tiene excelentes propiedades en cuanto a resistencia a los arañazos, resistencia a la abrasión, resistencia a la fatiga, resistencia al crecimiento de grietas por flexión, y similares, uno o más tipos de cauchos entre caucho natural (NR), caucho natural modificado, caucho de estireno butadieno (SBR) y caucho de butadieno (BR) son preferibles y, además, desde el punto de vista de la disponibilidad, el caucho natural y/o el caucho de butadieno (BR) son más preferibles.

25 **[0072]** La cantidad de estireno unido del caucho de estireno butadieno descrito anteriormente (SBR) es preferentemente del 10 % o más, y más preferentemente el 15 % o más. En un caso donde la cantidad de estireno unido es del 10 % o más, el rendimiento de agarre en un caso donde la composición de caucho de la presente invención se usa por ejemplo para la banda de rodadura superior para neumáticos es particularmente buena. Además, la cantidad de estireno unido es preferentemente del 60 % o menos, y más preferentemente el 50 % o menos.

30 **[0073]** El caucho de butadieno (BR) es preferentemente un BR rico en cis en el que los enlaces del 90 % o más de entre los enlaces de las unidades de butadieno son enlaces cis-1,4. Formulando el BR rico en cis, la pérdida por histéresis puede reducirse, con lo que la eficiencia del combustible puede mejorar. Además, la resistencia a la abrasión, la resistencia al crecimiento de grietas por flexión, y el rendimiento antienviejamiento pueden mejorar de forma excelente.

35

**[0074]** En un caso donde se formulan caucho de estireno butadieno (SBR) y/o caucho de butadieno (BR), el contenido de SBR y/o BR es preferentemente el 50 % en masa o menos en el componente de caucho, y es más preferentemente el 30 % en masa o menos. En un caso donde el contenido de SBR y/o BR es 50 % en masa o menos, el posible controlar la relación de recursos del petróleo en el componente de caucho a un nivel bajo, reduciendo de este modo adicionalmente la carga sobre el medio ambiente.

45 **[0075]** El componente de caucho de la presente invención puede contener un caucho natural que contiene un grupo funcional (caucho natural modificado) y/o un caucho a base de dieno que contiene un grupo funcional que incluye al menos uno seleccionado de los siguientes grupos funcionales: grupo alcoxilo, grupo alcoxisililo, grupo epoxi, grupo glicidilo, grupo carbonilo, grupo éster, grupo hidroxilo, grupo amino y grupo silanol. En el caso donde caucho natural y/o caucho a base de dieno incluye estos grupos funcionales, los grupos funcionales reaccionan con las superficies de la carga tal como sílice o negro de humo, o actúan mutuamente entre sí, mejorando de este modo las propiedades de dispersión de la carga.

50 **[0076]** En un caso donde un caucho natural que contiene un grupo funcional (caucho natural modificado) y/o un caucho a base de dieno que contiene un grupo funcional está incluido, preferentemente, al menos un grupo funcional seleccionado entre grupo alcoxilo, grupo alcoxisililo, grupo epoxi, grupo glicidilo, grupo carbonilo, grupo éster, grupo hidroxilo, grupo amino y grupo silanol está incluido a una relación en un intervalo del 0,001 al 80 % en moles en el caucho natural que contiene un grupo funcional o el caucho a base de dieno que contiene un grupo funcional. Si el contenido del grupo funcional es igual o mayor que el 0,001 % en moles, el efecto descrito anteriormente de reaccionar con superficies de sílice o negro de humo o actuar mutuamente entre sí se obtiene de forma excelente, y si el contenido es igual o inferior al 80 % en moles, un aumento en la viscosidad de la composición de caucho no vulcanizado en el tiempo de fabricación se suprime, por lo que se mejora la procesabilidad. El contenido de dicho grupo funcional está preferentemente en un intervalo del 0,01 al 50 % en

moles, y aún más preferentemente en un intervalo del 0,02 al 25 % en moles.

5 **[0077]** Como un procedimiento para hacer que el caucho natural y/o caucho a base de dieno contengan al menos un grupo funcional seleccionado entre grupo alcoxilo, grupo alcoxisililo, grupo epoxi, grupo glicidilo, grupo carbonilo, grupo éster, grupo hidroxilo, grupo amino y grupo silanol, por ejemplo, puede usarse el siguiente procedimiento: un procedimiento de introducir un grupo funcional en un terminal de polimerización de un copolímero de estireno-butadieno, que se polimeriza en un disolvente hidrocarbonado usando un iniciador de litio orgánico; y un procedimiento de epoxidización de un caucho natural o a caucho a base de dieno mediante el procedimiento de la clorohidrina, el procedimiento de oxidación directa, el procedimiento de peróxido de hidrógeno, el procedimiento de alquilhidroperóxido, o similar.

15 **[0078]** La composición de caucho de la presente invención preferentemente contiene caucho natural y/o caucho natural modificado, o caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de butadieno (BR), de modo que el contenido del mismo en el componente de caucho está en un intervalo del 50 al 100 % en masa.

20 **[0079]** En un caso donde el contenido descrito anteriormente es el 50 % en masa o más, los efectos de mejorar E' (módulo elástico de almacenamiento) y el efecto de reducir  $\tan\delta$  aproximadamente 60 °C se exhiben de forma particularmente notable.

25 **[0080]** Es preferible que el caucho natural y/o caucho natural modificado supongan el 100 % en masa del componente de caucho, dado que en este caso la carga sobre el medio ambiente es pequeña. Cuando, sin embargo, se necesita resistencia a la abrasión o resistencia al crecimiento de grietas por flexión más elevada adicional, los otros cauchos tales como el caucho de estireno butadieno descrito anteriormente (SBR) y el caucho de butadieno (BR) pueden combinarse; esto es conveniente desde el punto de vista de que los rendimientos de los mismos pueden ajustarse.

30 **[0081]** El contenido del compuesto de caucho no está particularmente limitado, pero el contenido es preferentemente igual a o mayor que 100 partes en masa, e igual a o menor que 10000 partes en masa, más preferentemente igual a o mayor que 200 partes en masa e igual a o menor que 5000 partes en masa, y aún más preferentemente igual a o mayor que 300 partes en masa e igual a o menor que 2000 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del derivado de lignina modificado. En un caso donde el contenido del compuesto de caucho es demasiado pequeño, la dureza aumenta demasiado, lo que da como resultado la disminución del alargamiento de rotura. En un caso donde el contenido es demasiado, el efecto de refuerzo disminuye.

35 (Carga)

**[0082]** A continuación, se describe la carga.

40 **[0083]** En la presente invención, adicionalmente, puede usarse la carga.

45 **[0084]** Como carga, pueden usarse aquellas usadas típicamente en la composición de resina o la composición de caucho. Como carga, preferentemente se usa una carga que contiene uno o más seleccionados del grupo que consiste en al menos negro de humo, sílice, alúmina y fibra de celulosa, y de forma particularmente preferente se usa una carga inorgánica. Particularmente, la carga preferentemente contiene al menos uno seleccionado de sílice y negro de humo. Cuando se usa sílice, se consigue un excelente efecto de reducir  $\tan\delta$ , y particularmente en un caso donde se usan la composición de resina de la presente invención y sílice en combinación, el efecto de mejorar E' (módulo elástico de almacenamiento) y el efecto de reducir  $\tan\delta$  a aproximadamente 60 °C se vuelven particularmente excelentes.

50 **[0085]** El contenido de la carga está preferentemente en un intervalo de 10 a 150 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho. En un caso donde el contenido de la carga es igual a o mayor que 10 partes en masa, se consigue un buen efecto de mejorar E' (módulo elástico de almacenamiento) de una composición de caucho para neumáticos, y en un caso donde el contenido es igual a o menor que 150 partes en masa, existe riesgo de que E' (módulo elástico de almacenamiento) aumentara excesivamente, y la procesabilidad de la composición de caucho durante la preparación es buena, mientras que existe menos riesgo de que la degradación de las propiedades de dispersión de la carga en la composición de caucho causara degradación de la resistencia a la abrasión y el alargamiento de rotura, etc., así como el aumento innecesario de  $\tan\delta$  a aproximadamente 70 °C y el deterioro de la eficiencia del combustible causado por el mismo.

**[0086]** En un caso donde sílice se formula como la carga, es preferible formular sílice en un intervalo de 10 a 150 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho, y formular un agente de acoplamiento de silano en un intervalo del 1 al 20 % en masa con respecto al contenido de la sílice. En un caso donde, en una composición de caucho para neumáticos, el contenido de sílice con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho es igual a o mayor que 10 partes en masa, el efecto de mejorar E' (módulo elástico de almacenamiento) de la composición de caucho para neumáticos es bueno, y en un caso donde es igual a o menor que 150 partes en masa, existe menos riesgo de que E' (módulo elástico de almacenamiento) aumentara excesivamente, y la procesabilidad de la composición de caucho para neumáticos durante la preparación es buena. Además, puede reducirse el riesgo de que la degradación de las propiedades de dispersión de la sílice en la composición de caucho causara degradación de la resistencia a la abrasión y el alargamiento de rotura, así como un aumento innecesario de  $\tan\delta$  a aproximadamente 70 °C y un deterioro de la eficiencia del combustible causado por el mismo. El contenido de sílice es aún más preferentemente igual a o mayor que 20 partes en masa, y todavía aún más preferentemente igual a o mayor que 30 partes en masa, mientras que es aún más preferentemente igual a o menor que 100 partes en masa, y todavía aún más preferentemente igual a o menor que 80 partes en masa.

**[0087]** Como sílice, pueden usarse aquellas que se han usado convencionalmente para el refuerzo de caucho, y cualquiera puede seleccionarse apropiadamente de, por ejemplo, sílice seca, sílice húmeda y sílice coloidal. Particularmente, se usa sílice que tiene un área superficial específica de adsorción de nitrógeno (N2SA) preferentemente en un intervalo de 20 a 600 m<sup>2</sup>/g, aún más preferentemente en un intervalo de 40 a 500 m<sup>2</sup>/g, y todavía aún más preferentemente en un intervalo de 50 a 450 m<sup>2</sup>/g. En un caso donde la sílice tiene una N2SA igual a o mayor que 20 m<sup>2</sup>/g, la sílice es preferible en el punto en que tiene un mayor efecto de refuerzo con respecto a la composición de caucho para neumáticos. En un caso donde la sílice tiene N2SA igual a o menor que 600 m<sup>2</sup>/g, las propiedades de dispersión de la sílice en la composición de caucho para neumáticos son buenas, y la sílice es preferible en el punto en que es posible prevenir el aumento de pirogenicidad durante el uso de un neumático en el que se usa la composición de caucho.

**[0088]** Además, la composición de caucho de la presente invención puede contener una carga diferente de las descritas anteriormente, dependiendo del fin de uso. En el caso donde se añade una carga, los ejemplos de la carga incluyen rellenos inorgánicos tales como polvos y fragmentos de fibra. Los ejemplos del polvo como la carga incluyen polvo de los siguientes materiales: silicatos tales como talco, arcilla horneada, arcilla no horneada, mica y vidrio; óxidos tales como óxido de titanio y alúmina; carbonatos tales como silicato de magnesio, carbonato de calcio, carbonato de magnesio e hidrotalcita; óxidos tales como óxido de zinc y óxido de magnesio; hidróxidos tales como hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio e hidróxido de calcio; sulfatos o sulfitos tales como sulfato de bario, sulfato de calcio y sulfito de calcio; boratos tales como borato de zinc, metaborato de bario, borato de aluminio, borato de calcio y borato de sodio; nitruros tales como nitruro de aluminio, nitruro de boro y nitruro de silicio. Los ejemplos de los fragmentos de fibra como la carga incluyen fragmentos de fibra tales como fibra de vidrio y fibra de carbono. Aparte de estos, los ejemplos de la carga incluyen cargas orgánicas tales como harina de madera, polvo pulverizado de pasta, fibra de celulosa, polvo pulverizado de tela, polvo de producto curado de resina termoendurecible, fibra de aramida y talco.

**[0089]** Además, en el caso donde el componente de caucho contiene un caucho natural epoxidado, éste es preferible en el punto en que la sílice y el componente de caucho actúan fácilmente una sobre el otro.

(Agente reticulante)

**[0090]** A continuación, se describe el agente reticulante.

**[0091]** A la composición de caucho de la presente invención, se le puede añadir un agente reticulante, según se requiera. En el caso donde se añade un agente reticulante, el agente reticulante no está limitado particularmente, siempre que sea un agente reticulante que pueda reticularse con un derivado de lignina modificado o un compuesto de caucho, o como alternativa, ambos del mismo, pero es preferible un agente reticulante que comprende un compuesto representado por la fórmula (4) mostrada a continuación.



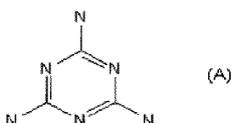
donde Z representa uno de un residuo de melamina, residuo de urea, residuo de glicolilo, residuo de imidazolidinona y residuo de anillo aromático; m representa un número entero de 2 a 14; y R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno. Debe observarse que -CH<sub>2</sub>OR está directamente acoplado con cualquiera de los átomos de nitrógeno del residuo de melamina, átomo de nitrógeno del

grupo amino primario del residuo de urea, átomo de nitrógeno del grupo amino secundario del residuo de glicolilo, átomo de nitrógeno del grupo amino secundario del residuo de imidazolidinona y átomo de carbono del anillo aromático del residuo de anillo aromático.

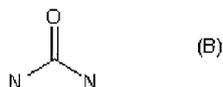
- 5 **[0092]** La composición de caucho que contiene dicho compuesto tiene excelentes propiedades mecánicas después del curado, y contribuye a la mejora de la durabilidad y la apariencia de un artículo curado. Esto se debe a que el compuesto contenido en el agente reticulante, representado por la fórmula (4) descrita anteriormente, es capaz de formar puntos de reticulación polifuncionales, lo que permite que el derivado de lignina modificado se reticule a alta densidad y de manera uniforme, causando de este modo que se forme un esqueleto homogéneo y
- 10 rígido. Con el esqueleto rígido, se mejoran las propiedades mecánicas y la durabilidad (incluida la resistencia a la ebullición, etc.) del artículo curado, y al mismo tiempo, se suprime la aparición de hinchamientos, grietas, y similares, con lo que la apariencia del artículo curado también mejora.

- [0093]** Además, como se ha descrito anteriormente,  $-\text{CH}_2\text{OR}$  está directamente acoplado con uno cualquiera
- 15 de un átomo de nitrógeno del residuo de melamina, átomo de nitrógeno del grupo amino primario del residuo de urea, átomo de nitrógeno del grupo amino secundario del residuo de glicolilo, átomo de nitrógeno del grupo amino secundario del residuo de imidazolidinona y átomo de carbono del aromático anillo del residuo de anillo aromático, y en caso de que dos o más  $-\text{CH}_2\text{OR}$  estén acoplados con un átomo de nitrógeno o átomo de carbono, "R" incluido
- 20 en al menos uno de los  $-\text{CH}_2\text{OR}$  es preferentemente un grupo alquilo. Esto permite que el derivado de lignina modificado se reticule de forma segura.

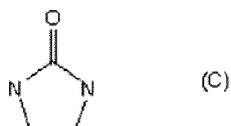
- [0094]** En la presente descripción, el "resto de melamina" se refiere a un grupo que tiene un esqueleto de melamina representado por la fórmula (A) que se muestra a continuación.



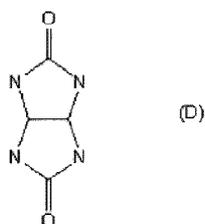
- [0095]** Además, en la presente descripción, el "residuo de urea" se refiere a un grupo que tiene un esqueleto de urea representado por la fórmula (B) que se muestra a continuación.



- [0096]** Además, en la presente descripción, el "residuo de glicolilo" se refiere a un grupo que tiene un esqueleto de glicolilo representado por la fórmula (C) que se muestra a continuación.

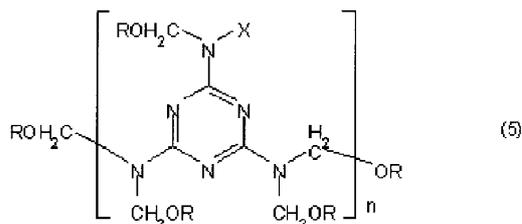


- [0097]** Además, en la presente descripción, el "residuo de imidazolidinona" se refiere a un grupo que tiene un esqueleto de imidazolidinona representado por la fórmula (D) que se muestra a continuación. [0087]

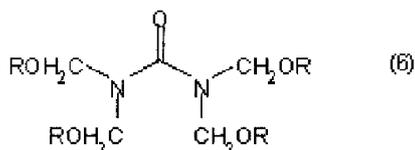


- [0098]** Además, en la presente descripción, el "residuo de anillo aromático" se refiere a un grupo que tiene un anillo aromático (anillo de benceno).

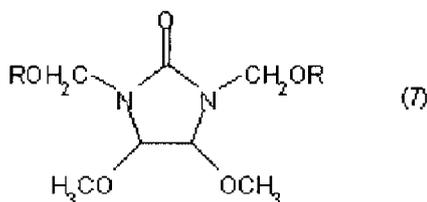
**[0099]** Además, como el compuesto representado por la fórmula (4) mostrada anteriormente, particularmente se utiliza preferentemente el compuesto representado por cualquiera de las fórmulas (5) a (8) mostradas a continuación. Éstos reaccionan con respecto a puntos de reacción de reticulación sobre un anillo aromático incluido en el esqueleto de fenol en el derivado de lignina modificado, con lo que reticula de forma segura el derivado de lignina modificado, y al mismo tiempo, provoca la autorreticulación debido a una reacción de autocondensación entre grupos funcionales. En consecuencia, se obtiene un artículo curado que tiene un esqueleto particularmente homogéneo y rígido, y que tiene excelentes propiedades mecánicas, durabilidad y apariencia.



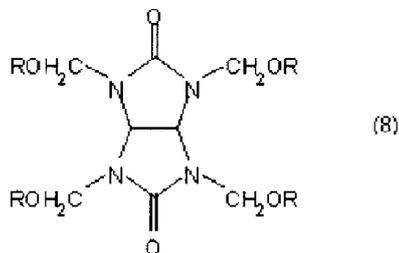
donde X representa CH<sub>2</sub>OR o un átomo de hidrógeno; R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno; y n representa un número entero de 1 a 3.



donde R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno.



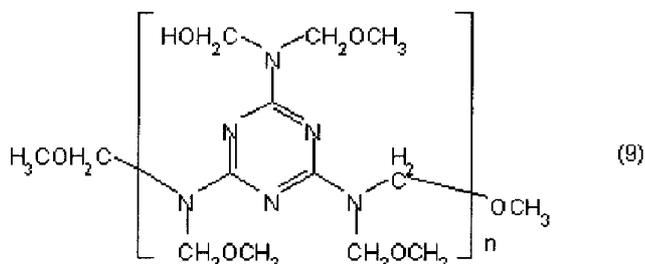
donde R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno.



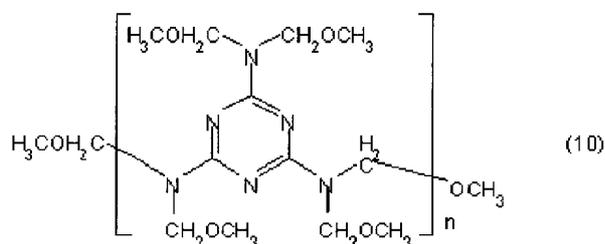
donde R representa independientemente un grupo alquilo que tiene de 1 a 4 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno.

30 **[0100]** Además, como el compuesto representado por la fórmula (5) mostrada anteriormente, particularmente se usa preferentemente el compuesto representado por la fórmula (9) o la fórmula (10) que se muestra a continuación. Éstos reaccionan con respecto a puntos de reacción de reticulación en un anillo aromático incluido en el esqueleto de fenol en el derivado de lignina modificado, por lo tanto, particularmente reticulando de forma segura

el derivado de lignina modificado, y al mismo tiempo, provoca autorreticulación debido a una reacción de autocondensación entre grupos funcionales. En consecuencia, se obtiene un artículo curado que tiene un esqueleto especialmente homogéneo y rígido, y que tiene excelentes propiedades mecánicas, durabilidad y apariencia.



donde n representa un número entero de 1 a 3.



donde n representa un número entero de 1 a 3.

**[0101]** Además, el agente reticulante descrito anteriormente puede contener, en lugar del compuesto representado por la fórmula (4), o junto con este compuesto, al menos un compuesto de hexametilentetramina, quinuclidina y pireína. Un artículo curado que contiene dicho agente reticulante tiene una excelente resistencia mecánica y alta durabilidad y apariencia. Esto se debe a que la hexametilentetramina, la quinuclidina y la pireína reticulan el derivado de lignina modificado (A) a alta densidad y de manera uniforme, formando de este modo un esqueleto homogéneo y rígido.

**[0102]** Además, en el agente reticulante, puede usarse un componente de agente reticulante diferente de los compuestos descritos anteriormente. Ejemplos del componente de agente reticulante distintos de los compuestos descritos anteriormente incluyen: resinas epoxi tales como resina epoxi de tipo ortocresol novolac, resina epoxi de tipo bisfenol A, glicerol epoxidado, aceite de linaza epoxidado y aceite de soja epoxidado; y compuestos de isocianato tales como diisocianato de hexametileno y diisocianato de tolueno. Ejemplos del componente de agente reticulante distintos de los compuestos descritos anteriormente incluyen, como compuestos que se pueden reticular con respecto a un anillo aromático de un derivado de lignina modificado por sustitución electrófila; aldehídos tales como formaldehído, acetaldehído, paraformaldehído y furfural; fuentes de aldehído tales como polioximetileno; agentes reticulantes que son resinas fenólicas normales y son conocidos, tales como resina fenólica de tipo resol, distinta de hexametilentetramina; y compuestos que se pueden reticular con respecto a un anillo aromático de un derivado de lignina por sustitución electrófila. Además, el compuesto está preferentemente en un intervalo de 5 a 150 partes en masa, y más preferentemente en un intervalo de 7,5 a 50 partes en masa, con respecto a 100 partes en masa del derivado de lignina modificado.

<Otros componentes>

**[0103]** En la composición de caucho de la presente invención, aditivos están formulados apropiadamente según se requiera además del componente de caucho, el derivado de lignina modificado y la carga. Los ejemplos de los aditivos incluyen: un suavizante, un agente de pegajosidad, un antioxidante, un inhibidor del deterioro del ozono, un agente antienviejimiento, azufre y otros agentes vulcanizantes, un promotor de la vulcanización, un auxiliar de vulcanización, un peróxido, óxido de zinc y ácido esteárico.

**[0104]** Como un agente vulcanizante, puede usarse un peróxido orgánico o un agente vulcanizante a base de

azufre. Como peróxido orgánico, pueden usarse los siguientes: peróxido de benzoílo, peróxido de dicumilo, peróxido de di-t-butilo, peróxido de t-butil-cumilo, peróxido de metiletilcetona, hidroperóxido de cumeno, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(benzoilperoxi)hexano, 2,5-dimetil-2,5-di(t-butilperoxi)hexina-3 o 1,3-bis(t-butil peroxipropil)benceno. Además, como el agente vulcanizante a base de azufre puede usarse, por ejemplo, azufre o 5 disulfuro de morfolina. Entre estos, el azufre es preferible.

**[0105]** Como el promotor de la vulcanización, puede usarse un promotor de la vulcanización que contiene al menos uno de los siguientes: promotores de la vulcanización a base de tiazol, a base de tiuram, a base de tiourea, a base de guanidina, a base de ácido ditiocarbámico, a base de aldehído-amina o a base de aldehído-amonio, a base 10 de imidazolina, o a base de xantato.

**[0106]** Como el agente antienviejimiento, puede usarse y seleccionarse uno apropiado de compuestos a base de amina, a base de fenol y a base de imidazol, sales metálicas de ácido carbámico y ceras.

15 **[0107]** En la composición de caucho de la presente invención, un agente de composición usado normalmente en las industrias del caucho, como el ácido esteárico y el óxido de zinc, puede formularse de manera apropiada, además.

**[0108]** Un ejemplo del procedimiento de producción se describe a continuación.

20 (1) Amasar un caucho de materia prima, un derivado de lignina modificado, y un componente arbitrario (excepto por un agente vulcanizante y un promotor de la vulcanización) mediante una máquina de amasado de tipo cerrado tal como un mezclador Banbury, para obtener una composición de caucho que no contiene ninguna sustancia vulcanizante. En este contexto, las condiciones de amasado (temperatura, tiempo) son diferentes dependiendo de la 25 máquina de amasado usada.

(2) Añadir un agente vulcanizante y un promotor de la vulcanización a la composición de caucho obtenida en (2) anterior, usando un molino de rodillos tales como un rodillo abierto o la máquina de amasado descrita anteriormente, y amasar de nuevo la misma, para obtener una composición de caucho que contiene una sustancia vulcanizante.

30 <Procedimiento para producir un artículo curado y un neumático de la composición de caucho>

**[0109]** A continuación, se describen etapas para obtener un artículo curado y un neumático de la composición de caucho. Un artículo curado de la composición de caucho y un neumático pueden obtenerse moldeando la composición de caucho. El procedimiento de moldeo no está particularmente limitado, dado que es diferente 35 dependiendo del fin de uso, pero en un caso donde el moldeo se realiza con el uso de un molde, la composición de caucho producida se moldea con el uso de un molde equipado con una prensa hidráulica, con lo que se obtiene un artículo curado de la composición de caucho.

**[0110]** Como un ejemplo, en un caso donde la composición de caucho de la presente invención se usa para 40 banda de rodadura de un neumático, la producción de la misma se realiza de una manera normal. Más específicamente, la composición de caucho es una fase de no vulcanización, se forma en una forma de una parte de banda de rodadura de un neumático por extrusión, y se une de manera normal en una máquina de moldeo de neumáticos, con lo que se moldea un neumático no vulcanizado. El neumático no vulcanizado se calienta y se presuriza en una máquina de vulcanización, con lo que se obtiene un neumático.

45 **[0111]** La temperatura para el moldeo es preferentemente de aproximadamente 100 °C a 280 °C, más preferentemente de aproximadamente 120 °C a 250 °C, aún más preferentemente de aproximadamente 130 °C a 230 °C. En un caso donde la temperatura para el moldeo está por encima de 230 °C, existe un riesgo de deterioro del caucho, y en un caso donde la temperatura está por debajo de 100 °C, existe un riesgo de que el moldeo no 50 pueda conseguirse.

<Material de moldeo>

**[0112]** La presente invención, en otro aspecto, es un material de moldeo que contiene un derivado de lignina 55 modificado de la presente invención. El material de moldeo de la presente invención puede usarse, por ejemplo, en un componente semiconductor, un componente de aeronave, un componente de automóvil, fundición, un componente de máquina industrial, un componente electrónico, un componente eléctrico y un componente de un mecanismo.

**[0113]** En la composición de resina usada en el material de moldeo de la presente invención, como se ha descrito anteriormente, se usa el derivado de lignina modificado, y aparte de este, se usan una resina a base de fenol, una carga y un agente reticulante que se describirán a continuación, y similares.

5 **[0114]** El procedimiento de moldeo no está limitado particularmente, y el material de moldeo de la presente invención puede moldearse en un artículo moldeado usando un procedimiento de moldeo conocido, por ejemplo, el procedimiento de moldeo por inyección, el procedimiento de moldeo por compresión, el procedimiento de moldeo por extrusión o el procedimiento de moldeo por fundición. El artículo moldeado obtenido de este modo puede estar en cualquier forma, y puede estar, por ejemplo, en forma de un artículo moldeado intermedio antes de que el material moldeado se forme en un artículo moldeado final, o puede estar en forma de un artículo moldeado final.

### Ejemplo

15 **[0115]** La presente invención se describe por medio de los ejemplos, pero la presente invención no está limitada por estos ejemplos. "Parte(s)" descritas a continuación se refiere a "parte(s) en peso", y "%" descrito a continuación se refiere a "% en peso".

(Ejemplo 1)

20 (1) Extracción de derivado de lignina

**[0116]** Se mezclaron 100 partes de harina de madera de cedro (más fina que 60 Mesh) y 400 partes de disolvente compuesto por agua pura, y se introdujeron en un autoclave de 1 l. A continuación, mientras el contenido se agitaba a 300 rpm, la agitación se realizó a temperatura ambiente durante 15 minutos como pretratamiento para que la harina de madera de cedro y el disolvente se mezclaran suficientemente entre sí, y posteriormente el contenido se trató a 300 °C bajo 10 MPa durante 60 minutos, de modo que la harina de madera de cedro se descompuso.

30 **[0117]** A continuación, la sustancia descompuesta obtenida se filtró, y se recogieron los componentes sólidos retirados por filtración de este modo.

**[0118]** A continuación, el componente sólido obtenido se sumergió en 250 partes de acetona durante doce horas. Esto se filtró, con lo que se recogieron componentes solubles en acetona.

35 **[0119]** A continuación, la acetona se retiró por destilación de los componentes solubles en acetona, y los componentes se secaron, con lo que se obtuvieron 15,2 partes de derivado de lignina. El peso molecular promedio en número del mismo fue 410, y el punto de ablandamiento del mismo fue 108 °C.

(2) Producción de derivado de lignina modificado

40 **[0120]** Se cargaron 100 partes de derivado de lignina, 60 partes de aceite de anacardo y 1 parte de ácido oxálico en un dispositivo de reacción provisto de un dispositivo de agitación, un condensador de reflujo y un termómetro. En un momento en que el dispositivo de reacción alcanza los 110 °C, se ajustó el reactor. Después de que la temperatura del dispositivo de reacción alcanzó 130 °C, se añadieron secuencialmente 35 partes de solución acuosa de formaldehído al 37 % durante 10 minutos, y después se permitió que ocurriera la reacción a reflujo durante 50 minutos. A continuación, la temperatura del dispositivo de reacción se elevó a 160 °C, y la deshidratación a presión atmosférica se realizó durante 30 minutos. A continuación, se realizó la deshidratación al vacío durante 30 minutos, y el contenido se sacó del reactor. Como resultado, se obtuvieron 153 partes de lignina modificada sólida a temperatura normal.

50

(3) Producción de composición de caucho

**[0121]** 100 partes del derivado de lignina modificado, 500 partes de un compuesto natural de caucho, 400 partes de negro de humo, 20 partes de hexametilentetramina como agente reticulante de resina, 10 partes de azufre como agente vulcanizante, 10 partes de óxido de zinc como auxiliar de promoción de la vulcanización, y 15 partes de ácido esteárico como agente desmoldeante se amasaron con un mezclador Banbury calentado a 100 °C, con lo que se obtuvo una composición de caucho.

(Ejemplo 2)

**[0122]** El ejemplo 2 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, la cantidad de ácido oxálico fue de 3 partes.

5 (Ejemplo 3)

**[0123]** El ejemplo 3 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, la cantidad de la solución acuosa de formaldehído al 37 % fue de 39 partes.

10 (Ejemplo 4)

**[0124]** El ejemplo 4 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, la cantidad de aceite de anacardo fue de 40 partes, y la cantidad de la solución acuosa de formaldehído al 37 % fue de 39 partes.

15

(Ejemplo 5)

**[0125]** El ejemplo 5 fue idéntico al ejemplo 3 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, se añadió 1 parte de ácido para-toluenosulfónico (PTSA) en lugar de ácido oxálico.

20

(Ejemplo 6)

**[0126]** El ejemplo 6 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, la solución acuosa de formaldehído no se añadió, y se añadió 1 parte de ácido sulfúrico en lugar de ácido oxálico.

25

(Ejemplo 7)

**[0127]** El ejemplo 7 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, la cantidad de solución acuosa de formaldehído fue de 29 partes, y se añadió 1 parte de ácido sulfúrico en lugar de ácido oxálico.

30

(Ejemplo 8)

**[0128]** El ejemplo 8 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la extracción del derivado de lignina, se usó materia prima de arroz en lugar de harina de madera de cedro. Debe observarse que el derivado de lignina tenía un peso molecular promedio en número de 390, y un punto de ablandamiento de 98 °C.

35

(Ejemplo 9)

**[0129]** El ejemplo 9 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la extracción del derivado de lignina, se usó harina de madera de haya en place of harina de madera de cedro. Debe observarse que el derivado de lignina tenía un peso molecular promedio en número de 420, y un punto de ablandamiento de 110 °C.

40

(Ejemplo 10)

45

**[0130]** El ejemplo 10 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción de la composición de caucho, la cantidad del derivado de lignina modificado fue de 75 partes en peso, y se usaron 25 partes en peso de resina novolac fenólica.

50 (Ejemplo 11)

**[0131]** El ejemplo 11 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción de la composición de caucho, la cantidad del derivado de lignina modificado fue de 75 partes en peso, y se usaron 25 partes en peso del aceite de anacardo resina novolac modificada.

55

(Ejemplo 12)

**[0132]** El ejemplo 12 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción de la composición de caucho, la cantidad de negro de humo fue de 280 partes en masa, se usaron 70 partes en masa de sílice, y se añadieron

además 5 partes de un agente de acoplamiento de sílice.

(Ejemplo 13)

5 **[0133]** El ejemplo 13 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, se usaron 20 partes de aceite de pulpa de madera en lugar del aceite de anacardo, la solución acuosa de formaldehído no se añadió, y se añadió 1 parte de ácido sulfúrico en lugar de ácido oxálico.

(Ejemplo 14)

10

**[0134]** El ejemplo 14 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, se usaron 20 partes de aceite de linaza en lugar del aceite de anacardo, la solución acuosa de formaldehído no se añadió, y se añadió 1 parte de ácido sulfúrico en lugar de ácido oxálico. Los ejemplos 1-14 no son de acuerdo con la invención.

15

(Ejemplos 15 a 18)

**[0135]** Los ejemplos 15 a 18 fueron idénticos al ejemplo 1 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, se usó fenol además del aceite de anacardo. Las cantidades del aceite de anacardo y el fenol fueron 20 partes y 60 partes, respectivamente, en el ejemplo 15, 30 partes y 40 partes, respectivamente, en el ejemplo 16, 40 partes y 30 partes, respectivamente, en el ejemplo 17, y 60 partes y 20 partes, respectivamente, en el ejemplo 18.

(Ejemplo 19)

25

**[0136]** El ejemplo 19 fue idéntico al ejemplo 1 excepto que en la producción del derivado de lignina modificado, se usó derivado de lignina obtenido por el proceso Alcell (marca registrada) (lignina Lignol (polvo), fabricada por Lignol) como el derivado de lignina, la cantidad del aceite de anacardo fue de 80 partes, la cantidad de la solución acuosa de formaldehído al 37 % fue de 39 partes, y el ácido usado fue ácido para-toluenosulfónico (PTSA).

30

(Ejemplo comparativo 1)

**[0137]** Una composición de caucho se obtuvo de la misma manera que la del ejemplo 1 excepto que no se usó el derivado de lignina modificado.

35

(Ejemplo comparativo 2)

**[0138]** El ejemplo comparativo 2 fue idéntico al ejemplo comparativo 1 excepto que se usaron 100 partes en masa de resina novolac fenólica en lugar del derivado de lignina modificado.

40

**[0139]** Diversos tipos de composiciones formuladas de caucho que se obtuvieron usando las ligninas modificadas obtenidas en los ejemplos descritos anteriormente, y las resinas de los ejemplos comparativos, en las formulaciones (partes) mostradas en la tabla 1, y calentando y amasando las mismas, fueron vulcanizadas por una prensa hidráulica a 160 °C durante 20 minutos, con lo que se produjeron láminas de caucho vulcanizado de 2 mm de espesor. Los resultados de la evaluación de las mismas se muestran en la tabla 1.

45

**[0140]** La siguiente descripción describe diversos tipos de materias primas usadas en los ejemplos y los ejemplos comparativos.

50

Caucho natural: fabricado por Touchi Co., Ltd., RSS3

Agente de curado: hexametilentetramina

Negro de humo: fabricado por Mitsubishi Chemical Corporation, HAF

Sílice: fabricada por Evonik Industries AG, Ultrasil VN3 (área superficial específica BET: 175 m<sup>2</sup>/g)

55

Agente de acoplamiento de silano: fabricado por Evonik Industries AG, Si-69

Óxido de zinc: fabricado por Sakai Chemical Industry Co., Ltd.

Ácido esteárico: fabricado por NOF Corporation, ácido esteárico en perlas YR

Azufre: fabricado por Hosoi Chemical Industry Co., Ltd., azufre en polvo fino

Promotor de la vulcanización: fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd., MSA-G

Resina fenólica de tipo novolac fabricada por Sumitomo Bakelite Co., Ltd., PR-50731 resina fenólica modificada con aceite de anacardo: fabricada por Sumitomo Bakelite Co., Ltd., PR-12686

(a) Viscosidad Mooney

5

**[0141]** La viscosidad Mooney se midió de acuerdo con la norma JIS K 6300, con un viscosímetro Mooney fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.

(b) Dureza (tipo D)

10

**[0142]** La dureza (tipo D) se midió de acuerdo con la norma JIS K 6253, con un durómetro fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd.

(c) Resistencia a la tracción de rotura, alargamiento de rotura

15

**[0143]** La resistencia a la tracción de rotura y el alargamiento de rotura se midieron de acuerdo con la norma JIS K6251, con un estrógrafo fabricado por Toyo Seiki Seisaku-Sho, Ltd., a una velocidad de tracción de 50 mm/min.

(d) Módulo elástico de almacenamiento,  $\tan\delta$

20 **[0144]** Usando un dispositivo de medición de viscoelasticidad dinámica fabricado por TA Instruments, se midió un módulo elástico de almacenamiento y una  $\tan\delta$  a 60 °C, bajo las condiciones de tensión dinámica del 2 %. Se supone que el recíproco de la  $\tan\delta$  del ejemplo comparativo 1 es 100, y se calcularon los valores de los ejemplos y el otro ejemplo comparativo, que se muestran como los resultados. En este contexto, si el valor del recíproco de la  $\tan\delta$  es grande, significa que la  $\tan\delta$  de las propiedades viscoelásticas es pequeña, lo que permite suprimir la energía térmica generada por la deformación cíclica. En un caso de un neumático, esto permite mejorar la eficiencia del combustible.

25

Tabla 1

Materia prima	Biomasa	Ej .1	Ej .2	Ej .3	Ej .4	Ej .5	Ej .6	Ej .7	Ej .8	Ej .9	Ej .10	Ej .11	Ej .12	Ej .13	Ej .14	Ej .15	Ej .16	Ej .17	Ej .18	Ej .19	Ej. comp. 1	Ej. comp. 2
		Cd	RS	Bc h.	Cd	RS	Cd	Cd														
	partes en masa	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10		
	partes en masa	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0	0		
	Fenol															20	30	40	60			
	partes en masa	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	40	30	20	80		
	partes en masa																					
	partes en masa													20								
	partes en masa															20						
	Solución acuosa de formaldehído	49	49	39	39	0	0	29	49	49	49	49	49	49	0	0	46	44	41	39		
	partes en masa	O	O	O	O	PT	SA	SA	O	O	O	O	O	O	SA	O	O	O	O	PT		
	Ácido	A	A	A	A	SA	SA	SA	A	A	A	A	A	A	SA	A	A	A	A	SA		
	Cantidad	1	3	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1		
	partes en masa																					
Derivado de lignina modificado	Peso molecular promedio en número	66	66	59	66	68	46	63	61	67	66	66	66	66		63	69	66	66	68		
	Peso molecular promedio en peso	40	50	35	41	45	17	28	39	43	40	40	40	40	18	13	38	35	34	29	51	
	Punto de ablandamiento °C	12	14	11	13	13	83	11	11	13	12	12	12	12	11	10	13	12	12	11	13	
		5	2	5	5	4		9	0	8	5	5	5	5	0	1	1	5	8	6		



Resultados de evaluación de la composición de caucho (formato exponencial)	desmoldeante	estearico	en masa																			
				10	11	10	10	11	10	10	11	10	11									
Reciproco de tan a 60 °C			108	11	10	10	10	11	10	11	10	10	11	10	11	10	11	10	11	10	11	
Módulo elástico de almacenamiento a 20 °C			710	73	69	59	77	53	75	76	71	87	91	76	55	52	95	85	76	71	76	1067
Resistencia a la tracción de rotura			75	71	74	72	74	68	74	76	72	72	70	68	73	76	73	71	76	76	71	1060
Alargamiento de rotura			73	75	74	81	70	103	89	73	83	81	84	70	123	135	83	84	81	78	77	1065

Nota: Cd: cedro, RS: paja de arroz, Bch.: Haya, OA: ácido oxálico, SA: ácido sulfúrico

**[0145]** Como queda claro de la tabla 1, los artículos curados de las composiciones de caucho de los ejemplos fueron excelentes con respecto a los recíprocos de los valores de  $\tan\delta$ , que son criterios con respecto al bajo nivel de energía térmica generada debido a la deformación cíclica. Los artículos curados del mismo también tenían altos módulos elásticos en almacenamiento, que son criterios con respecto a la dureza y, además, exhibieron altos valores de resistencia a la tracción de rotura y alargamiento de rotura. Mediante el uso de la lignina modificada de acuerdo con la presente invención, se pueden lograr tanto las excelentes propiedades descritas anteriormente como el alto grado de origen a partir de plantas, por lo que se puede reducir la carga sobre el medio ambiente.

10 [Evaluación respecto a materiales de moldeo]

**[0146]** Se prepararon artículos moldeados de resina con los derivados de lignina modificados de los ejemplos 1, 5, 15 y 18, y la apariencia y la resistencia a la flexión de los mismos se evaluaron de la siguiente manera (ejemplos 20 a 23). Los resultados de la evaluación se muestran en la tabla 2.

15

<Preparación de una composición de resina>

**[0147]** A 100 partes en masa del derivado de lignina modificado o lignina, se les añadieron 15 partes en masa de hexametilentetramina a temperatura normal, y los materiales obtenidos se trituraron y se mezclaron, con lo que se prepararon composiciones de derivados de lignina.

20

<Preparación de un artículo moldeado de resina>

**[0148]** A cada composición de derivado de lignina, se le añadió fibra de vidrio (fibra de vidrio molida, fabricada por Nitto Boseki Co., Ltd., diámetro de fibra estándar:  $10 \pm 1,5 \mu\text{m}$ , longitud promedio de la fibra:  $90 \mu\text{m}$ ), de modo que la relación de la misma mezclada con la composición de derivado de lignina fue del 50,5 % en peso. Se realizó el amasado con Labo Plastomill a  $90 \text{ }^\circ\text{C}$  a 50 rpm, y la composición amasada de este modo se sometió a moldeo por compresión a  $175 \text{ }^\circ\text{C}$  durante 3 minutos, con lo que se obtuvieron artículos moldeados de resina, cada uno de los cuales tenía un ancho de 10 mm, una longitud de 100 mm y una altura de 4 mm.

30

<Apariencia>

**[0149]** Las apariencias de los artículos moldeados de resina obtenidos de este modo se comprobaron mediante observación visual, y se evaluaron. Los criterios de evaluación de apariencia son los siguientes. Criterios de evaluación:

35

Buena: las superficies del artículo moldeado obtenido son lisas, y no hay protuberancia o rebaje visibles a simple vista en las superficies del artículo moldeado, o solo hay una o dos partes deformadas, arrugas o manchas en el mismo.

40 Normal: protuberancias y rebajes visibles a simple vista se reconocen en las superficies del artículo moldeado, o hay de tres a cinco partes deformadas, arrugas o manchas.

Mala: se reconocen protuberancias y rebajes visibles a simple vista en las superficies del artículo moldeado, o hay seis o más partes deformadas, arrugas o manchas.

45 <Resistencia a la flexión>

**[0150]** Respecto a los artículos moldeados de resina, las resistencias a la flexión de los mismos se determinaron de acuerdo con la norma JIS K6911. Más específicamente, se realizó una prueba de flexión de tres puntos aplicando una carga a una velocidad de 2 mm/min., con una máquina de prueba universal (fabricada por Shimadzu Corporation, Autograph AG-Xplus)

50

Tabla 2			Ej. 20	Ej. 21	Ej. 22	Ej. 23	Ej. comp. 3	Ej. comp. 4
Materia prima	Biomasa		Cedro	Cedro	Cedro	Cedro		
	Derivado de lignina	partes en masa	100	100	100	100		
	Fenol	partes en masa			20	60		
	Aceite de anacardo	partes en masa	60	60	60	20		
	Aceite de pulpa de	partes en masa						

	madera							
	Aceite de linaza	partes en masa						
	Solución acuosa de formaldehído	partes en masa	49	39	49	41		
	Ácido	Tipo	OA	PTSA	OA	OA		
		Cantidad	partes en masa	1	1	1	1	
Derivado de lignina modificado	Peso molecular promedio en número		660	680	630	660		
	Peso molecular promedio en peso		4000	4500	3840	2910		
	Punto de ablandamiento	°C	125	134	131	118		
Resina	Derivado de lignina						100	65
	Derivado de lignina modificado		100	100	100	100		
	Resina novolac fenólica							35
Resultado de la evaluación del artículo moldeado	Apariencia		Buena	Buena	Buena	Buena	Mala	Buena
	Resistencia a la flexión		103	119	120	143	15	81
Nota: OA: ácido oxálico								

**[0151]** Como queda claro a partir de la tabla 2, artículos moldeados de los ejemplos 20 a 23 en los que los derivados de lignina modificados se usaron como materiales de moldeo fueron superiores a los ejemplos comparativos 3 y 4, respecto a apariencia y/o resistencia a la flexión.

5

Aplicabilidad industrial

**[0152]** El derivado de lignina modificado de la presente invención es adecuado para refuerzo de caucho o para uso en un material de moldeo. Por ejemplo, la composición de caucho que contiene el derivado de lignina modificado de la presente invención se caracteriza porque la energía térmica generada por deformación cíclica es baja, y puede usarse adecuadamente para un fin que requiere módulo de elasticidad, resistencia a la tracción de rotura y alargamiento de rotura n excelentes, particularmente para uso en un neumático.

10

**REIVINDICACIONES**

1. Una composición de caucho que comprende
- 5 un derivado de lignina modificado obtenido modificando un derivado de lignina con un compuesto derivado de una planta y un compuesto fenólico, y caucho a base de dieno, en la que el compuesto derivado de una planta es una sustancia que contiene una estructura fenólica, en la que el compuesto derivado de una planta que contiene una estructura fenólica incluye al menos uno
- 10 seleccionado de aceite de anacardo, extracto de zumaque, cardanol, cardol, metilcardol, ácido anacárdico, urushiol, laccol, thitsiol, y productos de purificación de los mismos, y en la que el compuesto fenólico es fenol o alquilfenol.
2. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que el derivado de lignina
- 15 modificado se obtiene por modificación usando de 0,01 a 300 partes en peso del compuesto derivado de una planta con respecto a 100 partes en peso del derivado de lignina.
3. La composición de caucho de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, en la que el derivado de lignina tiene un peso molecular promedio en número de 200 a 5000 expresado en términos
- 20 de poliestireno, determinado mediante análisis por cromatografía de permeación en gel (GPC).
4. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el derivado de lignina tiene un punto de ablandamiento de 200 °C o inferior.
- 25 5. La composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende además una carga.
6. La composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 5, en la que la carga contiene al menos uno seleccionado del grupo que consiste en al menos negro de humo, sílice,
- 30 alúmina y fibra de celulosa.
7. Un artículo curado obtenido curando la composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
- 35 8. Un material de moldeo que contiene
- un derivado de lignina modificado obtenido modificando un derivado de lignina con un compuesto derivado de una planta y un compuesto fenólico, en el que el compuesto derivado de una planta es una sustancia que contiene una estructura fenólica,
- 40 en el que el compuesto derivado de una planta que contiene una estructura fenólica incluye al menos uno seleccionado de aceite de anacardo, extracto de zumaque, cardanol, cardol, metilcardol, ácido anacárdico, urushiol, laccol, thitsiol, y productos de purificación de los mismos, y en el que el compuesto fenólico es fenol o alquilfenol.