



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 266 079**

51 Int. Cl.:
C08J 3/215 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01129554 .0**
86 Fecha de presentación : **11.12.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1215226**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **19.06.2002**

54 Título: **Complejos de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno, métodos para fabricar los mismos y composiciones de caucho que contienen los mismos.**

30 Prioridad: **12.12.2000 JP 2000-377871**
04.07.2001 JP 2001-203925

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.03.2007

73 Titular/es: **JSR Corporation**
6-10, Tsukiji 5-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0045, JP

72 Inventor/es: **Konno, Tomohisa;**
Udagawa, Yoshiyuki y
Tadaki, Toshihiro

74 Agente: **Carvajal y Urquijo, Isabel**

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

Complejos de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno, métodos para fabricar los mismos y composiciones de caucho que contienen los mismos.

5

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

10 La invención se refiere a un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno en el que se dispersa uniformemente una partícula de compuesto de ácido silícico en el caucho basado en dieno y que ejerce un efecto de refuerzo suficiente, un método para fabricar el mismo y una composición de caucho que contiene este complejo como componente esencial. Más particularmente, la invención se refiere a un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno mejorado para el fin de generar una partícula de sílice y similares en un látex de caucho basado en dieno y dispersar uniformemente la partícula en el caucho basado en dieno, un método para fabricar el mismo y una
15 composición de caucho que contiene el mismo. El término “compuesto de ácido silícico” significa una sustancia que incluye sílice o similar y se expresa a menudo a continuación en el presente documento como “compuesto de ácido silícico que incluye sílice y similares”. Una composición de caucho de la invención puede convertirse en un caucho vulcanizado que es excelente en cuanto a características físicas tales como resistencia a la abrasión, y por tanto es
20 útil especialmente como caucho de neumáticos como superficie de rodadura del neumático así como un material de caucho para cualquiera de diversos productos de caucho tales como correas, cilindros de caucho y tubos flexibles.

Descripción de la técnica relacionada

25 En respuesta a una reciente demanda de kilometraje de bajo consumo de automóviles, se desean materiales de caucho tales como caucho basado en dieno conjugado que puede dar una composición de caucho para neumáticos que tiene una baja resistencia al rodamiento, características de destrucción y resistencia a la abrasión excelentes, alta resistencia al derrapado en húmedo, un índice representativo de una estabilidad de conducción.

30 La resistencia al rodamiento del neumático puede reducirse disminuyendo la pérdida de histéresis del caucho vulcanizado. La pérdida de histéresis puede evaluarse basándose en diversas propiedades físicas. Por ejemplo, las composiciones tienen preferiblemente una alta resistencia al impacto a de 50 a 80°C, una baja tanδ a de 50 a 80°C o una baja liberación de calor de Goodrich. Las composiciones que incluyen caucho natural, caucho de isopreno, caucho de butadieno y similares muestran una baja pérdida de histéresis, pero también se asocian con el problema de una baja
35 resistencia al derrapado en húmedo.

En los últimos años, se han propuesto métodos para usar carga inorgánica tal como una sílice y similares para servir como agente de refuerzo, o para combinar carga inorgánica con negro de carbón. Las superficies de rodadura de los neumáticos que emplean carga inorgánica o tanto carga inorgánica como negro de carbón tienen una baja resistencia
40 al rodamiento y una excelente estabilidad de conducción, representada por, por ejemplo, la resistencia al derrapado en húmedo. Sin embargo, el caucho vulcanizado muestra un problema de mala resistencia a la abrasión, resistencia a la tensión y similares como el caucho vulcanizado. Se cree que una causa es que la afinidad de la carga inorgánica por el caucho basado en dieno conjugado es inferior a la del negro de carbón, de manera que no puede lograrse un efecto de refuerzo suficiente.

45

Con el fin de aumentar la afinidad entre la sílice como carga inorgánica y el caucho basado en dieno conjugado, se ha intentado usar cauchos basados en dieno conjugados con un grupo funcional introducido en los mismos con afinidad por la carga inorgánica. Por ejemplo, se ha propuesto un caucho basado en dieno conjugado con un grupo hidroxilo introducido en el mismo (documento WO96/23027), un caucho basado en dieno conjugado con un grupo
50 alcoxisililo introducido en el mismo (publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público número HEI-9-208623) y un caucho basado en dieno conjugado con un grupo alcoxisililo y un grupo amino y/o hidroxilo introducido en el mismo (publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público número HEI-9-208633). Sin embargo, la mayoría de los cauchos basados en dieno conjugados con un grupo funcional de este tipo introducido muestran una fuerte interacción con una carga inorgánica cuando se combina la carga inorgánica con los mismos, y esto crea
55 problemas tales como dispersión alterada de la carga inorgánica, mayor liberación de calor durante el tratamiento, mala elaborabilidad y similares.

Por otra parte, la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público número SHO-59-49247 o similar propuso un método para simplificar un procedimiento para amasar una mezcla que contiene negro de carbón
60 con agente de refuerzo o para mejorar la dispersabilidad en un caucho. Es decir, el método comprende una etapa para incorporar negro de carbón en una dispersión acuosa en la que se ha dispersado un caucho tal como látex, una etapa para dispersar la formulación y coagularla, y una etapa para formar una mezcla madre de negro de carbón. Aunque se realizó un intento para preparar una mezcla madre de sílice con este método, era difícil obtener una mezcla madre uniforme debido a una dificultad para agregar sílice sumamente hidrófila que conducía a una agregación temprana y
65 precipitación sólo de un componente de caucho.

El documento US-A 2.485.287 describe una composición de caucho sintética de silicato de calcio precipitado conjuntamente obtenida a partir de una mezcla de látex de caucho basado en 1,3-butadieno y una solución de silicato

de sodio. El caucho basado en dieno se fabrica mezclando una solución B que contiene cloruro de calcio en una solución A que contiene silicato de calcio y látex preparado mediante la polimerización en emulsión acuosa de una mezcla de 75 partes de 1,3-polibutadieno y 25 partes estireno.

5 Sumario de la invención

La presente invención resuelve los problemas asociados con técnicas anteriores descritos anteriormente y se pretende que proporcione un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno en el que se dispersa uniformemente sílice y similares en un caucho basado en dieno, empleando una dispersión acuosa en la que se ha dispersado un caucho tal como un látex y una solución acuosa de silicato o una dispersión acuosa que contiene un compuesto de ácido silícico tal como una sílice y también empleando una sal de metal multivalente y una sustancia catiónica particular y permitiendo facilitar la coagulación conjunta de un componente de caucho y un compuesto de ácido silícico tal como una sílice, un método para fabricar el mismo así como una composición de caucho suficientemente reforzada que contiene el mismo.

Los presentes inventores estudiaron en detalle el método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno en el que se dispersa uniformemente una sílice y similares en un caucho basado en dieno. Una composición de caucho que contiene el complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno mostró una elaborabilidad excelente, y un caucho vulcanizado fabricado usando el complejo mostró una baja resistencia al rodamiento, excelente resistencia a la abrasión, excelente resistencia a la tensión o similares.

La presente invención se basa en los hallazgos descritos anteriormente y puede describirse tal como sigue.

1. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que contiene un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico del primer aspecto de la invención que comprende:

- [1] una etapa para mezclar un látex de caucho basado en dieno (a) y una solución acuosa de un silicato (b) para formar una mezcla <p>,
- [2] una etapa para mezclar la mezcla <p> y una solución acuosa de electrolitos <r> que contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno y también una sal de metal multivalente (d) para coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico formando así un material coagulado, y,
- [3] una etapa para secar el material coagulado.

2. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que contiene un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico del segundo aspecto de la invención que comprende:

- [1] una etapa para mezclar un látex de caucho basado en dieno (a), una solución acuosa de silicato (b) y una solución acuosa de electrolitos <r> que contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno y también una sal de metal multivalente (d) para coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico formando así un material coagulado, y,
- [2] una etapa para secar el material coagulado.

3. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que contiene un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico del tercer aspecto de la invención que comprende:

- [1] una etapa para mezclar un látex de caucho basado en dieno (a) y una solución acuosa de un silicato (b) para formar una primera mezcla <p1>,
- [2] una etapa para mezclar la primera mezcla <p1> y una primera solución acuosa de electrolitos <r1> que contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno pero que no contiene una sal de metal multivalente (d) para formar una segunda mezcla <p2>,
- [3] una etapa para mezclar la segunda mezcla <p2> y una segunda solución acuosa de electrolitos <r2> que contiene una sal de metal multivalente (d) para coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico formando así un material coagulado, y,
- [4] una etapa para secar el material coagulado.

4. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que contiene un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico del cuarto aspecto de la invención que comprende:

- [1] una etapa para formar una dispersión acuosa (b1) generando compuesto de ácido silícico a partir de una solución acuosa de un silicato (b),

[2] una etapa para mezclar un látex de caucho basado en dieno (a) y la dispersión acuosa (b1) para formar una mezcla <q>,

[3] una etapa para mezclar la mezcla <q> y una solución acuosa de electrolitos <r> que contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno y también una sal de metal multivalente (d) para coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico formando así un material coagulado, y,

[4] una etapa para secar el material coagulado.

5. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno según uno cualquiera de los puntos 1 a 4 anteriores en el que la sal de metal multivalente (d) mencionada anteriormente es al menos una seleccionada del grupo que consiste en cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de zinc, nitrato de aluminio, sulfato de magnesio, sulfato de zinc y sulfato de aluminio.

6. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno según uno cualquiera de los puntos 1 a 5 anteriores en el que el caucho basado en dieno mencionado anteriormente contenido en el látex de caucho basado en dieno (a) mencionado anteriormente es un caucho que tiene un grupo polar que contiene heteroátomos.

De tal manera, para el fin de coagular conjuntamente un caucho y un compuesto de ácido silícico que incluye sílice y similares, a una mezcla <p> o <p1> de un látex de caucho basado en dieno (a) y una solución acuosa de un silicato (b), o una mezcla <q> de un látex de caucho basado en dieno (a) y una dispersión acuosa (b1) se le debe mezclar una sustancia catiónica particular (c) y una sal de metal multivalente (d) simultáneamente, o una sustancia catiónica particular (c) seguido por una sal de metal multivalente (d) secuencialmente.

7. Complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno de la invención caracterizado porque se fabrica mediante un método según uno cualquiera de los puntos 1 a 6 anteriores.

8. Composición de caucho que comprende un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno según el punto 7 anterior.

9. Composición de caucho según el punto 8 anterior que comprende un negro de carbón y/o una sílice.

Según un método de la invención, puede fabricarse un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno en el que se ha dispersado uniformemente un compuesto de ácido silícico tal como una sílice en el caucho basado en dieno, y también puede obtenerse una composición de caucho que contiene este complejo y que tiene una excelente elaborabilidad. Además, esta composición de caucho puede mejorarse para dar una composición de caucho que tiene una elaborabilidad más satisfactoria incorporando un agente de acoplamiento de silano y similares. Además, puede convertirse en un caucho vulcanizado que tiene una baja resistencia al rodamiento, está suficientemente reforzado, tiene una excelente resistencia a la abrasión en combinación con una excelente resistencia a la tensión o similares y por tanto es especialmente adecuado para un neumático.

Descripción detallada de la invención

La invención se detalla adicionalmente a continuación.

El “caucho basado en dieno” descrito anteriormente contenido en el látex de caucho basado en dieno no está particularmente limitado siempre que tenga una unidad de monómero basada en dieno conjugada como unidad de monómero que constituye el caucho. Y el caucho basado en dieno puede ser, por ejemplo, caucho natural, caucho de butadieno, caucho de isopreno, caucho copolimérico de estireno-butadieno, caucho copolimérico de butadieno-isopreno, caucho copolimérico de butadieno-estireno-isopreno, caucho copolimérico de acrilonitrilo-butadieno, caucho copolimérico de acrilonitrilo-estireno-butadieno, caucho de cloropreno y similares. Entre los enumerados anteriormente, se prefiere uno que tiene una unidad de monómero basado en dieno conjugado (A) y una unidad de monómero de vinilo aromático (B) opcionalmente con una unidad de monómero de nitrilo insaturado olefínico (C), y se prefieren caucho copolimérico de estireno-butadieno, caucho copolimérico de butadieno-estireno-isopreno y caucho copolimérico de acrilonitrilo-estireno-butadieno. Cualquiera de estos cauchos puede usarse solo o en combinación de dos o más.

Un monómero basado en dieno conjugado que forma la unidad de monómero basado en dieno conjugado (A) puede ser, por ejemplo, 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, isopreno y similares. Entre los enumerados anteriormente, se prefieren 1,3-butadieno, isopreno y similares, se prefiere más 1,3-butadieno. Cualquiera de estos monómeros basados en dieno conjugados puede usarse solo o en combinación de dos o más.

Un monómero de vinilo aromático que forma la unidad de monómero de vinilo aromático (B) es preferiblemente un compuesto de vinilo aromático que no tiene grupos polares, tal como estireno, a-metilestireno, 2-metilestireno, 3-

metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-diisopropilestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-terc-butilestireno, 5-terc-butil-2-metilestireno, monocloroestireno, dicloroestireno, monofluoroestireno y similares. Entre los enumerados anteriormente, se prefiere el estireno. Cualquiera de estos monómeros de vinilo aromático puede usarse solo o en combinación de dos o más.

El contenido en cada unidad de monómero que constituye un caucho basado en dieno puede variar dependiendo de las características requeridas. En el caso en que el caucho basado en dieno está constituido por las unidades de monómero (A) y (B) mencionadas anteriormente, una combinación de (A)/(B) de cada contenido es normalmente del 40 al 100% en masa/del 60 al 0% en masa, preferiblemente del 50 al 90% en masa/del 50 al 10% en masa, más preferiblemente del 60 al 85% en masa/del 40 al 15% en masa.

Un monómero de nitrilo insaturado olefínico que forma la unidad de monómero de nitrilo insaturado olefínico (C) puede ser, por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo, cianuro de vinilideno y similares, y cualquiera de estos monómeros que contienen grupo nitrilo puede usarse solo o en combinación de dos o más.

En el caso en que el caucho basado en dieno está constituido por las unidades de monómero (A), (B) y (C) mencionadas anteriormente, una combinación de (A)/(B)/(C) de cada contenido es normalmente del 20 al 81% en masa/del 10 al 50% en masa/del 9 al 30% en masa, preferiblemente del 30 al 71% en masa/del 20 al 50% en masa/del 9 al 20% en masa, más preferiblemente del 40 al 71% en masa/del 20 al 40% en masa/del 9 al 20% en masa.

El "látex de caucho basado en dieno" descrito anteriormente significa un látex cuya partícula de caucho basado en dieno está dispersada en un medio acuoso. El látex puede ser, por ejemplo, un látex de caucho natural, una emulsión obtenida mediante nueva emulsión de un caucho sintético basado en dieno, una emulsión de caucho sintético basado en dieno polimerizado en un medio acuoso, una dispersión de caucho sintético basado en dieno y similares. Cualquiera de estos puede usarse solo o en combinación de dos o más independientemente del tipo del caucho basado en dieno o el tipo de la dispersión acuosa.

Un silicato disuelto en la "solución acuosa de un silicato (b)" descrita anteriormente es una sal alcalina de ácido silícico tal como silicato de sodio y silicato de potasio que se denominan generalmente cristal de agua, y la razón entre silicio y un elemento alcalino no está particularmente limitada. La concentración de la solución acuosa de un silicato (b) tampoco está limitada, pero la concentración se selecciona apropiadamente en vista del tamaño de partícula y la condición de coagulación de partícula del compuesto de ácido silícico que va a formarse ya que el tamaño de partícula y la condición de agregación de partícula del compuesto ácido silícico anteriormente descrito depende de la concentración de la solución acuosa de un silicato.

La solución acuosa de un silicato (b) puede ser una sin cationes que se libera de cationes, por ejemplo, por medio de un contacto con una resina de intercambio iónico o similar. La solución acuosa sin cationes de un silicato conduce a una sílice que tiene un gran tamaño de partícula o similares. Añadiendo un ácido o un álcali a la solución acuosa sin cationes de un silicato, puede ajustarse el pH deseado. Los procedimientos de eliminación de cationes y ajuste del pH controlan la condición de coagulación de partícula y el tamaño de partícula del compuesto de ácido silícico que va a formarse.

La cantidad empleada de la solución acuosa de un silicato (b) según el primer, segundo y tercer aspecto de la invención o la dispersión acuosa (b1) según el cuarto aspecto de la invención que va a mezclarse con un látex de caucho basado en dieno (a), es generalmente de 10 a 150 partes en masa (abreviado a continuación en el presente documento como partes), preferiblemente de 20 a 100 partes cuando se representa como un compuesto de ácido silícico resultante que incluye sílice y similares que va a formarse o similares basándose en 100 partes del caucho basado en dieno contenido en el látex de caucho basado en dieno (a). La cantidad que supera las 150 partes conduce a una dificultad para dispersar uniformemente el compuesto de ácido silícico que incluye sílice y similares en el caucho basado en dieno, dando como resultado un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno problemáticamente duro. Por otra parte, la cantidad de menos de 10 partes puede conducir a un efecto de refuerzo insuficiente del producto de caucho obtenido.

Según el primer y tercer aspecto de la invención, cuando se mezclan el látex de caucho basado en dieno (a) y la solución acuosa de un silicato (b), se forma un compuesto de ácido silícico.

La dispersión acuosa (b1) según el cuarto aspecto de la invención es una dispersión acuosa que contiene un compuesto de ácido silícico generado ajustando el pH entre 3 y 12 de la solución acuosa de un silicato (b) con un ácido sulfúrico diluido y similares. Y entonces se mezcla la dispersión acuosa (b1) con el látex de caucho basado en dieno (a) y similares. En este caso el caucho basado en dieno y el compuesto de ácido silícico se dispersan uniformemente en la mezcla <q>.

La "solución acuosa de electrólito" descrita anteriormente no está particularmente limitada siempre que sea conductora de iones. La solución acuosa de electrólito <r> según el primer, segundo y cuarto aspecto de la invención contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno y una sal de metal multivalente (d), y al menos una parte de la sal de metal multivalente (d) está preferiblemente disuelta. La solución acuosa de electrólito <r1> según el tercer aspecto de la invención contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno y muestra una caracterización como una solución acuosa de electrólito por ion. Y en

la solución acuosa de electrolito <r2>, al menos una parte de una sal de metal multivalente (d) está preferiblemente disuelta.

La “sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno” descrita anteriormente no está particularmente limitada siempre que pueda inducir una coagulación de un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico que es una sustancia aniónica. La sustancia catiónica (c) puede ser, por ejemplo, una sustancia que tiene un grupo hidrocarburo de cadena larga que tiene una afinidad por un caucho y un grupo catiónico. Normalmente, pueden emplearse un polímero catiónico y un tensioactivo catiónico.

El “polímero catiónico” descrito anteriormente puede ser, por ejemplo, polímero basado en (met)acrilato obtenido mediante copolimerización de un éster (met)acrílico que tiene un grupo amino o una sal de amonio cuaternario y similares, copolímero de éster (met)acrílico - (met)acrilamida, una poliamidina y similares. Algunos de los cuales se emplean como un coagulante de polímero y tienen diversas propiedades catiónicas (propiedades iónicas). Cualquiera de estas sustancias puede emplearse sola o en combinación de dos o más.

El “tensioactivo catiónico” descrito anteriormente puede ser, por ejemplo, un acetato de alquilamina tal como acetato de amina de coco, acetato de estearilamina, y similares, un clorhidrato de alquilamina tal como clorhidrato de amina de coco, clorhidrato de estearilamina y similares, un óxido de alquilamina tal como óxido de laurildimetilamina o similares, un haluro de alquilamonio tal como cloruro de lauriltolilmetilamonio o similares, cloruro de esteariltolilmetilamonio, cloruro de cetiltolilmetilamonio, cloruro de diestearildimetilamonio, y similares, un haluro de alquilamonio tal como un cloruro de alquilbencildimetilamonio o similares, y una alquilbetaína tal como laurilbetaína y estearilbetaína. Cualquiera de estos tensioactivos puede emplearse solo o en combinación de dos o más.

La “sal de metal multivalente (d)” descrita anteriormente no está particularmente limitada y puede ser, por ejemplo, una sal de un ácido seleccionado del grupo de ácido clorhídrico, ácido nítrico y ácido sulfúrico con un metal multivalente tal como calcio, magnesio, zinc, aluminio y similares. Aquellos que pueden facilitarse como ejemplos son cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de zinc, nitrato de aluminio, sulfato de magnesio, sulfato de zinc, sulfato de aluminio y similares. Cualquiera de estas sales puede emplearse sola o en combinación de dos o más.

La cantidad de la sustancia catiónica (c) anteriormente mencionada contenida en la solución acuosa de electrolito <r> según el primer, segundo y cuarto aspecto de la invención, es preferiblemente de 0,001 a 20 partes, más preferiblemente de 0,01 a 10 partes, lo más preferiblemente de 0,05 a 10 partes basándose en 100 partes del caucho basado en dieno contenido en el látex de caucho basado en dieno (a).

Y la cantidad de la sal de metal multivalente (d) anteriormente mencionada en la solución acuosa de electrolito <r> es preferiblemente de 0,01 a 10 partes, más preferiblemente de 0,05 a 5 partes, lo más preferiblemente de 0,1 a 1 partes basándose en 100 partes de agua.

La cantidad de la sustancia catiónica (c) anteriormente mencionada contenida en la primera solución acuosa de electrolito <r1> según el tercer aspecto de la invención es preferiblemente de 0,001 a 20 partes, más preferiblemente de 0,01 a 10 partes, lo más preferiblemente de 0,05 a 10 partes basándose en 100 partes del caucho basado en dieno contenido en el látex de caucho basado en dieno (a).

La cantidad de la sal de metal multivalente (d) anteriormente mencionada contenida en la segunda solución acuosa de electrolito <r2> según el tercer aspecto de la invención es preferiblemente de 0,01 a 10 partes, más preferiblemente de 0,05 a 5 partes, lo más preferiblemente de 0,1 a 1 partes basándose en 100 partes de agua.

Una sustancia catiónica (c) puede estar contenida en la segunda solución acuosa de electrolito <r2>. Esta sustancia catiónica (c) puede ser la misma que la contenida en la primera solución acuosa de electrolito <r1> o una diferente.

La solución acuosa de electrolito mencionada anteriormente según la presente invención puede contener una sal de metal monovalente además de la sustancia catiónica (c) anteriormente mencionada y al de metal multivalente (d).

La solución acuosa de electrolito <r> anteriormente mencionada según el primer, segundo y cuarto aspecto de la invención contiene la sustancia catiónica (c) y la sal de metal multivalente (d). Empleando esta solución acuosa de electrolito <r>, se coagulan conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico generado a partir de la mezcla <p>, <p1> o <p2> mientras se agregan.

Según el tercer aspecto de la invención, la primera solución acuosa de electrolito <r1> que contiene la sustancia catiónica (c) específica y la segunda solución acuosa de electrolito <r2> que contiene la sal de metal multivalente (d) se emplean en este orden. En este caso, tras agregar un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico o en agregación mediante la sustancia catiónica (c) contenida en la primera solución acuosa de electrolito <r1>, se coagulan conjuntamente mezclando la mezcla <p2> y la segunda solución acuosa de electrolito <r2> en el siguiente procedimiento.

Aunque un método para coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico que usa la solución acuosa de electrolitos mencionada anteriormente no está particularmente limitado, la coagulación

puede realizarse mediante un método similar a un método de coagulación habitual para recuperar un caucho sólido de un látex de caucho de polimerización por emulsión. Por ejemplo, se emplean (1) el método en el que una solución acuosa de electrolitos se pone en contacto con la mezcla <p> o <p1> del látex de caucho basado en dieno (a) y la solución acuosa de un silicato (b), o la mezcla <q> del látex de caucho basado en dieno (a) y la dispersión acuosa (b1) mediante el método tal como un eyector, (2) el método en el que la mezcla <p>, <p1> o <q> se vierte en agua o una solución acuosa de un electrolito <r3> tras el (1) anteriormente mencionado, y similares. La solución acuosa de un electrolito <r3> puede contener una sustancia catiónica (c) específica, una sal de metal multivalente (d) y una sal de metal monovalente. Aunque la temperatura y el pH al que se realiza una coagulación conjunta no están particularmente limitadas, puede garantizarse una reducción de cualquier sal inorgánica que permanezca en un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno resultante controlando la temperatura a 100°C o superior y el pH dentro del intervalo de desde 2 hasta 14 normalmente, más preferiblemente de 3 a 12.

En el caso en el que se emplea sola una solución acuosa de electrolito que contiene la sal de metal multivalente (d) o se emplea una solución acuosa de electrolito que contiene la sal de metal multivalente (d) sin la sustancia catiónica (c) específica, un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico generado a partir del silicato se forman en coagulaciones diferenciadas en vez de integradas, lo que conduce a una dificultad para obtener un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que contiene el compuesto de ácido silícico que está dispersándose uniformemente en el caucho basado en dieno. Permitiendo que la sal de metal multivalente (d) coexista con la sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno según la invención, puede obtenerse un complejo que contiene el compuesto de ácido silícico dispersado uniformemente en el caucho basado en dieno y que puede ejercer un efecto de refuerzo suficiente.

Tras coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico, el material coagulado se lava con agua para eliminar emulsionantes, electrolitos y similares. Luego, el material coagulado libera de agua, por ejemplo, por medio de un soplador de aire caliente. El método de secado del material coagulado no está particularmente limitado. Finalmente, puede obtenerse un complejo que contiene un compuesto de ácido silícico que está dispersándose uniformemente en un caucho basado en dieno.

El tamaño de partícula de un compuesto de ácido silícico que incluye sílice y similares generado en el presente documento es preferiblemente de 200 nm o inferior, particularmente de 150 nm o inferior. Un tamaño de partícula que supera los 200 nm no es preferible ya que no se obtiene suficientemente el efecto de refuerzo de un compuesto de ácido silícico. La partícula de un compuesto de ácido silícico también puede ser porosa. Un compuesto de ácido silícico como una partícula cuyo tamaño es de 200 nm o inferior puede dispersarse individualmente en un caucho basado en dieno tras la coagulación conjunta, o puede dispersarse el compuesto en forma de una estructura de orden superior resultante de la agregación de partículas.

Como caucho basado en dieno contenido en el látex de caucho basado en dieno puede usarse un caucho que tiene un grupo polar que contiene heteroátomos. En este caso se prefiere en vista de la dispersabilidad de un compuesto de ácido silícico que incluye sílice y similares en el caucho basado en dieno y el efecto de refuerzo del producto de caucho resultante.

Un heteroátomo puede ser, por ejemplo, un átomo de un elemento del grupo 5B o 6B en los periodos de 2 a 4 de la tabla periódica, normalmente, átomos de nitrógeno, oxígeno, azufre, fósforo y similares. Entre los enumerados anteriormente, se prefieren átomos de nitrógeno y oxígeno y similares. Un grupo polar que tiene un heteroátomo de este tipo puede ser, por ejemplo, hidroxilo, alcoxisililo, epoxi, carboxilo, carbonilo, oxicarbonilo, sulfuro, disulfuro, sulfonilo, sulfinilo, tiocarbonilo, imino, amino, nitrilo, amonio, imida, amida, hidrazo, azo, diazo, grupos heterocíclicos que contienen oxígeno, grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno, grupos heterocíclicos que contienen azufre y similares.

Entre esos grupos polares, se prefieren hidroxilo, alcoxisililo, epoxi, carboxilo, sulfuro, sulfonilo, amino, grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno y similares. Los más preferidos son hidroxilo, alcoxisililo, carboxilo, amino, grupos heterocíclicos que contienen nitrógeno, y similares, siendo los particularmente preferidos grupos hidroxilo y amino.

Un caucho basado en dieno que tiene un grupo polar que contiene heteroátomos puede fabricarse usando un monómero de vinilo que tiene un grupo polar. Un monómero de este tipo no está particularmente limitado siempre que tenga al menos un grupo polar en su molécula. Normalmente, puede facilitarse como ejemplo un monómero de vinilo que tiene un grupo polar tal como grupos carboxilo, alcoxisililo, amino, hidroxilo y nitrilo. Entre los enumerados anteriormente, se prefieren los monómeros de vinilo que tienen grupos carboxilo, alcoxisililo, amino, y similares. Cualquiera de tales monómeros de vinilo que contienen grupo polar puede emplearse solo o en combinación de dos o más.

Un monómero de vinilo que contiene grupo hidroxilo puede ser un monómero que tiene al menos un grupo hidroxilo primario, secundario o terciario. Un monómero de este tipo puede ser, por ejemplo, un monómero basado en ácido carboxílico insaturado, un monómero basado en vinil éter y un monómero basado en vinilcetona, teniendo cada uno un grupo hidroxilo o similar. Entre los enumerados anteriormente, se prefiere un monómero basado en ácido carboxílico insaturado que tiene un grupo hidroxilo. El monómero basado en ácido carboxílico insaturado que tiene un grupo hidroxilo puede ser, por ejemplo, un ácido insaturado tal como ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido

ES 2 266 079 T3

fumárico y ácido maléico así como derivados de estos ácidos insaturados, tales como ésteres, amidas o anhídridos. Entre los enumerados anteriormente, se prefiere un compuesto de éster de ácido acrílico, ácido metacrílico y similares.

A continuación se enumeran ejemplos típicos de un monómero de vinilo que tiene un grupo hidroxilo.

(1) (met)acrilatos de hidroxialquilo; (met)acrilato de 2-hidroxietilo, (met)acrilato de 2-hidroxipropilo, (met)acrilato de 3-hidroxipropilo, (met)acrilato de 2-hidroxibutilo, (met)acrilato de 3-hidroxibutilo, (met)acrilato de 4-hidroxibutilo y similares,

(2) mono(met)acrilatos de un polialquilenglicol (por ejemplo, de 2 a 23 unidades de alquilenglicol) tal como polietilenglicol y polipropilenglicol,

(3) amidas insaturadas que contienen grupo hidroxilo; N-hidroximetil(met)acrilamida, N-(2-hidroxietil)(met)acrilamida, N,N-bis(2-hidroxietil)(met)acrilamida y similares,

(4) compuestos de vinilo aromático que contiene grupo hidroxilo; o-hidroxiestireno, m-hidroxiestireno, p-hidroxiestireno, o-hidroxí- α -metilestireno, m-hidroxí- α -metilestireno, p-hidroxí- α -metilestireno, alcohol p-vinilbencílico y similares; y,

(5) alcohol (met)alílico o similares.

Entre los enumerados anteriormente, se prefieren (met)acrilatos de hidroxialquilo y compuestos de vinilo aromático que contiene grupo hidroxilo. Cualquiera de estos monómeros que contienen grupo hidroxilo puede emplearse solo o en combinación de dos o más.

Un monómero que contiene grupo nitrilo puede ser, por ejemplo, cianuro de vinilideno y similares. Cualquiera de estos monómeros que contienen grupo nitrilo puede emplearse solo o en combinación de dos o más.

Un monómero que contiene grupo amino puede ser un monómero que tiene un grupo amino primario, secundario o terciario en su molécula. Entre tales monómeros, se prefieren (met)acrilato de dialquilaminoalquilo y un monómero que tiene un grupo amino terciario tal como un compuesto de vinilo aromático que contiene grupo amino terciario o similares. Cualquiera de estos monómeros de vinilo que contiene grupo amino puede emplearse solo o en combinación de dos o más.

Un monómero de vinilo que contiene grupo amino primario puede ser, por ejemplo, acrilamida, metacrilamida, p-aminoestireno, (met)acrilato de aminometilo, (met)acrilato de aminoetilo, (met)acrilato de aminopropilo, (met)acrilato de aminobutilo, y similares.

Un monómero de vinilo que contiene grupo amino secundario puede ser, por ejemplo, los enumerados a continuación.

(1) Anilinoestirenos; anilinoestireno, β -fenil-p-anilinoestireno, β -ciano-p-anilinoestireno, β -ciano- β -metil-p-anilinoestireno, β -cloro-p-anilinoestireno, β -metil- β -metoxycarbonil-p-anilinoestireno, β -carboxi-p-anilinoestireno, β -metoxycarbonil-p-anilinoestireno, β -(2-hidroxietoxi)carbonil-p-anilinoestireno, β -formil-p-anilinoestireno, β -formil- β -metil-p-anilinoestireno, α -carboxi- β -carboxi- β -fenil-p-anilinoestireno, y similares;

(2) anilinoefenil butadienos y derivados de los mismos; 1-anilinoefenil-1,3-butadieno, 1-anilinoefenil-3-metil-1,3-butadieno, 1-anilinoefenil-3-cloro-1,3-butadieno, 3-anilinoefenil-2-metil-1,3-butadieno, 1-anilinoefenil-2-cloro-1,3-butadieno, 2-anilinoefenil-1,3-butadieno, 2-anilinoefenil-3-metil-1,3-butadieno y anilinoefenil-3-cloro-1,3-butadieno;

(3) (met)acrilamidas N-monosustituidas; N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-metilolacrilamida, N-(4-anilinoefenil)metacrilamida, y similares.

Un monómero de vinilo que contiene grupo amino terciario puede ser, por ejemplo, un acrilato de aminoalquilo N,N-disustituido, una aminoalquilacrilamida N,N-disustituida, un compuesto de vinilo aminoaromático N,N-disustituido, un compuesto de vinilo que contiene grupo piridina y similares.

Como aminoacrilatos N,N-disustituidos pueden usarse ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico tales como (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminobutilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminobutilo, (met)acrilato de N-metil-N-etilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dipropilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dibutilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dibutilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dibutilaminobutilo, (met)acrilato de N,N-dihexilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dioctilaminoetilo, acrilolmorfolina, y similares.

Entre los enumerados anteriormente, uno empleado preferiblemente es (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dipropilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dioctilaminoetilo, (met)acrilato de N-metil-N-etilaminoetilo y similares.

Como aminoalquilacrilamidas N,N-disustituidas pueden usarse compuestos de acrilamida o compuestos de metacrilamida tales como N,N-dimetilaminometil(met)acrilamida, N,N-dimetilaminoetil(met)acrilamida, N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida, N,N-dimetilaminobutil(met)acrilamida, N,N-dietilaminoetil(met)acrilamida, N,N-dietilaminopropil(met)acrilamida, N,N-dietilaminobutil(met)acrilamida, N-metil-N-etilaminoetil(met)acrilamida, N,N-dipropilaminoetil(met)acrilamida, N,N-dibutilaminoetil(met)acrilamida, N,N-dibutilaminopropil(met)acrilamida, N,N-dibutilaminobutil(met)acrilamida, N,N-dihexilaminoetil(met)acrilamida, N,N-dihexilaminopropil(met)acrilamida, N,N-dioctilaminopropil(met)acrilamida y similares.

Entre los enumerados anteriormente, uno empleado preferiblemente es N,N-dimetilaminopropil(met)acrilamida, N,N-dietilaminopropil(met)acrilamida, N,N-dioctilaminopropil(met)acrilamida y similares.

Como compuestos de vinilo aminoaromático N,N-disustituido pueden usarse N,N-dimetilaminoetilestireno, N,N-dietilaminoetilestireno, N,N-dipropilaminoetilestireno, N,N-dioctilaminoetilestireno y similares.

Un monómero de vinilo que contiene grupo amino también puede ser un monómero que tiene un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno. Un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno como constituyente de tal monómero puede ser, por ejemplo, pirrol, histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, puteridina, melamina, y similares. Un anillo heterocíclico que contiene nitrógeno puede tener dos o más especies de heteroátomos. Un compuesto de vinilo que tiene un grupo piridilo puede ser, por ejemplo, 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, y similares. Entre los enumerados anteriormente, uno empleado preferiblemente es 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y similares.

Un monómero que contiene grupo epoxi puede ser, por ejemplo, (met)acrilglicidil éter, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-oxiciclohexilo, y similares. Cualquiera de estos monómeros que contienen grupo epoxi puede emplearse solo o en combinación de dos o más.

Un monómero que contiene grupo carboxilo puede ser, por ejemplo, ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido tetracónico, ácido cinámico, y similares. Uno que también puede emplearse es un éster que tiene un grupo carboxilo libre tal como un monoéster de un ácido carboxílico multivalente no polimerizable tal como ácido ftálico, ácido succínico, ácido adípico, y similares con un compuesto insaturado que contiene grupo hidroxilo tal como alcohol (met)alílico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo, y similares. Entre los enumerados anteriormente, se prefiere un ácido carboxílico insaturado. Cualquiera de tales monómeros que contienen grupo carboxílico puede emplearse solo o en combinación de dos o más.

Un monómero que contiene grupo alcoxisililo puede ser, por ejemplo, (met)acriloximetiltrimetoxisilano, (met)acriloximetilmetildimetoxisilano, (met)acriloximetildimetilmetoxisilano, (met)acriloximetiltriethoxisilano, (met)acriloximetildietoxisilano, (met)acriloximetildimetiletoxisilano, (met)acriloximetiltripropoxisilano, (met)acriloximetildipropoxisilano, (met)acriloximetildimetilpropoxisilano, γ -(met)acriloxipropiltrimetoxisilano, γ -(met)acriloxipropilmetildimetoxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetilmetoxisilano, γ -(met)acriloxipropiltriethoxisilano, γ -(met)acriloxipropildietoxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetiletoxisilano, γ -(met)acriloxipropiltripropoxisilano, γ -(met)acriloxipropildipropoxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetilpropoxisilano, γ -(met)acriloxipropilmetildifenoxisilano, γ -(met)acriloxipropildimetilfenoxisilano y γ -(met)acriloxipropilmetildibenciloxisilano, γ -(met)acriloxipropildibenciloxisilano, y similares.

Tal monómero también puede ser un monómero de vinilo que contiene grupo alcoxisililo descrito en la publicación de patente japonesa abierta a consulta por el público número HEI-7-188356 tal como trimetoxivinilsilano, trietoxivinilsilano, 6-trimetoxisilil-1,2-hexeno, p-trimetoxisililestireno y similares. Cualquiera de estos monómeros que contienen grupo alcoxisililo puede emplearse solo o en combinación de dos o más.

El contenido en una unidad de monómero formada por el monómero que contiene grupo polar del caucho basado en dieno que tiene un grupo polar que contiene heteroátomo puede variar dependiendo de la polaridad del grupo polar, y se prefiere normalmente del 0,01 al 20% en masa basándose en el 100% en masa del total del caucho basado en dieno. El contenido inferior al 0,01% en masa conduce a una baja interacción con un compuesto inorgánico incluso si el monómero tiene una polaridad elevada, dando como resultado una dificultad para obtener un efecto suficiente. Por otra parte, el contenido que supera al 20% en masa conduce a una agregación temprana con un compuesto inorgánico, dando como resultado una dificultad en el tratamiento.

En el caso en el que se use un látex de caucho basado en dieno que contiene un caucho basado en dieno que tiene un contenido en unidad de monómero que contiene grupo polar dentro del intervalo especificado anteriormente, puede obtenerse una composición de caucho que tiene una resistencia a la abrasión, un perfil de generación de calor y una resistencia al derrapado en húmedo que están bien equilibradas.

Un método para polimerizar el caucho basado en dieno mencionado anteriormente no está particularmente limitado, y puede ser, por ejemplo, un método de polimerización por radicales, un método de polimerización aniónica y similares. Aunque el método de polimerización por radicales puede ser, por ejemplo, una polimerización en masa, una polimerización en suspensión, una polimerización en emulsión y similares, se prefiere una polimerización en emulsión que permite obtener una dispersión en emulsión estable al final de la polimerización ya que la presente invención emplea látex como caucho basado en dieno. Tal polimerización en emulsión puede realizarse por cualquier método

habitual, tal como un método en el que se emulsiona un cierto monómero en un medio acuoso en presencia de un emulsionante y se indica la polimerización usando un iniciador de radicales y luego se termina usando un inhibidor una vez lograda una conversión predeterminada, o similares.

5 Un emulsionante puede ser, por ejemplo, un tensioactivo aniónico, un tensioactivo no iónico, un tensioactivo catiónico, un tensioactivo anfótero y similares. También puede emplearse un tensioactivo basado en flúor. Cualquiera de tales tensioactivos puede emplearse solo o en combinación de dos o más. Normalmente se emplea un tensioactivo aniónico, tal como una sal de ácido graso de cadena larga que tiene 10 o más átomos de carbono o sal de ácido de colofonia o similares. Ejemplos típicos incluyen sales de potasio y de sodio de ácido cáprico, ácido láurico, ácido mirístico, ácido palmítico, ácido oleico, ácido esteárico y similares.

10 Un iniciador de radicales puede ser, por ejemplo, peróxidos orgánicos tales como peróxido de benzoilo, peróxido de lauroilo, hidroperóxido de terc-butilo, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de p-mentano, peróxido de di-terc-butilo, peróxido de dicumilo. Los que también pueden emplearse son compuestos de azo tales como azobisisobutironitrilo, peróxidos inorgánicos tales como persulfato de potasio así como catalizadores redox tales como cualquiera de esos peróxidos en combinación con sulfato ferroso o similares. Cualquiera de estos iniciadores de radicales puede usarse solo o en combinación de dos o más.

15 Con el fin de ajustar el peso molecular del caucho basado en dieno, puede emplearse un agente de transferencia de cadena. Un agente de transferencia de cadena de este tipo puede ser, por ejemplo, alquilmercaptanos tales como terc-dodecilmercaptano y n-dodecilmercaptano, tetracloruro de carbono, un tioglicol, diterpeno, terpinoleno y g-terpineno y similares.

20 En una polimerización de caucho basado en dieno, pueden añadirse diversos componentes tales como un monómero, un emulsionante, un iniciador de radicales, un agente de transferencia de cadena y similares en un reactor todos a la vez para comenzar la polimerización, o se añaden intermitente o continuamente a lo largo de un periodo de la reacción. La polimerización puede terminarse, una vez conseguida una conversión predeterminada, añadiendo un inhibidor. La polimerización puede realizarse en un reactor libre de oxígeno a una temperatura de entre 0 y 100°C, preferiblemente entre 0 y 80°C. En el curso de la reacción, las condiciones de funcionamiento tal como la temperatura, la agitación o similares pueden cambiarse de manera apropiada. La polimerización puede ser un procedimiento continuo o un procedimiento discontinuo.

25 Ya que una elevada conversión de la polimerización puede conducir a una gelación, la conversión de la polimerización es preferiblemente inferior al 80%. Y es preferible terminar la polimerización especialmente con una conversión del 30 al 70%. La polimerización puede terminarse, una vez conseguida una conversión predeterminada, añadiendo un inhibidor. Tal inhibidor puede ser, por ejemplo, un compuesto de amina tal como hidroxilamina, dietilhidroxilamina, y similares o un compuesto de quinona o similares tal como hidroquinona o similares. Tras terminar la polimerización, se libera el sistema de reacción de monómero sin reaccionar si es necesario por medio de destilación al vapor de agua y similares, obteniendo así un látex de caucho basado en dieno inventivo.

30 Puede usarse un látex de caucho basado en dieno (a) junto con un aceite de extensión para un caucho dispersado en el mismo. Tal aceite de extensión para un caucho no está particularmente limitado, y puede ser, por ejemplo, un aceite de proceso nafténico, parafínico o aromático. La cantidad de aceite de extensión para un caucho que va a dispersarse en el látex de caucho basado en dieno (a) es de 5 a 100 partes, especialmente de 10 a 60 partes basándose en 100 partes del caucho basado en dieno contenido en el látex de caucho basado en dieno (a).

35 La viscosidad de Mooney [ML₁₊₄ (100°C)] de un caucho basado en dieno contenido en el látex de caucho basado en dieno (a) es preferiblemente de 10 a 200, especialmente de 30 a 150. Una viscosidad de Mooney inferior a 10 conduce a una resistencia a la abrasión reducida de un caucho vulcanizado o similares. Por otra parte, una viscosidad que supera 200 da como resultado una mala elaborabilidad de la composición de caucho, lo que puede conducir a una dificultad en el amasado.

40 Un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno de la invención se fabrica mediante cualquiera de los métodos descritos anteriormente.

45 Tal complejo puede fabricarse usando una dispersión acuosa en la que se dispersa un caucho tal como látex y una solución acuosa de un silicato o una dispersión acuosa que contiene un compuesto de ácido silícico, y cualquiera de los métodos descritos anteriormente puede proporcionar un complejo en el que, por ejemplo, un silicato está uniformemente dispersado en un caucho basado en dieno.

50 La composición de caucho de la invención está compuesta por el complejo de compuesto inorgánico/caucho basado en dieno mencionado anteriormente.

55 Aunque diversos aditivos de formulación pueden emplearse normalmente en la composición de caucho, también puede incorporarse un caucho adicional distinto del caucho basado en dieno contenido en el látex de caucho basado en dieno (a) empleado para fabricar un complejo. Tal caucho adicional no está particularmente limitado, y puede ser, por ejemplo, un caucho copolimérico de estireno-butadieno, un caucho de butadieno, un caucho de isopreno, un caucho copolimérico de butadieno-isopreno, un caucho copolimérico de butadieno-estireno-isopreno, un caucho copolimérico de acrilonitrilo-butadieno, un caucho copolimérico de acrilonitrilo-estireno-butadieno, un caucho acrílico, un caucho

ES 2 266 079 T3

butílico, un caucho natural y un caucho de cloropreno, así como un caucho copolimerizado con un monómero que contiene grupo polar o similares. Cualquiera de los cauchos adicionales puede usarse solo o en combinación de dos o más.

- 5 La cantidad del caucho adicional que va a incorporarse es preferiblemente de 1 a 500 partes, más preferiblemente de 10 a 200 partes, lo más preferiblemente de 10 a 100 partes basándose en 100 partes del caucho basado en dieno contenido en el látex de caucho basado en dieno (a).

- 10 La composición de caucho puede contener un agente de vulcanización. Aunque el azufre es un agente de vulcanización representativo, también pueden emplearse otros materiales tales como compuestos que contienen azufre, peróxidos y similares. La cantidad del agente de vulcanización que va a añadirse es normalmente de 0,5 a 10 partes, especialmente de 1 a 6 partes, basándose en 100 partes del total de componentes de caucho.

- 15 La composición de caucho puede contener al menos uno de un negro de carbón y una sílice. Aunque tal negro de carbón puede clasificarse basándose en el método de fabricación como negro al túnel, negro al horno, negro de acetileno o negro de carbón térmico, puede emplearse cualquier clase. También se prefiere que un negro de carbón tenga un área superficial específica de adsorción de nitrógeno (valor BET) de 70 m²/g o superior y una permeación frente al ftalato de dibutilo (valor DBP) de 90 ml/100 g o superior.

- 20 Un valor BET inferior a 70 m²/g conduce a una dificultad para obtener una resistencia a la abrasión suficiente, mientras que un valor BET excesivamente superior conduce a una dificultad para reducir suficientemente el kilometraje de consumo cuando se usa como neumático. Cuando se tienen en cuenta tanto la resistencia a la abrasión como el kilometraje de consumo, un intervalo preferido del valor BET es de 90 a 180 m²/g. El valor BET mencionado en el presente documento es un valor determinado según la norma ASTM D3037-88. Por otra parte, un valor DBP inferior a 25 90 ml/100 g conduce a una dificultad para obtener una resistencia a la abrasión suficiente, mientras que un valor DBP excesivamente elevado puede conducir a una elongación a la ruptura reducida de la composición de caucho resultante. Cuando se tienen en consideración tanto la resistencia a la abrasión como el kilometraje de consumo, un intervalo preferido del valor DBP es de 100 a 180 ml/100 g. El valor DBP mencionado en el presente documento es un valor determinado según JIS K6221-1982 (método A).

- 30 Una sílice no está particularmente limitada y puede emplearse cualquiera de las empleadas habitualmente como agente de refuerzo para un caucho tal como una sílice seca, una sílice húmeda (ácido silícico hidratado) y similares, prefiriéndose una sílice húmeda. Cuando se tienen en cuenta tanto la resistencia a la abrasión como el kilometraje de consumo, se prefiere una sílice que tienen un valor BET dentro del intervalo de desde 100 hasta 300 m²/g. El valor 35 BET mencionado en el presente documento es un valor determinado según la norma ASTM D4820-93 tras secar a 300°C durante 1 hora.

- La invención puede emplear o bien un negro de carbón o bien una sílice, o puede emplear ambos. La cantidad de estos componentes que va a añadirse oscila preferiblemente desde 5 hasta 85 partes basándose en 100 partes del total 40 de componentes de caucho para el fin de una resistencia a la abrasión, resistencia al derrapado en húmedo, kilometraje de bajo consumo, y similares bien equilibrados.

- Una carga de refuerzo adicional puede ser, por ejemplo, hidróxido de aluminio, una arcilla, carbonato de calcio, carbonato de magnesio y similares. Cualquiera de las cargas de refuerzo adicionales puede usarse sola o en combina- 45 ción de dos o más.

- La composición de caucho de la invención puede contener un agente de acoplamiento de silano para el fin de mejorar adicionalmente la resistencia a la abrasión o la tanδ. Tal agente de acoplamiento de silano no está particularmente limitado, y puede ser, por ejemplo, viniltriclorosilano, viniltrietoxisilano, viniltris(β-metoxietoxi)silano, β-(3,4-epoxi- 50 ciclohexil)-etiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ-glicidoxipropilmetildietoxisilano, γ-metacriloxipropiltrimetoxisilano, N-(β-aminoetil)-γ-aminopropiltrimetoxisilano, N-(β-aminoetil)-γ-aminopropilmetildimetoxisilano, N-fenil-γ-aminopropiltrimetoxisilano, γ-cloropropiltrimetoxisilano, γ-mercaptopropiltrimetoxisilano, γ-amino- 55 propiltrimetoxisilano, tetrasulfuro de bis-(3-(trietoxisilil)propilo), disulfuro de bis-(3-(trietoxisilil)propilo), tetrasulfuro de γ-trimetoxisililpropildimetiltiocarbamilo, tetrasulfuro de γ-trimetoxisililpropilbenzotiazilo y similares. Cualquiera de los agentes de acoplamiento de silano puede usarse solo o en combinación de dos o más. La cantidad del agente de acoplamiento de silano que va a añadirse es preferiblemente de 1 a 20 partes, especialmente de 2 a 15 partes basándose en 100 partes de la cantidad total del compuesto de ácido silícico contenido en el complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno mencionado anteriormente y la sílice que va a incorporarse adicionalmente.

- 60 La composición de caucho también puede contener ácidos grasos. Los ácidos grasos pueden ser, por ejemplo, un ácido graso, un éster del mismo o similares. Se prefiere un ácido graso superior, normalmente se emplea un ácido monocarboxílico que tiene 10 o más (preferiblemente 12 o más, normalmente no más de 20) átomos de carbono, que puede ser saturado o insaturado, prefiriéndose un ácido graso saturado en vista de la resistencia al clima. Ejemplos de tales ácidos grasos son ácido palmítico, ácido esteárico, ácido oleico, ácido linoleico, ácido linolénico y similares. Un 65 compuesto de éster de un ácido graso es preferiblemente un éster derivado de un compuesto de alcohol de un ácido graso superior descrito anteriormente. El número de átomos de carbono poseídos por un compuesto de alcohol de este tipo no está particularmente limitado, y normalmente es de aproximadamente 1 a 10. También puede emplearse un éster de un ácido graso inferior (que tiene de 1 a aproximadamente 10 átomos de carbono) con un alcohol superior

(que tiene aproximadamente 10 o más y no más de aproximadamente 20 átomos de carbono). Cualquiera de los ácidos grasos puede usarse solo o en combinación de dos o más.

La composición de caucho puede contener un acelerador de la vulcanización o similar además de los aditivos descritos anteriormente. Tal acelerador de la vulcanización puede ser, por ejemplo, sustancias basadas en aldehído de amoniaco, basadas en guanidina, basadas en tiourea, basadas en tiazol, basadas en ácido ditiocarbámico y similares. Cualquiera de los aceleradores de vulcanización puede usarse solo o en combinación de dos o más. La cantidad que va a añadirse es preferiblemente de 0,5 a 15 partes, especialmente de 1 a 10 partes basándose en 100 partes del total de componentes de caucho. Además de la carga inorgánica añadida como agente de refuerzo, pueden añadirse muchas otras cargas inorgánicas en cantidades apropiadas. También pueden incorporarse aceites de extensión nafténicos, parafínicos o aromáticos para cauchos o similares. Además, también pueden añadirse óxido de zinc, adyuvantes de vulcanización, agentes anti-envejecimiento, adyuvantes de tratamiento y similares en cantidades apropiadas.

La composición de caucho de la invención y un producto de caucho preparado a partir de la composición de caucho pueden fabricarse mediante el siguiente método.

En primer lugar, un complejo, opcionalmente otros componentes de caucho, un agente de refuerzo tal como a negro de carbón y una sílice, un aceite de extensión para un caucho, y otros componentes auxiliares se amasan usando una amasadora tal como una mezcladora Banbury o similar a una temperatura de 70 a 180°C. Posteriormente, la mezcla amasada se enfría y combina con un agente de vulcanización tal como azufre o similar, y un promotor de la vulcanización o similares usando una mezcladora Banbury, un rodillo mezclador, y similares para moldearla en la forma deseada. Entonces se realiza una vulcanización a una temperatura de 140 a 180°C para obtener un caucho vulcanizado deseado, es decir, un producto de caucho.

Una composición de caucho que contiene un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno fabricado mediante un método de la invención tiene una elaborabilidad satisfactoria. Un caucho vulcanizado obtenido a partir de esta composición de caucho tiene una resistencia al derrapado en húmedo excelente, resistencia a la tensión, elasticidad de repulsión, resistencia a la abrasión, y similares. Esta composición de caucho puede emplearse satisfactoriamente para productos de caucho en diversas aplicaciones debido a sus excelentes propiedades. Por ejemplo, un uso puede ser una pared lateral y una superficie de rodadura de los neumáticos de un automóvil de tamaño grande o compacto, así como en productos industriales tales como cilindros de caucho, correas, tubos flexibles, tejidos recubiertos de caucho y similares, zapatos y productos de asistencia sanitaria, y un uso particularmente preferido es en un neumático de automóvil, especialmente una superficie de rodadura de los neumáticos.

Descripción de las realizaciones preferidas

La presente invención se describe adicionalmente en detalle en los siguientes ejemplos.

[1] Métodos para determinar contenidos unidos de los monómeros usados y parámetros físicos

Los parámetros físicos del caucho basado en dienos en los ejemplos de fabricación de referencia y la composición de caucho en los ejemplos y comparativas se determinaron tal como se describe a continuación.

(1) Contenido en estireno unido (% en masa); se usó una espectroscopia de adsorción en infrarrojos para obtener una curva de calibración, a partir de la cual se obtuvo el contenido unido.

(2) Contenidos unidos de monómero que contiene grupo nitrilo y monómero que contiene grupo amino (% en masa); se disolvió un caucho en tolueno y se volvió a precipitar de metanol, y se repitió este procedimiento dos veces para purificar el caucho, que entonces se secó a vacío, se sometió a un análisis elemental para obtener un contenido en nitrógeno, a partir de lo cual se obtuvo un contenido unido.

(3) Contenido unido de monómero que contiene grupo hidroxilo (% en masa); se disolvió un caucho y se volvió a precipitar de metanol, y este procedimiento se repitió dos veces para purificar el caucho, que entonces se secó a vacío y se analizó mediante ¹H-RMN a 270 MHz.

(4) Contenido unido de monómero que contiene grupo carboxilo (% en masa); se disolvió un caucho en tolueno y se volvió a precipitar de metanol, y este procedimiento se repitió dos veces para purificar el caucho, que entonces se secó a vacío, se disolvió en cloroformo, y luego se valoró hasta que se neutralizó.

(5) Contenido unido de acrilato de butilo (% en masa); se disolvió un caucho en tolueno y se volvió a precipitar de metanol, y este procedimiento se repitió dos veces para purificar el caucho, que entonces se secó a vacío y se analizó mediante ¹³C-RMN a 270 MHz.

(6) Contenido unido de monómero que contiene grupo alcoxisililo (% en masa); se disolvió un caucho en tolueno y se volvió a precipitar de metanol, y este procedimiento se repitió dos veces para purificar el caucho, que entonces se secó a vacío y se analizó mediante ¹H-RMN a 270 MHz.

ES 2 266 079 T3

(7) Viscosidad de Mooney [ML_{1+4} (100°C)]; se realizó una medición según JIS K 6300-1994 a 100°C con un calentamiento preliminar durante 1 minuto y un tiempo de medición de 4 minutos.

(8) Viscosidad de Mooney de la composición de caucho; los componentes mostrados en la tabla 5 se mezclan y amasan para formar una composición de caucho, y se examinó para determinar su viscosidad de Mooney mediante el método descrito en (7). Se convirtió un valor obtenido en su recíproco, que se indicó como un índice partiendo de una base del experimento comparativo que se considera como 100. Un índice superior reflejó una viscosidad menor y una mejor elaborabilidad.

(9) Resistencia a la tensión; se midió una resistencia a la tensión (MPa) según JIS K 6301-1995 usando la pieza de prueba número 3 a 25°C con una velocidad de tensión de 500 mm/minuto. Se indicó la resistencia como un índice partiendo de una base del experimento comparativo que se considera como 100. Un índice superior reflejó una resistencia a la tensión superior.

(10) Índice de resistencia al impacto; se determinó un índice de resistencia al impacto usando un tripsómetro DUNLOP a 50°C. Se indicó el índice de resistencia al impacto como un índice partiendo de una base del experimento comparativo que se considera como 100. Un índice superior reflejó una resistencia al impacto superior.

(11) $\tan\delta$; se determinó una $\tan\delta$ usando un analizador dinámico (RDA) fabricado por Rheometrics en los Estados Unidos con una deformación dinámica del 3%, una frecuencia de 10 Hz y una temperatura de 50°C. Se convirtió un valor obtenido en su recíproco, que se indicó como un índice partiendo de una base del experimento comparativo considerado como 100. Un índice superior reflejó una menor resistencia al rodamiento, que eran los mejores resultados.

(12) Índice de abrasión; se calculó un nivel de abrasión a una velocidad de deslizamiento del 60% usando un abrasímetro de tipo Lambourn. La medición se realizó a 50°C. Se indicó el recíproco de un nivel de abrasión como un índice partiendo de una base del experimento comparativo que se considera como 100. Un índice superior reflejó una mejor resistencia a la abrasión.

[2] *Fabricación de caucho basado en dienos*

Ejemplo de fabricación de referencia 1

Se cargaron 200 partes de agua, 4,5 partes de jabón de ácido de colofonia, 72 partes de butadieno, 28 partes de estireno y 0,3 partes de t-dodecilmercaptano en un recipiente de polimerización purgado con nitrógeno. Posteriormente, se ajustó la temperatura del recipiente de polimerización a 5°C, y se añadieron 0,1 partes de hidroperóxido de p-mentano como iniciador de radicales, 0,07 partes de etilendiaminatetraacetato de sodio, 0,05 partes de sulfato ferroso heptahidratado y 0,15 partes de formaldehídosufoxilato de sodio para iniciar la polimerización, y una vez que la conversión de la polimerización alcanzó el 60%, se añadió dietilhidroxilamina para terminar la polimerización. Posteriormente, se recuperó cualquier monómero sin reaccionar mediante separación al vapor de agua para obtener un látex de caucho basado en dieno (a) cuyo contenido en sólidos era del 21%.

Posteriormente, se coaguló el látex de caucho basado en dieno (a) mediante ácido sulfúrico y cloruro de sodio para obtener gránulos, que se secaron mediante un soplador de aire caliente para obtener un caucho basado en dieno A. La viscosidad de Mooney y el contenido en estireno unido de este caucho basado en dieno A se muestran en la tabla 1.

Ejemplos de fabricación de referencia 2 a 5

De manera similar al ejemplo de fabricación de referencia 1, excepto porque se usaron los monómeros en las cantidades mostradas en la tabla 1, se fabricaron cauchos basados en dienos B a E. El contenido en monómero unido y la viscosidad de Mooney de cada uno de los cauchos basados en dienos B a E que se determinaron tal como se describió anteriormente también se muestran en la tabla 1.

TABLA 1

Caucho basado en dieno		A	B	C	D	E
Formulación (partes en masa)	Butadieno	72	76	71,5	71	71
	Estireno	28	16	28	28	28
	Acrilonitrilo		8			
	Metacrilato de 2-hidroxietilo			0,5		
	Metacrilato de dietilaminoetilo				1	
	Ácido itacónico					1
Contenido unido (%)	Estireno	23,5	13	23,5	23,5	23,5
	Acrilonitrilo		10			
	Metacrilato de 2-hidroxietilo			0,3		
	Metacrilato de dietilaminoetilo				0,7	
	Ácido itacónico					0,6
Viscosidad de Mooney		50	48	47	51	48

Ejemplo de fabricación de referencia 6

Se cargaron 200 partes de agua, 4,5 partes de jabón de ácido de colofonia, 58 partes de butadieno, 42 partes de estireno y 0,2 partes de t-dodecilmercaptano en un recipiente de polimerización purgado con nitrógeno. Posteriormente, se ajustó la temperatura del recipiente de polimerización a 5°C, y se añadieron 0,03 partes de hidroperóxido de p-mentane como iniciador de radicales, 0,02 partes de etilendiaminatetraacetato de sodio, 0,01 partes de sulfato ferroso heptahidratado y 0,03 partes de formaldehídosulfoxilato de sodio para iniciar la polimerización, y, una vez que la conversión de la polimerización alcanzó el 60%, se añadió dietilhidroxilamina para terminar la polimerización. Posteriormente, se recuperó cualquier monómero sin reaccionar mediante separación al vapor de agua para obtener un látex de caucho basado en dieno (f) cuyo contenido en sólidos era del 22%.

Posteriormente, basándose en 100 partes del sólido del látex de caucho basado en dieno (f), se añadieron 37,5 partes de un aceite aromático contenido en una emulsión, y se coaguló la mezcla añadiendo cloruro de sodio y ácido sulfúrico adicional para obtener gránulos, que se secaron mediante un soplador de aire caliente para obtener un caucho basado en dieno F que estaba extendido por el aceite aromático mostrado en la tabla 2. Este caucho basado en dieno F extendido por aceite tenía el contenido en estireno unido y la viscosidad de Mooney que se muestran en la tabla 2.

Ejemplos de fabricación de referencia 7 a 15

De manera similar al ejemplo de fabricación de referencia 6, excepto porque se usaron los monómeros en las cantidades mostradas en la tabla 2, se fabricaron cauchos basados en dienos G a O extendidos por aceite. El contenido en monómero unido y la viscosidad de Mooney de cada uno de los cauchos basados en dienos G a O que se determinaron tal como se describió anteriormente también se muestran en la tabla 2.

(Tabla pasa a página siguiente)

TABLA 2

5	Caucho basado en dieno extendido por aceite		F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
	Formulación (partes en masa)	Butadieno	58	66	57,5	57	57	57	57	51	56	57,5
		Estireno	42	26	42	42	42	42	42	42	42	42
10		Acrilonitrilo		8								
		Metacrilato de 2-hidroxietilo			0,5							
15		Metacrilato de dietilaminoetilo				1						
		4-vinilpiridina					1					
		Ácido metacrílico						1				
20		Ácido itacónico							1			
		Acrilato de butilo								7		
		Metacrilamida									2	
25		Metacrilato de γ -metacriloxipropilo										0,5
	Contenido unido	Estireno	35	20	35	35	35	35	35	35	35	35
30		Acrilonitrilo		10								
		Metacrilato de 2-hidroxietilo			0,3							
35		Metacrilato de dietilaminoetilo				0,7						
		4-vinilpiridina					0,6					
		Ácido metacrílico						0,8				
40		Ácido itacónico							0,6			
		Acrilato de butilo								4		
		Metacrilamida									0,9	
45		Metacrilato de γ -metacriloxipropilo										0,4
	Aceite de extensión (partes en masa)		37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5	37,5
50	Viscosidad de Mooney		50	52	48	51	52	49	48	53	51	52

Ejemplos de fabricación de referencia 16 a 20

Se cargaron 200 partes de agua, 4,5 partes de jabón de ácido de colofonia, butadieno y otros monómeros en las cantidades indicadas en la tabla 3 (representado en partes en masa basándose en la cantidad total de los monómeros que alcanza 100 partes en masa) junto con 0,7 partes de t-dodecilmercaptano en un recipiente de polimerización purgado con nitrógeno. Posteriormente, se ajustó la temperatura del recipiente de polimerización a 5°C, y se añadieron 0,1 partes de hidroperóxido de p-mentano como iniciador de radicales, 0,07 partes de etilendiaminatetraacetato de sodio, 0,05 partes de sulfato ferroso heptahidratado y 0,15 partes de formaldehídosulfoxilato de sodio para iniciar la polimerización, y, una vez que la conversión de la polimerización alcanzó el 60%, se añadió dietilhidroxilamina para terminar la polimerización. Posteriormente, se recuperó cualquier monómero mediante separación al vapor de agua para obtener cada látex de caucho basado en dieno cuyo contenido en sólidos era del 21%.

Posteriormente, se coaguló cada látex de caucho basado en dieno con ácido sulfúrico y cloruro de sodio para obtener gránulos, que se secaron mediante un soplador de aire caliente para obtener cada uno de los cauchos basados en dienos P a T. El contenido en monómero unido y la viscosidad de Mooney de cada uno de los cauchos basados en dienos P a T que se determinó tal como se describió anteriormente también se muestran en la tabla 3.

TABLA 3

Caucho basado en dieno		P	Q	R	S	T
Formulación (partes masa)	Butadieno	100	92	99,5	99	99
	Acrilonitrilo		8			
	Metacrilato de 2-hidroxietilo			0,5		
	Metacrilato de dietilaminoetilo				1	
	Ácido metacrílico					1
Contenido unido (%)	Acrilonitrilo		10			
	Metacrilato de 2-hidroxietilo			0,3		
	Metacrilato de dietilaminoetilo				0,6	
	Ácido metacrílico					0.7
Viscosidad de Mooney		48	49	50	48	52

[3] *Fabricación de complejos de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno*

Ejemplo 1

Se diluyó silicato de sodio de JIS número 3 con agua destilada para formar una solución acuosa de un silicato que contenía el 5% en masa, como SiO_2 , de un compuesto de ácido silícico, y se combinaron 800 g de esta solución acuosa con 476 g del látex de caucho basado en dieno (a). Posteriormente, se añadió la mezcla a 8.300 g de una solución acuosa de electrolitos a 40°C que contenía el 0,5% en masa de cloruro de calcio y el 0,1% en masa de un jabón de catión (KAO Corp., nombre comercial; "QUARTAMIN 24P"). En esta etapa, se añadió ácido sulfúrico para mantener la mezcla a pH 5, y se coaguló conjuntamente el caucho con el compuesto de ácido silícico para formar gránulos. Entonces se recuperaron estos gránulos mediante filtración, se lavaron dos veces con agua, se secaron usando un soplador de aire caliente para obtener un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno (A). La composición de este complejo se representa por la formulación [I] mostrada en la tabla 4.

Ejemplos 2 a 5

De manera similar al ejemplo 1, excepto porque se usó cada látex de caucho basado en dieno obtenido en los ejemplos de fabricación de referencia 2 a 5 en lugar del látex de caucho basado en dieno (a), se fabricaron complejos de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno (B) a (E). La composición de cada complejo se representa por la formulación [I] mostrada en la tabla 4.

Ejemplo 6

Se combinaron 455 g del látex de caucho basado en dieno (f) con una emulsión que contenía 37,5 g de un aceite aromático y luego se mezclaron. Se combinó esta mezcla con 1.200 g de una solución acuosa de un silicato que contenía el 5% en masa, como SiO_2 , de un ácido silícico preparado diluyendo silicato de sodio JIS número 3 con agua destilada. Entonces se coaguló esta mezcla, se lavó con agua y se secó de manera similar al ejemplo 1 para obtener un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno (F-1).

Ejemplo 7

De manera similar al ejemplo 6, excepto porque se usó el 0,05% en masa de un polímero coagulante (Dai-ichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd., nombre comercial; "HISET C-200") como sustancia catiónica en lugar del jabón de catión empleado en el ejemplo 6, se obtuvo un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno (F-2).

Ejemplo 8

Se diluyó silicato de sodio JIS número 3 con agua destilada para formar una solución acuosa de un silicato que contenía el 5% en masa, como SiO_2 , de un compuesto de ácido silícico, y se hicieron pasar 1.200 g de esta solución acuosa a través de una columna empaquetada con una resina de intercambio catiónico sumamente ácida (MUROMA-CHI KAGAKU KOGYO CO., LTD., nombre comercial; "DOWEX HCRW2-H"). Luego se combinó con una mezcla de una emulsión que contenía 37,5 g de un aceite aromático y 455 g del látex de caucho basado en dieno (f) para

ES 2 266 079 T3

obtener una mezcla del látex de caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico. Se coaguló esta mezcla, se lavó con agua y se secó de manera similar al ejemplo 6 para obtener un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno (F-3).

5 Ejemplo 9

Se diluyó silicato de sodio JIS número 3 con agua destilada para formar una solución acuosa de un silicato que contenía el 5% en masa, como SiO_2 , de un compuesto de ácido silícico, y se liberaron 1.200 g de esta solución acuosa de cationes de manera similar al ejemplo 8 y luego se ajustó a pH 9 con una solución acuosa de hidróxido de sodio. Entonces se calentó la mezcla a 90°C durante 2 horas para obtener una dispersión acuosa que contenía una partícula del compuesto de ácido silícico. Posteriormente, se combinó esta dispersión con una mezcla de una emulsión que contenía 37,5 g de un aceite aromático y 455 g del látex de caucho basado en dieno (f) y se mezclaron. Se coaguló esta mezcla, se lavó con agua y se secó de manera similar al ejemplo 6 para obtener un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno (F-4).

La composición de cada uno de los complejos F-1 a F-4 en los ejemplos 6 a 9 se representa por la formulación [II] mostrada en la tabla 4.

Ejemplos 10 a 18

De manera similar al ejemplo 7, excepto porque se usó cada uno de los látex de caucho basados en dieno obtenidos en los ejemplos de fabricación de referencia 7 a 15 en lugar del látex de caucho basado en dieno (f), se obtuvieron cada uno de los complejos de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno (G) a (O). La composición de cada uno de estos complejos se representa por la formulación [II] mostrada en la tabla 4.

Ejemplos 19 a 23

De manera similar al ejemplo 1, excepto porque se usaron 580 g de una solución acuosa de un silicato que contenía el 5% en masa, como SiO_2 , de un compuesto de ácido silícico preparado diluyendo silicato de sodio JIS número 3 con agua destilada y 333 g de cada uno de los látex de caucho basados en dieno obtenidos en los ejemplos de fabricación de referencia 16 a 20, se obtuvieron cada uno de los complejos de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno (P) a (T). La composición de cada uno de estos complejos se representa por la formulación [III] mostrada en la tabla 4.

TABLA 4

Formulación de complejo	[I]	[II]	[III]
Caucho basado en dieno A a E no extendido por aceite	100		
Caucho basado en dieno F a O extendido por aceite		137,5	
Caucho basado en dieno P a T polimerizado por emulsión			70
Compuesto de ácido silícico	40	60	20

Unidad: partes en masa

[4] *Efecto de ciertas sustancias catiónicas en la fabricación de complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno*

Ejemplo 24

Se diluyó silicato de sodio JIS número 3 con agua destilada para formar una solución acuosa de un silicato que contenía el 5% en masa, como SiO_2 , de un compuesto de ácido silícico, y se combinaron 310 g de esta solución acuosa con 476 g del látex de caucho basado en dieno (a). Posteriormente, se añadió la mezcla a una solución acuosa de electrolitos a 40°C que contenía el 0,5% en masa de cloruro de calcio y el 0,1% en masa de un jabón de catión (KAO Corp., nombre comercial; "QUARTAMIN 24P"). En esta etapa, se añadió ácido sulfúrico para mantener la mezcla a pH 5, y se coaguló conjuntamente el caucho con el compuesto de ácido silícico para formar gránulos. Se sometió la masa total de estos gránulos a una precipitación sin experimentar ninguna precipitación de micropartículas del compuesto de ácido silícico por separado del caucho.

Tras recuperar los gránulos mediante filtración, seguido de lavado dos veces con agua, secado mediante un soplador de aire caliente, se calcinó el complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno resultante calentando a 640°C durante 8 horas en un horno eléctrico, lo que dio como resultado un 13,2% en masa de cenizas. A partir de

este contenido en cenizas, se calculó que la cantidad del compuesto de ácido silícico como SiO_2 basándose en 100 partes del caucho era de 15,2 partes, lo que reveló que se había incorporado el 98% del compuesto ácido silícico en el complejo con la coagulación conjunta con el caucho, lo que sugería que el complejo contenía casi todo el compuesto como carga.

Comparativa 1

Se diluyó silicato de sodio JIS número 3 con agua destilada para formar una solución acuosa de un silicato que contenía el 5% en masa, como SiO_2 , de un compuesto de ácido silícico, y se combinaron 310 g de esta solución acuosa con 476 g del látex de caucho basado en dieno (a). Posteriormente, se añadió la mezcla a una solución acuosa de un electrólito a 40°C que contenía el 0,5% en masa de cloruro de calcio. En esta etapa, se añadió ácido sulfúrico para mantener la mezcla a pH 5, y se coaguló el caucho para formar una suspensión de gránulos. Esta suspensión de gránulos, cuando se la dejó reposar, experimentó una separación en un precipitado de micropartículas compuestas por un compuesto de ácido silícico y gránulos en flotación que tenían una baja densidad relativa. Se recuperaron estos gránulos mediante filtración, se lavaron dos veces con agua y se secaron usando un soplador de aire caliente para obtener un complejo de compuesto inorgánico/basado en dieno.

Se calcinó este complejo calentando a 640°C durante 8 horas en un horno eléctrico, lo que dio como resultado un 3,5% en masa de cenizas. A partir de este contenido en cenizas, se calculó que la cantidad del compuesto de ácido silícico como SiO_2 basándose en 100 partes del caucho era de 3,6 partes, lo que reveló que se había incorporado el 23,2% del compuesto de ácido silícico en el complejo. Tales hallazgos se debieron al hecho de que la mayoría del caucho y del compuesto de ácido silícico se coagulan por separado debido a la diferencia en la velocidad de coagulación entre el caucho y el compuesto de ácido silícico, aunque una parte de los dos se coaguló conjuntamente. Tal coagulación por separado también se confirmaba por el aspecto tras la coagulación.

[5] *Preparación de composiciones de caucho y caucho vulcanizados y evaluación de los parámetros físicos*

Experimentos 1 a 23 y experimentos comparativos 1 a 3

Se amasaron los complejos de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno (A) a (T) y los cauchos basados en dieno A, F y P según las formulaciones mostradas en la tabla 5 usando Labo Plastomill (Toyo Seiki Co., Ltd.) para obtener las composiciones de caucho de los experimentos 1 a 23 y experimentos comparativos 1 a 3. Posteriormente, se vulcanizó cada composición de caucho mediante una prensa de vulcanización a 160°C durante 20 minutos para obtener un caucho vulcanizado. Se determinaron la viscosidad de Mooney de cada una de las composiciones de caucho de los experimentos 1 a 23 y experimentos comparativos 1 a 3, y los parámetros físicos de cada caucho vulcanizado resultante. Los resultados se muestran en las tablas 6 a 8.

TABLA 5

Formulación			Ejemplo			Ejemplo comparativo		
			1 a 5	6 a 18	19 a 23	1	2	3
Etapa de amasado	1ª etapa	Complejo	(A) a (E)	(F) a (O)	(P) a (T)			
			140	197,5	90			
		Caucho basado en dieno A				100		
		Caucho basado en dieno F extendido por aceite					137,5	
		Caucho basado en dieno P polimerizado por emulsión						70
		Caucho natural			30			30
		Negro de carbón	10	10	40	10	10	40
		Sílice				40	60	20

ES 2 266 079 T3

5 10	2ª etapa	Aceite aromático	10		10	10		10
		Agente de acoplamiento de silano	5	6	3	5	6	3
		Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
		Agente anti-envejecimiento	1	1	1	1	1	1
		Óxido de zinc	3	3	3	3	3	3
		Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		Acelerador de la vulcanización (i)	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
		Acelerador de la vulcanización (ii)	1	1	1	1	1	1

Unidad: partes en masa

TABLA 6

		Ejemplo					Comparativa
		1	2	3	4	5	1
	Complejo	(A)	(B)	(C)	(D)	(E)	
	Caucho basado en dieno						A
	Viscosidad de Mooney de la composición de caucho	105	110	103	107	100	100
	Índice de resistencia a la tensión	116	125	115	120	107	100
	Índice de resistencia al impacto	104	110	123	107	103	100
	Índice de tanδ al 3% (50°C)	107	114	119	110	109	100
	Índice de abrasión de Lambourn	113	132	135	128	130	100

Cada parámetro físico de los experimentos 1 a 5 es un índice partiendo de la base de que el parámetro del experimento comparativo 1 se considera como 100.

TABLA 7

	Ejemplo						
	6	7	8	9	10	11	12
Complejo	(F-1)	(F-2)	(F-3)	(F-4)	(G)	(H)	(I)
Viscosidad de Mooney de la composición de caucho	108	102	110	108	105	99	109
Índice de resistencia a la tensión	92	100	112	116	120	118	127
Índice de resistencia al impacto	104	106	110	114	105	113	107
Índice de tanδ al 3% (50°C)	104	104	110	112	109	120	110
Índice de abrasión de Lambourn	110	118	116	108	129	135	125

ES 2 266 079 T3

TABLA 7 (continuación)

5		Ejemplo						Comparativa
		13	14	15	16	17	18	2
	Complejo	(J)	(K)	(L)	(M)	(N)	(O)	
10	Caucho basado en dieno							F
	Viscosidad de Mooney de la composición de caucho	104	100	103	123	104	97	100
15	Índice de resistencia a la tensión	125	115	108	94	102	100	100
	Índice de resistencia al impacto	110	104	107	104	112	120	100
20	Índice de $\tan\delta$ al 3% (50°C)	113	102	105	100	115	121	100
	Índice de abrasión de Lambourn	130	132	128	115	118	138	100

25 Cada parámetro físico de los experimentos 6 a 18 es un índice partiendo de la base de que el parámetro del experimento comparativo 2 se considera como 100.

TABLA 8

30		Ejemplo					Comparativa
		19	20	21	22	23	3
35	Complejo	(P)	(Q)	(R)	(S)	(T)	
	Caucho basado en dieno						P
40	Viscosidad de Mooney de la composición de caucho	110	103	104	107	100	100
	Índice de resistencia a la tensión	125	140	132	128	120	100
45	Índice de resistencia al impacto	112	118	118	125	114	100
	Índice de $\tan\delta$ al 3% (50°C)	120	123	125	130	118	100
50	Índice de abrasión de Lambourn	117	135	127	130	132	100

50 Cada parámetro físico de los experimentos 19 a 23 es un índice partiendo de la base de que el parámetro del experimento comparativo 3 se considera como 100.

55 En las formulaciones [I], [II] y [III] mostradas en la tabla 5, se emplearon los siguientes aditivos.

Negro de carbón; MITSUBISHI CHEMICAL CORPORATION, nombre comercial: "DIABLACK N 220"

Sílice; NIPPON SILICA INDUSTRIAL Co., Ltd., nombre comercial: "Nipsil AQ"

60 Agente de acoplamiento de silano; DEGUSSA HULS, nombre comercial: "Si69"

Agente anti-envejecimiento; OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD., nombre comercial: "NO-CRAC 810NA"

65 Promotor de la vulcanización (i); OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD., nombre comercial: "NOCCELER CZ"

ES 2 266 079 T3

Promotor de la vulcanización (ii); OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD., nombre comercial: "NOCCELER D"

Según los resultados mostrados en las tablas 6 a 8, se reveló que cada una de las composiciones de caucho de los experimentos 1 a 23 dio como resultado una baja viscosidad de Mooney, una excelente elaborabilidad y parámetros físicos satisfactorios del caucho vulcanizado cuando se comparó con las composiciones de caucho de los ejemplos comparativos 1 a 3. Además, una baja temperatura a 50°C y una elevada elasticidad de repulsión sugieren que puede obtenerse un neumático que tenga una baja resistencia al rodamiento. Por otra parte, los experimentos comparativos 1 a 3, en cada uno de los cuales el caucho basado en dieno contenía una sílice o equivalente de manera similar a la técnica anterior, tenían una mala resistencia a la abrasión, lo que se reflejó especialmente mediante una baja resistencia de Lambourn a la abrasión.

El objeto de la presente invención es proporcionar un método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que puede permitir dispersar uniformemente un compuesto de ácido silícico que incluye sílice y similares y que permite ejercer suficientemente un efecto de refuerzo, así como un complejo fabricado mediante dicho método y una composición de caucho que contiene dicho complejo. Un látex que comprende un caucho basado en dieno tal como caucho copolimérico de estireno-butadieno, caucho copolimérico de butadieno-estireno-isopreno y similares se mezcla con una solución acuosa de un silicato en la que se disuelve una sal alcalina de ácido silícico tal como silicato de sodio, silicato de potasio y similares, y entonces se mezcla adicionalmente la mezcla resultante con una solución acuosa de electrolitos que contiene [1] una sustancia catiónica que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno que incluye un agente de coagulación de polímero catiónico tal como éster poli(met)acrílico o similares y tensioactivo catiónico tal como acetato de alquilamina o similares y [2] una sal de un ácido tal como ácido clorhídrico, ácido nítrico y similares con un metal multivalente tal como calcio, magnesio y similares, para formar un material coagulado conjuntamente, seguido de secado, obteniendo así un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno.

REIVINDICACIONES

5 1. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que contiene un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico que comprende:

- [1] una etapa para mezclar un látex de caucho basado en dieno (a) y una solución acuosa de un silicato (b) para formar una mezcla,
- 10 [2] una etapa para mezclar dicha mezcla y una solución acuosa de electrolitos que contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno y también una sal de metal multivalente (d) para coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico formando así un material coagulado, y,
- 15 [3] una etapa para secar dicho material coagulado.

2. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que contiene un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico que comprende:

- 20 [1] una etapa para mezclar un látex de caucho basado en dieno (a), una solución acuosa de silicato (b) y una solución acuosa de electrolitos que contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por dicho caucho basado en dieno y también una sal de metal multivalente (d) para coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico formando así un material coagulado, y,
- 25 [2] una etapa para secar dicho material coagulado.

3. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que contiene un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico que comprende:

- 30 [1] una etapa para mezclar un látex de caucho basado en dieno (a) y una solución acuosa de un silicato (b) para formar una primera mezcla,
- [2] una etapa para mezclar dicha primera mezcla y una primera solución acuosa de electrolitos que contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno pero que no contiene una sal de metal multivalente (d) para formar una segunda mezcla,
- 35 [3] una etapa para mezclar dicha segunda mezcla y una segunda solución acuosa de electrolitos que contiene una sal de metal multivalente (d) para coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico formando así un material coagulado, y,
- 40 [4] una etapa para secar dicho material coagulado.

4. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno que contiene un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico que comprende:

- 45 [1] una etapa para formar una dispersión acuosa generando compuesto de ácido silícico a partir de una solución acuosa de un silicato (b),
- [2] una etapa para mezclar un látex de caucho basado en dieno (a) y dicha dispersión acuosa para formar una mezcla,
- 50 [3] una etapa para mezclar dicha mezcla y una solución acuosa de electrolitos que contiene una sustancia catiónica (c) que tiene una afinidad por el caucho basado en dieno y también una sal de metal multivalente (d) para coagular conjuntamente un caucho basado en dieno y un compuesto de ácido silícico formando así un material coagulado, y,
- 55 [4] una etapa para secar dicho material coagulado.

5. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4 en el que dicha sal de metal multivalente (d) es al menos una seleccionada del grupo que consiste en cloruro de calcio, cloruro de magnesio, cloruro de zinc, cloruro de aluminio, nitrato de calcio, nitrato de magnesio, nitrato de zinc, nitrato de aluminio, sulfato de magnesio, sulfato de zinc y sulfato de aluminio.

6. Método para fabricar un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en el que dicho caucho basado en dieno contenido en dicho látex de caucho basado en dieno (a) es un caucho que tiene un grupo polar que contiene heteroátomos.

ES 2 266 079 T3

7. Complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno fabricado mediante un método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.

5 8. Composición de caucho que comprende un complejo de compuesto inorgánico/de caucho basado en dieno según la reivindicación 7.

9. Composición de caucho según la reivindicación 8 que comprende un negro de carbón y/o una sílice.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65