

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 992 901**

51 Int. Cl.:

<b>B60C 1/00</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/48</b>	(2006.01)
<b>C08L 21/00</b>	(2006.01)
<b>C08K 3/04</b>	(2006.01)
<b>C08L 7/00</b>	(2006.01)
<b>C09C 1/50</b>	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.03.2020 PCT/JP2020/013627**

87 Fecha y número de publicación internacional: **15.10.2020 WO20209082**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.03.2020 E 20788097 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.07.2024 EP 3954548**

54 Título: **Negro de humo, método para producir negro de humo y composición de caucho**

30 Prioridad:  
**12.04.2019 JP 2019076243**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**19.12.2024**

73 Titular/es:  
**TOKAI CARBON CO., LTD. (100.0%)  
2-3 Kita-Aoyama 1-chome Minato-ku  
Tokyo 107-8636, JP**

72 Inventor/es:  
**KURISU, KENGO;  
TAKAHASHI, TAKUYA y  
AKIYAMA, YUKI**

74 Agente/Representante:  
**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 992 901 T3

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

**DESCRIPCIÓN**

Negro de humo, método para producir negro de humo y composición de caucho

**Campo técnico**

5 La presente invención se refiere a un negro de humo, a un método para producir el negro de humo y a una composición de caucho.

**Antecedentes de la técnica**

10 Hay una variedad de tipos de negro de humo para el refuerzo del caucho dependiendo de las características, y estas características son factores clave para determinar diversas prestaciones de los cauchos. Por lo tanto, cuando se incorpora negro de humo a composiciones de caucho se selecciona un negro de humo que tenga propiedades que se adaptan a las aplicaciones de los miembros.

Por ejemplo, para miembros de caucho que requieren altas propiedades de refuerzo, tales como piezas de la banda de rodadura de neumáticos, se usa convencionalmente negro de humo duro que tiene un tamaño de partícula primaria pequeño, un área superficial específica grande y una estructura alta, tal como SAF (N110) e ISAF (N220).

15 Entre tales miembros de caucho para piezas de banda de rodadura de neumáticos, se ha sugerido como un miembro de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, en las que la estabilidad de la dirección y la resistencia a la abrasión son mejoradas para coches de alto rendimiento y coches de carreras, un negro de humo que tenga un área superficial específica CTAB y una absorción DBP 24M4 dentro de un intervalo específico, y en el que la absorción DBP 24M4 y la densidad de agregados del negro de humo están en una relación específica (véase la Bibliografía de patentes 1 (Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 2005-8877)).

20 **Lista de citas**

Bibliografía de patentes

Bibliografía de patentes 1: Patente Japonesa abierta a inspección pública No. 2005-8877.

**Sumario de la invención**

Problema técnico

25 En los últimos años, se desea considerablemente el desarrollo de neumáticos eficientes en cuanto al combustible bajo demanda de ahorro de energía, y se desea el desarrollo de una composición de caucho para neumáticos eficientes en cuanto al combustible en la que se supriman las propiedades de generación de calor. Sin embargo, ha habido un problema técnico en que es probable que las características de generación de calor aumenten en general, cuando en la pieza de banda de rodadura para neumáticos se usa un miembro de caucho que tiene mejores propiedades de refuerzo y resistencia a la abrasión como se ha descrito anteriormente.

30 Por otro lado, dado que los vehículos pesados, tales como autobuses y camiones, generalmente pesan mucho y tienen una larga distancia de desplazamiento, la carga sobre la pieza de banda de rodadura para neumáticos es pesada y, por lo tanto, se ha demandado un negro de humo que pueda mejorar aún más la resistencia a la abrasión cuando se incorpora en una composición de caucho para piezas de bandas de rodadura de neumáticos.

35 En tales circunstancias, los objetos de la presente invención son proporcionar un nuevo negro de humo que pueda ejercer una resistencia a la abrasión superior mientras que suprime la generación de calor cuando se incorpora en una composición de caucho, tal como una composición de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, proporcionar además un método para producir el negro de humo, y proporcionar una composición de caucho.

Solución al problema

40 Los presentes inventores han estudiado intensamente para resolver los problemas anteriores y, como resultado, han encontrado que los problemas técnicos anteriores pueden ser resueltos por un negro de humo en el que el número total de sitios activos representados por el producto de la anchura completa a la mitad del máximo de un pico de dispersión Raman aparece en un intervalo de 1340 a 1360  $\text{cm}^{-1}$  cuando la longitud de onda de excitación es 532 nm y el área superficial específica cuando se adsorbe gas nitrógeno cae dentro de un intervalo predeterminado, y cuando

45 la señal de resonancia magnética nuclear de un proceso de relajación espín-espín observado mediante un método de eco en estado sólido está representada por la suma de una primera señal y una segunda señal que tiene una constante de tiempo mayor que la de la primera señal, la cantidad de hidrógeno representada por la intensidad de la señal por unidad de masa en el tiempo 0 de la primera señal cae dentro de un intervalo predeterminado, completando de este modo la presente invención basándose en este hallazgo.

50 Es decir, la presente invención proporciona:

(1) Un negro de humo, en el que el número total de sitios activos representados por el producto de la anchura total a la mitad del máximo de un pico de dispersión Raman que aparece en un intervalo de 1340 a 1360  $\text{cm}^{-1}$  cuando la longitud de onda de excitación es de 532 nm y la superficie específica cuando se adsorbe gas nitrógeno es de  $3,60 \times 10^4 - 8,20 \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1}\text{m}^2/\text{g}$ ) y, cuando la señal de resonancia magnética nuclear de un proceso de relajación espín-espín observada mediante un método de eco en estado sólido está representada por la suma de una primera señal y una segunda señal que tiene una constante de tiempo mayor que la de la primera señal, la cantidad de hidrógeno representada por la intensidad de la señal por unidad de masa en el tiempo 0 de la primera señal es de 50,0 a 250,0 (g);

(2) Un método para producir el negro de humo de acuerdo con el punto (1) anterior, que comprende realizar secuencialmente: una etapa de reacción primaria de poner en contacto un aceite materia prima que tenga una relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno de 10,0 a 20,0 con un gas de combustión para generar un reaccionante primario y, una etapa de reacción secundaria de hacer reaccionar con el reaccionante primario un aceite aditivo que tenga una relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno de 5,0 o más y menos de 10,0 en una cantidad de 0,20 a 1,00 veces la masa del aceite materia prima;

(3) El método para producir el negro de humo de acuerdo con el punto (2) anterior usando un reactor que incluye secuencialmente una zona de combustión de combustible, una zona de introducción de materia prima y una zona de introducción del aceite aditivo, desde la dirección aguas arriba a la de aguas abajo en una trayectoria de flujo de gas, método que comprende: como etapa de reacción primaria introducir, mezclar y quemar un gas que contiene oxígeno y un combustible en la zona de combustión de combustible para generar un flujo de gas de combustión a alta temperatura, e introducir el aceite materia prima en la zona de introducción de materia prima mientras se introduce el flujo de gas de combustión a alta temperatura para generar el reaccionante primario y, a continuación, como etapa de reacción secundaria, introducir el aceite aditivo en la zona de introducción del aceite aditivo; y

(4) Una composición de caucho que comprende de 20 a 150 partes en masa del negro de humo según el punto (1) anterior con respecto a 100 partes en masa de un componente de caucho.

#### Efectos ventajosos de la invención

La presente invención puede proporcionar un nuevo negro de humo que puede ejercer una resistencia a la abrasión superior mientras que suprime la generación de calor cuando se incorpora en una composición de caucho tal como una composición de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, y proporciona además un método para producir el negro de humo, y una composición de caucho.

#### Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico que ilustra un método para calcular la anchura total a la mitad del máximo en el negro de humo de acuerdo con la presente invención.

La Figura 2 es un gráfico para ilustrar el método para medir un espectro Raman en el negro de humo de acuerdo con la presente invención.

La Figura 3 es un gráfico que ilustra un ejemplo de la curva de relajación  $T_2$  (curva de decaimiento por inducción libre) obtenida mediante la medición de los tiempos  $T_2$  de relajación espín-espín usando un aparato de resonancia magnética nuclear de pulsos en el negro de humo según la presente invención.

La Figura 4 es un gráfico que ilustra las curvas de ajuste de la curva de relajación  $T_2$  (curva de decaimiento por inducción libre) ilustrada en la Figura 3.

La Figura 5 es una vista esquemática en sección transversal que ilustra un ejemplo de la forma del reactor utilizado en la producción del negro de humo de acuerdo con la presente invención.

La Figura 6 es un gráfico que ilustra la relación de la pérdida por abrasión con respecto al factor de pérdida ( $\tan\delta$ ) de cada negro de humo obtenido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos de la presente invención.

#### Descripción de las realizaciones

En primer lugar, se describirá el negro de humo según la presente invención.

El negro de humo de acuerdo con la presente invención es un negro de humo en el que el número total de sitios activos representados por el producto de la anchura total a la mitad del máximo de un pico de dispersión Raman aparece en un intervalo de 1340 a 1360  $\text{cm}^{-1}$  cuando la longitud de onda de excitación es de 532 nm y la superficie específica cuando se adsorbe gas nitrógeno es de  $3,60 \times 10^4 - 8,20 \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1}\cdot\text{m}^2/\text{g}$ ) y, cuando la señal de resonancia magnética nuclear de un proceso de relajación espín-espín observada mediante un método de eco en estado sólido está representada por la suma de una primera señal y una segunda señal que tiene una constante de tiempo mayor que la de la primera señal, la cantidad de hidrógeno representada por la intensidad de la señal por unidad de masa en el tiempo 0 de la primera señal es de 50,0 a 250,0 (g).

Más específicamente, el negro de humo según la presente invención es un negro de humo en el que el número total de sitios activos representado por la siguiente fórmula (I):

$$\Delta D \times N_2SA \quad (I)$$

5 (en la que  $\Delta D$  es la anchura total a la mitad del máximo ( $\text{cm}^{-1}$ ) de un pico que tiene la parte superior del pico dentro de un intervalo de  $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  en un espectro Raman obtenido midiendo usando un espectrómetro Raman láser a una longitud de onda de excitación de 532 nm, y  $N_2SA$  es el área superficial específica de adsorción de nitrógeno ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) medida por un método de adsorción de nitrógeno es  $3,60 \times 10^4 - 8,20 \times 10^4 (\text{cm}^{-1} \cdot \text{m}^2/\text{g})$  y, cuando la curva de relajación  $T_2$  (curva de decaimiento por inducción libre), obtenida mediante la medición de los tiempos  $T_2$  de relajación espín-espín mediante un método eco en estado sólido con  $^1\text{H}$  como núcleo de observación utilizando un aparato de resonancia magnética nuclear de pulsos, está representada por la siguiente fórmula  $f(t)$ :

$$f(t) = A(1)\exp\{-t/T_2(1)\} + A(2)\exp\{-t/T_2(2)\}$$

15 (en la que  $T_2(1)$  es el tiempo de relajación de un componente que tiene un tiempo de relajación corto,  $T_2(2)$  es el tiempo de relajación de un componente que tiene un tiempo de relajación largo,  $A(1)$  es la intensidad de la señal a  $t = 0$  del componente que tiene un tiempo de relajación corto, y  $A(2)$  es la intensidad de señal a  $t = 0$  del componente que tiene un tiempo de relajación largo), la cantidad de hidrógeno representada por la fórmula (II) siguiente:

$$A(1)/w \quad (II)$$

(en la que  $w$  es la masa (g) de la muestra de medición) es 50,0 a 250,0 (/g).

20 En el negro de humo de acuerdo con la presente invención, la anchura total a la mitad del máximo (anchura total a la mitad del máximo  $\Delta D$ ) se refiere a la anchura total a la mitad del máximo ( $\text{cm}^{-1}$ ) de un pico que tiene la parte superior del pico dentro de un intervalo de  $1340$  a  $1360 \text{ cm}^{-1}$  ( $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$ ) en un espectro Raman obtenido midiendo usando un espectrómetro Raman láser a una longitud de onda de excitación de 532 nm.

25 La anchura total a la mitad del máximo (anchura total a la mitad del máximo  $\Delta D$ ) es preferiblemente de  $200$  a  $330 \text{ cm}^{-1}$  desde el punto de vista de asegurar una fuerza de unión (afinidad) moderada entre la superficie del negro de humo y el caucho, más preferiblemente de  $210$  a  $310 \text{ cm}^{-1}$  desde el punto de vista de asegurar una fuerza de unión (afinidad) estable, y más preferiblemente de  $215$  a  $295 \text{ cm}^{-1}$  desde el punto de vista de asegurar una fuerza de unión (afinidad) fuerte.

30 En el negro de humo de acuerdo con la presente invención, cuando la anchura total a la mitad del máximo (anchura total a la mitad del máximo  $\Delta D$ ) cae dentro del intervalo anterior, el número de sitios activos en la superficie del negro de humo se puede controlar en el intervalo deseado, por lo que el producto de la anchura total a la mitad del máximo y el área superficial específica de adsorción de nitrógeno ( $\Delta D \times N_2SA$ ) descrito a continuación puede controlarse fácilmente dentro del intervalo deseado.

La Figura 1 es un gráfico que muestra un método para calcular la anchura total a la mitad del máximo (anchura total a la mitad del máximo  $\Delta D$ ) en el negro de humo de acuerdo con la presente invención.

35 Como se muestra en la Figura 1, para el negro de humo de acuerdo con la presente invención, el pico que tiene una parte superior de pico dentro del intervalo de  $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  se detecta en un espectro Raman obtenido midiendo por espectroscopia Raman láser a una longitud de onda de excitación de 532 nm.

40 Entonces, cuando la longitud de onda de medición en la posición superior del pico anterior se define como  $D_{\text{max}}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) y, en el espectro obtenido, la posición detectada en el lado de baja longitud de onda (bajo desplazamiento Raman) que tiene una intensidad detectada que es la mitad de la intensidad del pico en el  $D_{\text{max}}$  anterior se define como  $D_{50}$  ( $\text{cm}^{-1}$ ), el valor calculado por la fórmula siguiente se define como la anchura total a mitad del máximo  $\Delta D$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) en la presente memoria descriptiva.

$$\Delta D = (D_{\text{max}} - D_{50}) \times 2$$

En el espectro Raman anterior, el pico que tiene la parte superior del pico dentro del intervalo de  $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  corresponde a un pico de banda D en un espectro Raman.

45 De acuerdo con la investigación realizada por los presentes inventores, la anchura total  $\Delta D$  a la mitad del máximo del pico anterior de la banda D representa el grado de desorden de la estructura cristalina sobre la superficie del negro de humo. Por lo tanto, en la presente invención,  $\Delta D$  dentro del intervalo deseado significa que hay muchos bordes en la superficie del negro de humo, es decir, muchas porciones donde se forman grupos funcionales (sitios activos) que muestran afinidad con un componente de caucho.

50 En la presente invención, la anchura total  $\Delta D$  ( $\text{cm}^{-1}$ ) a la mitad del máximo significa el valor calculado a partir de un espectro Raman obtenido midiendo una muestra en las siguientes condiciones de medición (1) y sometiendo después los resultados al tratamiento de datos (2).

(1) Usando un aparato HR-800 fabricado por HORIBA, Ltd. como espectrómetro Raman láser se colocan unas pocas partículas de una muestra de negro de humo que sirve como objeto de medición sobre un portaobjetos de vidrio y se frotran con una espátula varias veces para hacer la superficie plana, las cuales se miden en las siguientes condiciones de medición.

- 5 Láser YAG (longitud de onda de excitación): 532 nm
- Número de líneas: 600 g/mm
- Filtro: D0.6
- Aumento de la lente del objetivo: 100 ×
- Tiempo de exposición: 150 segundos

10 Número acumulativo: dos veces

Un ejemplo del espectro obtenido en este momento se muestra en la Figura 2.

(2) La intensidad de la señal a una longitud de onda de medición (desplazamiento Raman) de 2100  $\text{cm}^{-1}$  del espectro obtenido se define como 0, y entre los puntos de datos que constituyen el espectro se calcula el valor promedio para cada 39 puntos adyacentes y, a continuación, los valores promedio se suavizan para obtener una curva espectral que conecta cada valor promedio anterior. A continuación, para facilitar la comparación de cada muestra, el pico máximo observado dentro del intervalo de longitud de onda de medición de  $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  se define como 100.

Un ejemplo del espectro Raman obtenido en este momento es el espectro Raman que se ilustra en la Figura 1.

En el negro de humo de acuerdo con la presente invención, el área superficial específica cuando se adsorbe gas nitrógeno significa el área superficial específica de adsorción de nitrógeno  $\text{N}_2\text{SA}$  ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) del negro de humo medida por un método de adsorción de nitrógeno.

En el negro de humo de acuerdo con la presente invención, el área superficial específica de adsorción de nitrógeno  $\text{N}_2\text{SA}$  es preferiblemente de 110 a 410  $\text{m}^2/\text{g}$  desde el punto de vista de asegurar una dureza (procesabilidad) moderada de la composición de caucho, más preferiblemente de 120 a 400  $\text{m}^2/\text{g}$  desde el punto de vista de asegurar una dureza (procesabilidad) estable de la composición de caucho, y más preferiblemente de 125 a 395  $\text{m}^2/\text{g}$  desde el punto de vista de asegurar la dureza (procesabilidad) de la composición de caucho que es excelente en eficiencia de producción.

En el negro de humo de acuerdo con la presente invención, cuando el área superficial específica de adsorción de nitrógeno  $\text{N}_2\text{SA}$  cae dentro del intervalo anterior, se puede asegurar una dureza (procesabilidad) moderada de la composición de caucho y el número de sitios activos de la superficie del negro de humo se puede controlar en el intervalo deseado, por lo que el producto de la anchura total a la mitad del máximo y el área superficial específica de adsorción de nitrógeno ( $\Delta D \times \text{N}_2\text{SA}$ ) descrito a continuación puede controlarse fácilmente dentro del intervalo deseado.

En la presente memoria descriptiva, el área superficial específica de adsorción de nitrógeno  $\text{N}_2\text{SA}$  significa un valor medido en base a la cantidad de nitrógeno adsorbido de acuerdo con el método definido en la norma JIS K6217-2 2001 "Métodos de ensayo de características fundamentales de negro de humo para la industria del caucho" (en inglés "Testing methods of fundamental characteristics of carbon black for rubber industry").

El negro de humo de acuerdo con la presente invención es un negro de humo en el que el número total de sitios activos representado por el producto de la anchura total a la mitad del máximo de un pico de dispersión Raman que aparece en el intervalo de 1340 a 1360  $\text{cm}^{-1}$  cuando la longitud de onda de excitación es de 532 nm y la superficie específica cuando se adsorbe gas nitrógeno es de  $3,60 \times 10^4$  a  $8,20 \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ).

Más específicamente, el negro de humo según la presente invención es un negro de humo en el que el número total de sitios activos representado por la siguiente fórmula (I):

$$\Delta D \times \text{N}_2\text{SA} \quad (I)$$

(en la que  $\Delta D$  es la anchura total a la mitad del máximo ( $\text{cm}^{-1}$ ) de un pico que tiene la parte superior del pico dentro del intervalo de  $1350 \pm 10 \text{ cm}^{-1}$  en un espectro Raman obtenido midiendo usando un espectrómetro Raman láser a una longitud de onda de excitación de 532 nm, y  $\text{N}_2\text{SA}$  es el área superficial específica de adsorción de nitrógeno ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) medida por un método de adsorción de nitrógeno) es  $3,60 \times 10^4$  a  $8,20 \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ).

El número total anterior de sitios activos (el número total de sitios activos representado por la fórmula (I) anterior) es  $3,60 \times 10^4$  a  $8,20 \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ) para asegurar una fuerza de unión (afinidad) moderada entre la superficie del negro de humo y el caucho, así como una dureza (procesabilidad) moderada de la composición de caucho al mismo tiempo, preferiblemente  $3,70 \times 10^4$  a  $7,20 \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ) para asegurar una afinidad y procesabilidad estables al mismo tiempo, y más preferiblemente  $3,90 \times 10^4$  a  $6,80 \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ) para asegurar un equilibrio óptimo entre la

afinidad y la procesabilidad.

En el negro de humo de acuerdo con la presente invención, cuando el número total anterior de sitios activos (el número total de sitios activos representados por la fórmula (I) anterior) cae dentro del intervalo anterior, se puede obtener una fuerza de unión (afinidad) moderada entre el negro de humo y un componente de caucho, y se puede lograr fácilmente una dureza (procesabilidad) moderada de la composición de caucho cuando se usa como un componente de caucho.

El negro de humo de acuerdo con la presente invención es un negro de humo en el que, cuando una señal de resonancia magnética nuclear de un proceso de relajación espín-espín observada mediante un método de eco en estado sólido está representada por la suma de una primera señal y una segunda señal que tiene una constante de tiempo mayor que la de la primera señal, la cantidad de hidrógeno representada por la intensidad de la señal por unidad de masa en el tiempo 0 de la primera señal es de 50,0 a 250,0 (/g).

Más específicamente, el negro de humo según la presente invención es un negro de humo en el que, cuando una curva de relajación  $T_2$  (curva de decaimiento por inducción libre) obtenida mediante la medición de los tiempos  $T_2$  de relajación espín-espín mediante un método eco en estado sólido con  $^1\text{H}$  como núcleo de observación utilizando un aparato de resonancia magnética nuclear de pulsos está representada por la siguiente fórmula  $f(t)$ :

$$f(t) = A(1)\exp(-t/T_2(1)) + A(2)\exp(-t/T_2(2))$$

(en la que  $T_2(1)$  es el tiempo de relajación del componente que tiene un tiempo de relajación corto,  $T_2(2)$  es el tiempo de relajación del componente que tiene un tiempo de relajación largo,  $A(1)$  es la intensidad de la señal a  $t = 0$  del componente que tiene un tiempo de relajación corto, y  $A(2)$  es una intensidad de señal a  $t = 0$  del componente que tiene un tiempo de relajación largo), la cantidad de hidrógeno representada por la fórmula (II) siguiente:

$$A(1)/w \quad (\text{II})$$

(en la que  $w$  es la masa (g) de la muestra de medición) es de 50,0 a 250,0 (/g).

La cantidad anterior de hidrógeno (la cantidad de hidrógeno representada por la fórmula (II) anterior) es de 50,0 a 250,0 (/g) para garantizar una buena dispersabilidad en el amasado para dar caucho y una composición de caucho que tenga un bajo factor de pérdida (baja generación de calor) al mismo tiempo, preferiblemente de 90,0 a 225,0 (/g) para garantizar una dispersabilidad estable y una baja generación de calor al mismo tiempo, y más preferiblemente de 100,0 a 215,0 (/g) para garantizar un equilibrio óptimo entre la dispersabilidad y la baja generación de calor.

En el negro de humo según la presente invención, cuando la cantidad anterior de hidrógeno (la cantidad de hidrógeno representada por la fórmula (II) anterior) cae dentro del intervalo anterior, el negro de humo puede ejercer buena dispersabilidad en el amasado para dar caucho y se puede preparar fácilmente una composición de caucho que tenga un bajo factor de pérdida (baja generación de calor).

Por otro lado, cuando el número total anterior de sitios activos (el número total de sitios activos representado por la fórmula (I) anterior) cae dentro del intervalo anterior, el negro de humo de acuerdo con la presente invención puede obtener una fuerza de unión (afinidad) moderada entre el negro de humo y un componente de caucho, y puede lograr fácilmente una dureza (procesabilidad) moderada de la composición de caucho cuando se usa como un componente de caucho, como se mencionó anteriormente.

Por lo tanto, el negro de humo de acuerdo con la presente invención, en el que cada uno del número total anterior de sitios activos (el número total de sitios activos representado por la fórmula (I) anterior) y la cantidad anterior de hidrógeno (la cantidad de hidrógeno representada por la fórmula (II) anterior) cae dentro de un intervalo predeterminado, tiene un bajo factor de pérdida (baja generación de calor) y puede ejercer fácilmente un desempeño de bajo consumo de combustible, y además tiene una fuerza de unión (afinidad) moderada con un componente de caucho y puede ejercer fácilmente una excelente resistencia a la abrasión, cuando se usa como componente constituyente de una composición de caucho.

En la presente invención, la cantidad de hidrógeno (la cantidad de hidrógeno representada por la fórmula (II) anterior) se puede calcular mediante el siguiente método.

(1) Después de secar el negro de humo que sirve como objeto de medición a 110 °C durante 30 minutos usando Minispec mq20 fabricado por Bruker BioSpin K.K. como aparato de resonancia magnética nuclear de pulsos, 0,2 g del cual se cargan en un tubo de muestra de vidrio y se usan como muestra de medición. Los tiempos  $T_2$  de relajación espín-espín (tiempos de relajación transversal) de la misma se miden en las siguientes condiciones de medición para obtener una curva de relajación  $T_2$  (curva de decaimiento por inducción libre).

Condiciones de medición

Núcleo medido:  $^1\text{H}$

Modo de pulso: método de eco en estado sólido ( $90^\circ\text{x-t-}90^\circ\text{y}$ )

Ancho de pulso a 90°: 2,7 μs

Tiempo de medición: 2 ms

Tiempo de espera: 500 ms

Número acumulativo: 52 veces

5 Temperatura de medición: 40 °C

Ganancia: 90

10 Puesto que la masa del negro de humo es constante e igual a 0,2 g y la función del aparato es también constante (Ganancia = 90), la intensidad de la señal de la curva de relajación T<sub>2</sub> (curva de decaimiento por inducción libre) obtenida aumenta y disminuye en proporción a la concentración de <sup>1</sup>H del objeto de medición.

(2) La curva de decaimiento por inducción libre obtenida se ajusta mediante un método lineal de mínimos cuadrados que usa un software de ajuste (TD-NMR-A para Windows 7) provisto con el aparato de resonancia magnética nuclear de pulsos anterior (Minispec mq20, fabricado por Bruker BioSpin K.K.) para obtener una curva aproximada representada por la siguiente fórmula f(t):

15 
$$f(t) = A(1)\exp(-t/T_2(1)) + A(2)\exp(-t/T_2(2))$$

(en la que T<sub>2</sub>(1) es el tiempo de relajación del componente que tiene un tiempo de relajación corto, T<sub>2</sub>(2) es el tiempo de relajación del componente que tiene un tiempo de relajación largo, A(1) es la intensidad de la señal a t = 0 del componente que tiene un tiempo de relajación corto, y A(2) es la intensidad de la señal a t = 0 del componente que tiene un tiempo de relajación largo).

20 (3) La intensidad A(1) de la señal anterior se divide entre la masa w(g) de la muestra de medición.

La Figura 3 muestra un ejemplo de una curva de relajación T<sub>2</sub> (curva de decaimiento por inducción libre) obtenida por el método anterior.

25 Como se muestra en la Figura 3, suponiendo que el instante en el que el negro de humo es excitado por un pulso de 90° es t = 0, se encuentra que se puede obtener la señal en la que la magnetización (intensidad de la señal) en la dirección del eje y se atenúa con el tiempo.

La Figura 4 muestra las curvas de ajuste en el caso en el que la curva de relajación T<sub>2</sub> (curva de decaimiento por inducción libre) mostrada en la Figura 3 se ajusta mediante un método lineal de mínimos cuadrados, mediante líneas continuas y, como se muestra en la Figura 4, la curva de relajación T<sub>2</sub> (curva de decaimiento por inducción libre) puede representarse por la suma de dos funciones exponenciales mediante ajuste.

30 En este caso, dado que el líquido y el sólido se pueden distinguir a partir de la diferencia en las constantes de tiempo, la intensidad A(1) de la señal a t = 0 (en la excitación mediante un pulso de 90°) en la función exponencial de un componente que tiene un tiempo de relajación corto se puede especificar como los átomos de hidrógeno (-COOH, -OH, -H en la superficie, -H en esqueletos de carbono, etc.) en la superficie del negro de humo. De manera similar, la intensidad A(2) de la señal a t = 0 (en la excitación mediante un pulso de 90°) en la función exponencial de un componente que tiene un tiempo de relajación corto puede especificarse como la humedad adsorbida sobre la superficie del negro de humo, compuestos tipo hidrocarburos aromáticos policíclicos en forma líquida y similares.

Dividiendo la intensidad A(1) (u.a.) de la señal anterior entre la masa w (0,2 g) del negro de humo sometido a la medición, puede calcularse la cantidad de hidrógeno "A(1)/w" por unidad de masa del negro de humo.

40 De acuerdo con la investigación de los presentes inventores, se ha encontrado que la cantidad de hidrógeno representada por la fórmula (II) (A(1)/w) anterior exhibe una alta correlación con la cantidad de hidrógeno obtenida por descomposición térmica que se conoce convencionalmente como un método para medir la cantidad de hidrógeno sobre la superficie del negro de humo, y por lo tanto se puede usar adecuadamente como un índice que indica la cantidad de hidrógeno sobre la superficie del negro de humo.

45 El negro de humo de acuerdo con la presente invención es preferiblemente uno en el que la absorción de DBP (ftalato de dibutilo) es de 60 a 200 cm<sup>3</sup>/100 g, más preferiblemente 70 a 195 cm<sup>3</sup>/100 g, y más preferiblemente 80 a 190 cm<sup>3</sup>/100 g.

La absorción de DBP anterior es un índice que indica el grado de desarrollo de la estructura, es decir, el grado de complejidad de la estructura de agregados.

50 Cuando la absorción de DBP es menor que 60 mL/100 g, la dispersabilidad del negro de humo se deteriora cuando el negro de humo se incorpora en la composición de caucho, de modo que es probable que se reduzcan las propiedades

de refuerzo del caucho obtenido, y cuando la absorción de DBP supera 200 mL/100 g puede reducirse la procesabilidad del caucho obtenido cuando se incorpora en la composición de caucho.

5 En la presente memoria descriptiva, la absorción de DBP significa un valor medido mediante el método definido en la norma JIS K6217-4 "Negro de humo para la industria del caucho - Características fundamentales - Parte 4: Determinación de la absorción de DBP" (en inglés "Carbon black for rubber industry-Fundamental characteristics-Part 4: Determination of DBP absorption").

El negro de humo de acuerdo con la presente invención puede producirse adecuadamente mediante el método de producción descrito a continuación de acuerdo con la presente invención.

10 La presente invención puede proporcionar un nuevo negro de humo que puede ejercer una resistencia a la abrasión superior mientras que suprime la generación de calor cuando se incorpora en una composición de caucho, tal como una composición de caucho para bandas de rodadura de neumáticos.

A continuación, se describirá el método para producir el negro de humo según la presente invención.

15 El método para producir el negro de humo según la presente invención es un método para producir el negro de humo según la presente invención, que comprende realizar secuencialmente una etapa de reacción primaria de poner en contacto un aceite materia prima que tenga una relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno (masa de carbono/masa de hidrógeno) de 10,0 a 20,0 con un gas de combustión para generar un reaccionante primario, y una etapa de reacción de hacer reaccionar con el reaccionante primario un aceite aditivo que tenga una relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno (masa de carbono/masa de hidrógeno) de 5,0 o más y menos de 10,0 en una cantidad de 0,20 a 1,00 veces la masa del aceite materia prima.

20 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, la razón de la masa de carbono con respecto a la masa de hidrógeno que constituye el aceite materia prima (masa de carbono/masa de hidrógeno) es de 10,0 a 20,0, preferiblemente de 10,0 a 18,0, y más preferiblemente de 11,0 a 17,0.

25 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, cuando la relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno que constituye el aceite materia prima (masa de carbono/masa de hidrógeno) cae dentro del intervalo anterior, el negro de humo puede producirse con un alto rendimiento mientras se mantiene una reacción estable.

En el método para producir el negro de humo según la presente invención, la relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno (masa de carbono/masa de hidrógeno) significa un valor (relación en masa) calculado basándose en la masa de carbono e hidrógeno medida según la norma JIS M 8813.

30 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, los ejemplos del aceite materia prima incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos tales como ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno y antraceno; hidrocarburos de carbón tales como aceite de creosota y aceite tipo ácido carboxílico; aceites pesados de petróleo tales como aceite de las colas de etileno (aceite de la fracción pesada del etileno) y aceite residual de FCC; hidrocarburos insaturados de acetileno; hidrocarburos de etileno; e hidrocarburos saturados alifáticos tales como pentano y hexano.

35 En la presente invención, el aceite materia prima puede ser una combinación de dos o más de los hidrocarburos anteriores.

En el método para producir el negro de humo según la presente invención, la reacción primaria es la puesta en contacto de un aceite materia prima que tiene una relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno (masa de carbono/masa de hidrógeno) de 10,0 a 20,0 con un gas de combustión para generar un reactivo primario.

40 El gas de combustión es preferiblemente un gas de combustión mixto de un gas que contiene oxígeno y un combustible. Los ejemplos del gas anterior que contiene oxígeno incluyen gas compuesto de oxígeno, aire o una mezcla de los mismos, y los ejemplos del combustible incluyen hidrógeno, monóxido de carbono, gas natural, gas de petróleo, aceite residual de FCC, combustibles líquidos de petróleo, tales como petróleo pesado, y combustibles líquidos de carbón tales como aceite de creosota.

45 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, cuando se usa el aire como gas que contiene oxígeno, la alimentación de aire es preferiblemente de 3,5 a 6,0 Nm<sup>3</sup> por 1 kg de la alimentación de aceite materia prima, la alimentación de aire es más preferiblemente de 4,0 a 5,3 Nm<sup>3</sup> por 1 kg de la alimentación de aceite materia prima, y la alimentación de aire es además preferiblemente de 4,2 a 5,3 Nm<sup>3</sup> por 1 kg de la alimentación de aceite materia prima.

50 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, el aceite materia prima y el gas que contiene oxígeno que se van a suministrar en la reacción primaria se ponen preferiblemente en contacto de manera que la cantidad de oxígeno en el gas que contiene oxígeno puede ser de 0,74 a 1,26 Nm<sup>3</sup> por 1 kg de la alimentación de aceite materia prima, más preferiblemente se ponen en contacto de manera que la cantidad de oxígeno en el gas que contiene oxígeno puede ser de 0,84 a 1,11 Nm<sup>3</sup> por 1 kg de la alimentación de petróleo materia prima, y además

preferiblemente se ponen en contacto de manera que la cantidad de oxígeno en el gas que contiene oxígeno puede ser de 0,88 a 1,11 Nm<sup>3</sup> por 1 kg de la carga de aceite de materia prima.

5 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, después de realizar una etapa de reacción primaria de poner en contacto un aceite materia prima con un gas de combustión para generar un reaccionante primario, se realiza una etapa de reacción secundaria de hacer reaccionar con el reaccionante primario obtenido un aceite aditivo que tiene una relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno de 5,0 o más y menos de 10,0 en una cantidad de 0,20 a 1,00 veces la masa del aceite materia prima (la reacción se realiza de manera que la relación representada por la masa del aceite aditivo/la masa del aceite materia prima puede ser de 0,20 a 1,00).

10 La reacción secundaria llevada a cabo en la etapa de reacción secundaria anterior es una reacción que hace que un aceite aditivo actúe sobre el reaccionante primario para añadir una cantidad predeterminada de hidrógeno a un producto primario. Como se usa en el presente documento, hacer que un aceite aditivo actúe sobre el reaccionante primario descrito anteriormente tiene el mismo significado que hacer reaccionar un aceite aditivo con el reaccionante primario.

15 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, la relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno que constituye el aceite aditivo (masa de carbono/masa de hidrógeno) es de 5,0 o más y menor de 10,0, preferiblemente de 5,5 a 9,5, y más preferiblemente de 6,0 a 9,0.

En el método para producir el negro de humo según la presente invención, cuando la relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno que constituye el aceite aditivo (masa de carbono/masa de hidrógeno) cae dentro del intervalo anterior, se puede preparar fácilmente un negro de humo que tenga grupos funcionales hidrógeno sobre la superficie.

20 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, la relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno (masa de carbono/masa de hidrógeno) significa un valor (relación en masa) calculado basándose en la masa de carbono e hidrógeno medida según la norma JIS M 8813.

25 El aceite aditivo anterior no está particularmente limitado, siempre que sea un aceite que contenga un átomo de hidrógeno, y es preferiblemente un aceite tipo hidrocarburos. Los ejemplos del aceite tipo hidrocarburos incluyen uno o más seleccionados del grupo que consiste en hidrocarburos aromáticos tales como ciclohexano, benceno, tolueno, xileno, naftaleno y antraceno; hidrocarburos insaturados de acetileno; hidrocarburos de etileno; e hidrocarburos saturados alifáticos tales como pentano y hexano.

30 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, la reacción secundaria se lleva a cabo en una extensión tal que la cantidad del aceite aditivo que va a añadirse al reaccionante primario puede ser de 0,20 a 1,00 veces la masa del aceite materia prima, la reacción secundaria se lleva preferiblemente a cabo en una cantidad tal que la cantidad del aceite aditivo que va a añadirse al reaccionante primario puede ser de 0,22 a 0,90 veces la masa del aceite materia prima, y la reacción secundaria se lleva a cabo más preferiblemente en una cantidad tal que la cantidad del aceite aditivo que va a añadirse al reaccionante primario puede ser de 0,23 a 0,80 veces la masa del aceite materia prima.

35 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, cuando la cantidad del aceite aditivo que va a añadirse está dentro del intervalo anterior, puede producirse un negro de humo que tiene grupos funcionales hidrógeno sobre la superficie con un alto rendimiento mientras se mantiene una reacción estable.

40 En el método para producir el negro de humo según la presente invención, el aceite aditivo se incorpora y se hace reaccionar con el reaccionante primario, de modo que puede prepararse fácilmente un negro de humo en el que está unida la cantidad deseada de átomos de hidrógeno mientras se forma un número predeterminado de bordes que sirven como sitios activos sobre la superficie.

En el método para producir el negro de humo según la presente invención, las dos etapas, la etapa de reacción primaria y la etapa de reacción secundaria, se llevan a cabo preferiblemente en un reactor.

45 El reactor anterior es preferiblemente uno equipado con una trayectoria de flujo de gas a lo largo del flujo de un gas, y la trayectoria de flujo de gas anterior es preferiblemente una en la que un gas fluye sustancialmente en una dirección desde el lado aguas arriba al lado aguas abajo.

Además, el reactor anterior es preferiblemente uno que incluye secuencialmente una zona de combustión de combustible, una zona de introducción de materia prima y una zona de introducción de aceite aditivo, desde la dirección aguas arriba a la de aguas abajo en una trayectoria de flujo de gas.

50 Los ejemplos de una realización del método para producir el negro de humo de acuerdo con la presente invención incluyen una realización que usa un reactor que incluye secuencialmente una zona de combustión de combustible, una zona de introducción de materia prima y una zona de introducción de aceite aditivo, desde la dirección aguas arriba a la de aguas abajo en una trayectoria de flujo de gas, que comprende: como etapa de reacción primaria introducir, mezclar y quemar un gas que contiene oxígeno y un combustible en la zona de combustión de combustible para generar un flujo de gas de combustión a alta temperatura, e introducir el aceite materia prima en la zona de  
55 introducción de materia prima mientras se introduce el flujo de gas de combustión a alta temperatura para generar el

reaccionante primario, y a continuación, como etapa de reacción secundaria, introducir el aceite aditivo en la zona de introducción de aceite aditivo.

La Figura 5 es una vista que ilustra esquemáticamente un reactor cilíndrico de gran diámetro que es una forma preferida del reactor anterior.

- 5 A continuación, se describe el método para producir el negro de humo de la presente invención tomando apropiadamente como ejemplo el reactor ilustrado en la Figura 5.

10 El reactor ilustrado en la Figura 5 incluye secuencialmente una zona 3 de combustión de combustible, una zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria, una zona 8 de introducción de aceite aditivo y una zona 9 de reacción secundaria que se comunican entre sí desde la dirección aguas arriba a la de aguas abajo en la trayectoria de flujo de gas formada dentro del reactor.

15 Es decir, en el reactor ilustrado en la Figura 5, la zona 3 de combustión de combustible está equipada con un puerto 1 de introducción de gas que contiene oxígeno a través del cual se introduce un gas que contiene oxígeno, tal como aire, en la dirección perpendicular a la dirección axial del reactor, y un quemador 2 de combustión que suministra combustible en la dirección axial del reactor. La zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria está equipada con boquillas 4 de introducción de aceite materia prima a través de las cuales se suministra el aceite materia prima en la dirección perpendicular a la dirección axial del reactor, y se proporciona para comunicarse coaxialmente con la zona 3 de combustión de combustible. Además, la zona 8 de introducción de aceite aditivo está equipada con boquillas 6 de introducción de aceite aditivo a través de las cuales se suministra un aceite aditivo en la dirección perpendicular a la dirección axial del reactor, y se proporciona para comunicarse coaxialmente con la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria. La zona 9 de reacción secundaria se proporciona para comunicarse coaxialmente con la zona 8 de introducción de aceite aditivo. En el reactor ilustrado en la Figura 5, la zona de detención de reacción también se proporciona para comunicarse coaxialmente con la zona 9 de reacción secundaria, y en la zona de detención de reacción, se proporciona una boquilla 7 de introducción de líquido de refrigeración a través de la cual se pulveriza un líquido de refrigeración en la dirección perpendicular a la dirección axial del reactor.

20 El reactor ilustrado en la Figura 5 tiene una forma similar a un reloj de arena en la que el reactor se estrecha desde la zona 3 de combustión de combustible hacia la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria y se ensancha desde la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria hacia la zona 8 de introducción de aceite aditivo, pero la forma del reactor no se limita a dicha forma y se pueden emplear diversas formas.

- 30 En el método para producir el negro de humo de la presente invención, se introducen un gas que contiene oxígeno y un combustible en la zona 3 de combustión de combustible y se mezclan y queman para generar un flujo de gas de combustión a alta temperatura.

35 Los ejemplos del gas que contiene oxígeno incluyen gas formado por oxígeno, aire o mezclas de los mismos, y los ejemplos del combustible incluyen hidrógeno, monóxido de carbono, gas natural, gas de petróleo, aceite residual de FCC, combustibles líquidos de petróleo tales como petróleo pesado y combustibles líquidos de carbón tales como aceite de creosota.

Los ejemplos del combustible que es la fuente para generar el gas de combustión incluyen los mismos combustibles que pueden generar el gas de combustión como se mencionó anteriormente.

- 40 La cantidad de gas que contiene oxígeno suministrado en la zona 3 de combustión de combustible es preferiblemente 2.000 Nm<sup>3</sup>/h a 5.500 Nm<sup>3</sup>/h, más preferiblemente 2.500 Nm<sup>3</sup>/h a 5.000 Nm<sup>3</sup>/h, y más preferiblemente 3.000 Nm<sup>3</sup>/h a 4.500 Nm<sup>3</sup>/h. La cantidad de combustible suministrado en la zona 3 de combustión de combustible es preferiblemente de 50 kg/h a 400 kg/h, más preferiblemente de 100 kg/h a 350 kg/h, y aún más preferiblemente de 150 kg/h a 300 kg/h.

45 En la zona 3 de combustión de combustible, por ejemplo, el combustible se suministra mientras se suministra el gas que contiene oxígeno precalentado hasta 400 °C a 600 °C, de modo que ambos se mezclan y se queman para generar un flujo de gas de combustión a alta temperatura.

En el método para producir el negro de humo de la presente invención, se introduce un aceite materia prima desde las boquillas 4 de introducción de aceite materia prima a la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria, mientras se introduce el flujo de gas de combustión a alta temperatura anterior en la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria.

- 50 Los ejemplos del aceite materia prima suministrado en la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria incluyen los mencionados anteriormente.

Los ejemplos de la boquilla de introducción de aceite materia prima anterior incluyen una boquilla de fluidos.

La cantidad del aceite materia prima introducida no está particularmente limitada, y es preferiblemente de 100 kg/hora a 2.000 kg/hora, más preferiblemente de 150 kg/hora a 1.500 kg/hora, y adicional y preferiblemente de 200 kg/hora a

1.400 kg/hora.

En el método para producir el negro de humo según la presente invención, se introduce un aceite materia prima en la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria anterior para llevar a cabo la reacción primaria, y luego se introduce un aceite aditivo en la zona 8 de introducción de aceite aditivo para llevar a cabo la reacción secundaria.

5 Los ejemplos del aceite aditivo incluyen los mismos que los mencionados anteriormente.

La cantidad del aceite aditivo introducido en la zona de introducción del aceite aditivo es preferiblemente de 50 a 1.500 kg/hora, más preferiblemente de 100 a 1.200 kg/hora, y adicional y preferiblemente de 150 a 1.000 kg/hora.

10 Cuando la cantidad del aceite aditivo introducido en la zona de introducción de aceite aditivo cae dentro del intervalo anterior, la cantidad de hidrógeno sobre la superficie del negro de humo que se va a obtener se puede controlar en el intervalo deseado.

15 Cuando el reactor ilustrado en la Figura 5 se usa en el método para producir el negro de humo de la presente invención, la reacción primaria se lleva a cabo en la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria, y a continuación se introduce un aceite aditivo en la zona 8 de introducción de aceite aditivo para llevar a cabo la reacción secundaria en la zona 8 de introducción del aceite aditivo y la zona 9 de reacción secundaria, mediante lo cual el negro de humo objetivo se puede preparar fácilmente.

En el método para producir el negro de humo de la presente invención se puede usar un reactor que no tiene zona 9 de reacción secundaria.

En el reactor ilustrado en la Figura 5, cuando el gas que contiene negro de humo anterior se introduce en la zona de detención de la reacción, se pulveriza un líquido de refrigeración.

20 Los ejemplos del líquido de refrigeración incluyen agua, y las partículas de negro de humo que flotan y están suspendidas en el gas de combustión a alta temperatura se enfrían pulverizando el líquido de refrigeración. La pulverización del líquido de refrigeración puede llevarse a cabo, por ejemplo, pulverizando el líquido de refrigeración desde la boquilla 7 de introducción de líquido de refrigeración ilustrada en la Figura 5.

25 A continuación, las partículas de negro de humo enfriadas se pasan a través de un conducto de evacuación y similares y se separan y recogen mediante un sistema de recogida (dispositivo de separación y recogida) tal como un ciclón y un filtro de mangas, mediante lo cual se puede recuperar el negro de humo diana.

En el método para producir el negro de humo de la presente invención, el número total de sitios activos y la cantidad de hidrógeno se pueden ajustar fácilmente al intervalo deseado cambiando el tipo y la cantidad del aceite aditivo que se va a hacer reaccionar con el reaccionante primario.

30 Los ejemplos del negro de humo obtenido mediante el método de producción de la presente invención incluyen los mismos que los descritos en la descripción del negro de humo de la presente invención.

35 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un método para producir convenientemente un nuevo negro de humo que puede ejercer una resistencia a la abrasión superior mientras que suprime la generación de calor cuando se incorpora a una composición de caucho, tal como una composición de caucho para bandas de rodadura de neumáticos.

A continuación, se describirá la composición de caucho según la presente invención.

La composición de caucho según la presente invención contiene de 20 a 150 partes en masa del negro de humo según la presente invención con respecto a 100 partes en masa de un componente de caucho.

40 En la composición de caucho según la presente invención, los ejemplos del componente de caucho incluyen al menos uno seleccionado del grupo que consiste en cauchos de dienos, tales como caucho natural, caucho de estireno-butadieno, caucho de polibutadieno, caucho de isopreno, caucho de butilo, caucho de cloropreno y caucho de copolímeros de acrilonitrilo-butadieno.

La composición de caucho según la presente invención contiene el negro de humo según la presente invención, y los detalles del negro de humo contenido en la composición de caucho son como se mencionó anteriormente.

45 Entonces, se considera que, puesto que tiene un número total predeterminado de sitios activos y una cantidad predeterminada de hidrógeno, el negro de humo de acuerdo con la presente invención tiene una cantidad predeterminada de grupos funcionales sobre la superficie del negro de humo y puede impartir a la composición de caucho excelentes características de baja generación de calor y resistencia a la abrasión.

50 En la composición de caucho según la presente invención, el contenido del negro de humo según la presente invención es de 20 a 150 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho, preferiblemente de 25 a 145 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho, y más preferiblemente de 30 a

140 partes en masa con respecto a 100 partes en masa del componente de caucho.

En la composición de caucho según la presente invención, cuando el contenido del negro de humo según la presente invención cae dentro del intervalo anterior, se puede obtener una composición de caucho excelente en resistencia a la abrasión, características de generación de calor y similares.

5 La composición de caucho según la presente invención contiene preferiblemente del 60 al 100% en masa, preferiblemente contiene del 60 al 99% en masa, más preferiblemente contiene del 70 al 98% en masa, y además preferiblemente contiene del 75 al 97% en masa del componente de caucho y el negro de humo según la presente invención, en total.

10 La composición de caucho según la presente invención puede contener componentes necesarios usados habitualmente, tales como un agente de refuerzo inorgánico, un agente de acoplamiento tipo silano, un agente vulcanizante, un acelerador de vulcanización, un antioxidante, un coadyuvante de vulcanización, un suavizante y un plastificante.

15 La composición de caucho según la presente invención contiene preferiblemente del 1 al 40% en masa, más preferiblemente contiene del 2 al 30% en masa, y adicional y preferiblemente contiene del 3 al 25% en masa de estos componentes, en total.

20 La composición de caucho según la presente invención puede obtenerse amasando la cantidad deseada del negro de humo anterior y, si es necesario, la cantidad deseada de un agente de refuerzo inorgánico, un agente de acoplamiento tipo silano, un agente de vulcanización, un acelerador de vulcanización, un antioxidante, un adyuvante de vulcanización, un suavizante, un plastificante y similares con el componente de caucho. El amasado anterior se puede llevar a cabo usando una máquina de amasado tal como un mezclador y molino conocidos.

La composición de caucho según la presente invención puede moldearse en una forma predeterminada y después curarse calentando apropiadamente a de 130 a 180°C, mediante lo cual puede obtenerse el artículo moldeado de caucho deseado.

25 La composición de caucho según la presente invención puede mejorar las características de generación de calor y tiene mejores propiedades de refuerzo y propiedades de generación de calor con un buen equilibrio, y por tanto puede usarse adecuadamente como la composición de caucho para bandas de rodaduras de neumáticos.

A continuación, la presente invención se describirá adicionalmente en detalle por medio de ejemplos, pero son meramente ilustrativos y no pretenden limitar la presente invención.

**Ejemplo 1 a Ejemplo 13, Ejemplo Comparativo 1 a Ejemplo Comparativo 7**

30 Ejemplo 1

Se fabricó un negro de humo usando un reactor que tenía una forma sustancialmente cilíndrica como se muestra en la Figura 5.

35 El reactor ilustrado en la Figura 5 incluye secuencialmente una zona 3 de combustión de combustible, una zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria, una zona 8 de introducción de aceite aditivo, una zona 9 de reacción secundaria y una zona de detención de la reacción que se comunican entre sí desde la dirección aguas arriba a la de aguas abajo en la trayectoria de flujo de gas formada dentro del reactor.

40 En el reactor ilustrado en la Figura 5, la zona 3 de combustión de combustible está equipada con un puerto 1 de introducción de gas que contiene oxígeno a través del cual se introduce un gas que contiene oxígeno, tal como aire, en la dirección perpendicular a la dirección axial del reactor, y un quemador 2 de combustión que suministra combustible en la dirección axial del reactor. La zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria está equipada con boquillas de fluido que sirven como boquillas 4 de introducción de aceite materia prima a través de las cuales se suministra el aceite materia prima en la dirección perpendicular a la dirección axial del reactor, y se proporciona para comunicarse coaxialmente con la zona 3 de combustión de combustible.

45 La zona 8 de introducción de aceite aditivo está equipada con boquillas de fluido que sirven como boquillas 6 de introducción de aceite aditivo a través de las cuales se suministra el aceite aditivo en la dirección perpendicular a la dirección axial del reactor, y se proporciona para comunicarse coaxialmente con la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria, y además, la zona 9 de reacción secundaria se proporciona para comunicarse coaxialmente con la zona 8 de introducción de aceite aditivo. Además, la zona de detención de la reacción está equipada con una boquilla 7 de introducción de líquido refrigerante (desactivación de la reacción por refrigeración con agua) que suministra agua de refrigeración en la dirección perpendicular a la dirección axial del reactor y es reposicionable en la dirección vertical del dibujo, y se proporciona para comunicarse coaxialmente con la zona 9 de reacción secundaria.

Como se ilustra en la Figura 5, el reactor tiene una forma estrechada similar a un reloj de arena antes y después de la zona 5 de introducción de la materia prima y de reacción primaria en la que el reactor se estrecha gradualmente desde

la zona 3 de combustión de combustible hacia la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria y se ensancha de manera cónica desde la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria hacia la zona 8 de introducción de aceite aditivo .

5 En la zona 3 de combustión de combustible se suministraron 4000 Nm<sup>3</sup>/h de aire precalentado a 500 °C (relación de contenido de oxígeno: 21% en volumen) desde el puerto 1 de introducción de gas que contiene oxígeno y se suministraron por inyección como fueloil 250 kg/h de un aceite residual de FCC (aceite residual derivado del petróleo) desde el quemador 2 de combustión, y ambos se mezclaron y se quemaron para formar un flujo de gas de combustión de alta temperatura que fluía en la dirección axial del reactor.

10 Mientras se introducía el flujo de gas de combustión a alta temperatura anterior en la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria, se suministraron 850 kg/h de un aceite de colas de etileno que tenía una relación en masa de carbono/hidrógeno de 12,0 como el aceite de materia prima desde boquillas de fluidos que servían como boquillas 4 de introducción de aceite materia prima, y a continuación, se suministraron 210 kg/h de ciclohexano que tenía una relación en masa de carbono/hidrógeno de 6,0 desde las boquillas 6 de introducción de aceite aditivo en la zona de introducción de aceite aditivo, seguido de una reacción secuencial para generar un gas que contenía negro de humo.

15 A continuación, el gas que contenía negro de humo generado en la zona 8 de introducción de aceite aditivo a través de la zona 5 de introducción de materia prima y de reacción primaria se introdujo en la zona 9 de reacción secundaria y se dejó reaccionar adicionalmente de manera suficiente entre sí, y a continuación se introdujo en la zona de detención de la reacción, y se pulverizó agua de refrigeración desde la boquilla 7 de introducción de líquido de refrigeración. Las partículas de negro de humo enfriadas se pasaron a través de un conducto de evacuación y similares, y se recogieron mediante un dispositivo de separación y recogida no mostrado, mediante lo cual se recuperó el negro de humo diana.

20 El tipo y la relación en masa de carbono/hidrógeno del aceite materia prima y el aceite aditivo usados, y la cantidad del aceite aditivo usado con respecto al aceite materia prima en la reacción anterior se muestran en la Tabla 1, y la alimentación de aire, la alimentación de combustible, la alimentación de aceite materia prima y la alimentación de aceite aditivo se muestran en la Tabla 2.

Además,  $\Delta D$ , el área superficial específica de adsorción de nitrógeno N<sub>2</sub>SA (m<sup>2</sup>/g), el número total de sitios activos ( $\Delta D \times N_2SA$ ) y la cantidad de hidrógeno (A(1)/w) del negro de humo obtenido se muestran en la Tabla 3.

**Ejemplo 2 a Ejemplo 13, Ejemplo Comparativo 1 a Ejemplo Comparativo 7**

30 Cada negro de humo se preparó de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que las condiciones de reacción en el Ejemplo 1 se cambiaron como se describe en la Tabla 1 y en la Tabla 2.

$\Delta D$ , el área superficial específica de adsorción de nitrógeno N<sub>2</sub>SA (m<sup>2</sup>/g), el número total de sitios activos ( $\Delta D \times N_2SA$ ), y la cantidad de hidrógeno (A(1)/w) del negro de humo obtenido se describen en la Tabla 3.

Tabla 1

	Aceite materia prima			Aceite aditivo			Cantidad de aceite aditivo basado en el aceite materia prima (multiplicado por la masa)
	Relación de mezcla (% en masa)		Carbono/hidrógeno (relación en masa)	Relación de mezcla (% en masa)		Carbono/hidrógeno (relación en masa)	
	Aceite de colas de etileno	Ciclohexano		Aceite de colas de etileno	Ciclohexano		
Ejemplo 1	100	0	12,0	0	100	6,0	0,25
Ejemplo 2	100	0	12,0	0	100	6,0	0,28
Ejemplo 3	100	0	12,0	0	100	6,0	0,22
Ejemplo 4	76	24	10,6	0	100	6,0	0,25
Ejemplo 5	73	27	10,4	0	100	6,0	0,28
Ejemplo 6	78	22	10,7	0	100	6,0	0,23
Ejemplo 7	100	0	12,0	40	60	8,4	0,41
Ejemplo 8	100	0	12,0	40	60	8,4	0,37
Ejemplo 9	100	0	12,0	40	60	8,4	0,35
Ejemplo 10	71	29	10,2	50	50	9,0	0,71
Ejemplo 11	85	15	11,1	50	50	9,0	0,60
Ejemplo 12	71	29	10,2	41	59	8,5	0,60
Ejemplo 13	85	15	11,1	41	59	8,5	0,51

## ES 2 992 901 T3

Ejemplo comparativo 1	100	0	12,0	0	0	-	-
Ejemplo comparativo 2	100	0	12,0	0	0	-	-
Ejemplo comparativo 3	100	0	12,0	76	24	10,6	0,25
Ejemplo comparativo 4	100	0	12,0	76	24	10,6	0,28
Ejemplo comparativo 5	100	0	12,0	0	100	6,0	0,18
Ejemplo comparativo 6	53	47	9,2	0	100	6,0	0,25
Ejemplo comparativo 7	53	47	9,2	0	0	-	-

Tabla 2

	Alimentación de aire (Nm <sup>3</sup> /h)	Alimentación de combustible (kg/h)	Alimentación de aceite materia prima (kg/h)	Alimentación de aceite aditivo (kg/h)
Ejemplo 1	4000	250	850	210
Ejemplo 2	4000	250	750	210
Ejemplo 3	4000	250	950	210
Ejemplo 4	4000	250	850	210
Ejemplo 5	4000	300	750	210
Ejemplo 6	4000	300	900	210
Ejemplo 7	4000	300	850	350
Ejemplo 8	4000	250	950	350
Ejemplo 9	4000	250	1000	350
Ejemplo 10	4000	300	850	600
Ejemplo 11	4000	300	1000	600
Ejemplo 12	4000	300	850	510
Ejemplo 13	4000	300	1000	510
Ejemplo comparativo 1	4000	250	1000	0
Ejemplo comparativo 2	4000	250	750	0
Ejemplo comparativo 3	4000	250	850	210
Ejemplo comparativo 4	4000	250	750	210
Ejemplo comparativo 5	4000	300	850	150
Ejemplo comparativo 6	4000	250	850	210
Ejemplo comparativo 7	4000	300	850	0

Tabla 3

	$\Delta D$ (cm <sup>-1</sup> )	N <sub>2</sub> SA (m <sup>2</sup> /g)	Número total de sitios activos (cm <sup>-1</sup> .m <sup>2</sup> /g)	Cantidad de hidrógeno (/g)
Ejemplo 1	243	155	3,77×10 <sup>4</sup>	81,5
Ejemplo 2	230	333	7,66×10 <sup>4</sup>	88,5
Ejemplo 3	250	152	3,79×10 <sup>4</sup>	167,0
Ejemplo 4	249	163	4,05×10 <sup>4</sup>	94,0

## ES 2 992 901 T3

Ejemplo 5	227	289	$6,56 \times 10^4$	93,0
Ejemplo 6	262	155	$4,07 \times 10^4$	128,5
Ejemplo 7	243	247	$6,01 \times 10^4$	107,0
Ejemplo 8	227	237	$5,38 \times 10^4$	246,5
Ejemplo 9	259	140	$3,63 \times 10^4$	180,0
Ejemplo 10	224	358	$8,02 \times 10^4$	198,0
Ejemplo 11	262	173	$4,54 \times 10^4$	224,0
Ejemplo 12	240	296	$7,11 \times 10^4$	176,0
Ejemplo 13	262	172	$4,51 \times 10^4$	212,5
Ejemplo comparativo 1	208	157	$3,26 \times 10^4$	61,5
Ejemplo comparativo 2	214	202	$4,33 \times 10^4$	31,5
Ejemplo comparativo 3	221	271	$5,98 \times 10^4$	46,0
Ejemplo comparativo 4	214	321	$6,89 \times 10^4$	33,5
Ejemplo comparativo 5	237	145	$3,43 \times 10^4$	119,0
Ejemplo comparativo 6	266	127	$3,38 \times 10^4$	159,0
Ejemplo comparativo 7	237	138	$3,27 \times 10^4$	235,5

### Ejemplo de producción de la composición de caucho

5 Como se muestra en la Tabla 4, 100 partes en masa de caucho natural (RSS nº1) que es el componente de caucho, 45 partes en masa de cada negro de humo obtenido en los Ejemplos y Ejemplos Comparativos anteriores, 3 partes en masa de ácido esteárico, 1 parte en masa de un oxidante (ANTAGE 6C fabricado por Kawaguchi Chemical Industry Co., LTD.) y 4 partes en masa de blanco de zinc se amasaron con un mezclador de tipo sellado (MIXTRON BB-2 fabricado por Kobe Steel, Ltd.) y a continuación, el producto amasado obtenido se amasó con 0,5 partes en masa de un acelerador de la vulcanización (ACCEL NS fabricado por Kawaguchi Chemical Industry Co., LTD.) y 1,5 partes en masa de azufre se amasaron con un rodillo abierto, mediante lo cual se obtuvo cada composición de caucho que tenía la composición mostrada en la Tabla 4.

Tabla 4

Componente mezclado	Cantidad mezclada (partes en masa)
Caucho natural (RSS nº1)	100
Negro de humo	45
Ácido esteárico	3
Antioxidante	1
Blanco de zinc	4
Acelerador de vulcanización	0,5
Azufre	1,5

A continuación, cada composición de caucho obtenida se sometió a vulcanización a 145 °C durante 45 minutos para formar un caucho vulcanizado.

15 Usando el caucho vulcanizado obtenido, se midieron la pérdida por abrasión y el factor de pérdida ( $\tan\delta$ ) mediante el siguiente método. Los resultados se muestran en la Tabla 5.

En la Tabla 5, los resultados de la pérdida por abrasión y el factor de pérdida ( $\tan\delta$ ) se muestran para cada Ejemplo y Ejemplo Comparativo en los que se obtuvo cada negro de humo usado.

#### Pérdida por abrasión

20 La pérdida por abrasión se midió usando un medidor de abrasión Lambourn (mecanismo de deslizamiento mecánico, AB-1152 fabricado por Ueshima Seisakusho Co., Ltd.), de acuerdo con el método definido en la norma JIS K6264 ""Caucho, vulcanizado o termoplástico-Determinación de la resistencia a la abrasión" (En inglés "Rubber, vulcanized or thermoplastic-Determination of abrasion resistance" en las siguientes condiciones de medición.

Probeta: espesor: 10 mm, diámetro exterior: 48 mm

## ES 2 992 901 T3

Papel abrasivo: tamaño de grano A80

Relación de deslizamiento: 10%

Velocidad superficial de la probeta: 72 m/min

Carga de ensayo: 3 kg

5 Un valor más pequeño de la pérdida por abrasión indica una resistencia a la abrasión más excelente.

Factor de pérdida ( $\tan\delta$ )

10 Usando una probeta que tenía un espesor de 2 mm, una longitud de 40 mm y una anchura de 4 mm, cortada de cada caucho vulcanizado obtenido, se midió el factor de pérdida ( $\tan\delta$ ) usando un espectrómetro viscoelástico (VR-7110 fabricado por Ueshima Seisakusho Co., Ltd.) en las condiciones de medición de una frecuencia de 50 Hz, una tasa de deformación dinámica de 1,26% y una temperatura de medición de 60 °C.

Un valor más pequeño del factor de pérdida ( $\tan\delta$ ) indica menor generación de calor.

La Figura 6 muestra el factor de pérdida ( $\tan\delta$ ) para la pérdida por abrasión de cada caucho vulcanizado fabricado usando cada negro de humo obtenido en el Ejemplo 1 al Ejemplo 13 y el Ejemplo Comparativo 1 al Ejemplo Comparativo 7.

15

Tabla 5

	Pérdida por abrasión (g/10 min)	$\tan \delta$ (MPa)
Ejemplo 1	0,140	0,194
Ejemplo 2	0,163	0,181
Ejemplo 3	0,161	0,151
Ejemplo 4	0,161	0,160
Ejemplo 5	0,133	0,186
Ejemplo 6	0,196	0,163
Ejemplo 7	0,133	0,198
Ejemplo 8	0,181	0,177
Ejemplo 9	0,210	0,156
Ejemplo 10	0,115	0,188
Ejemplo 11	0,134	0,155
Ejemplo 12	0,113	0,198
Ejemplo 13	0,134	0,160
Ejemplo comparativo 1	0,237	0,179
Ejemplo comparativo 2	0,196	0,203
Ejemplo comparativo 3	0,134	0,223
Ejemplo comparativo 4	0,148	0,230
Ejemplo comparativo 5	0,221	0,195
Ejemplo comparativo 6	0,226	0,197
Ejemplo comparativo 7	0,196	0,198

20 Se encontró a partir de los resultados de la Tabla 3, Tabla 5 y Figura 6 que, usando un negro de humo en el que cada uno del número total de sitios activos representados por  $\Delta D \times N_2SA$  y la cantidad de hidrógeno representada por  $A(1)/w$  cae dentro del intervalo predeterminado, cada caucho vulcanizado fabricado usando cada negro de humo obtenido en el Ejemplo 1 al Ejemplo 13 tiene un bajo factor de pérdida  $\tan\delta$  y suprime la generación de calor y además tiene una baja pérdida por abrasión y puede ejercer resistencia a la abrasión (puede lograr tanto una baja generación de calor como una baja resistencia a la abrasión).

25 Por el contrario, se encontró a partir de los resultados de la Tabla 3, la Tabla 5 y la Figura 6 que, usando un negro de humo en el que el número total de sitios activos representados por  $\Delta D \times N_2SA$  y la cantidad de hidrógeno representada por  $A(1)/w$  están fuera del intervalo predeterminado, cada caucho vulcanizado fabricado usando cada negro de humo para comparación obtenido en el Ejemplo Comparativo 1 al Ejemplo Comparativo 7 tiene un alto factor de pérdida

tanδ, una alta cantidad de generación de calor, una gran pérdida por abrasión y una mala resistencia a la abrasión (no puede lograr tanto una baja generación de calor como una baja resistencia a la abrasión) cuando cada negro de humo se incorpora en la composición de caucho.

**Aplicabilidad industrial**

- 5 La presente invención puede proporcionar un nuevo negro de humo que puede ejercer una resistencia a la abrasión superior mientras que suprime la generación de calor cuando se incorpora en una composición de caucho, tal como una composición de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, y proporciona además un método para producir el negro de humo, y una composición de caucho.

**Lista de signos de referencia**

- 10 1 Puerto de introducción de gas que contiene oxígeno  
2 Quemador de combustión  
3 Zona de combustión de combustible  
4 Boquilla de introducción de aceite materia prima  
5 Zona de introducción de materia prima y de reacción primaria  
15 6 Boquilla de introducción de aceite aditivo  
7 Boquilla de introducción de líquido de refrigeración  
8 Zona de introducción de aceite aditivo  
9 Zona de reacción secundaria

**REIVINDICACIONES**

1. Un negro de humo, en donde

5 El número total de sitios activos, representado por el producto de la anchura total a la mitad del máximo de un pico de dispersión Raman, que aparece en el intervalo de 1340 a 1360  $\text{cm}^{-1}$  cuando la longitud de onda de excitación es de 532 nm, y la superficie específica cuando se adsorbe gas nitrógeno, es de  $3,60 \times 10^4$  -  $8,20 \times 10^4$  ( $\text{cm}^{-1} \cdot \text{m}^2/\text{g}$ ),

En donde la anchura total a la mitad del máximo de un pico de dispersión Raman se mide y calcula como se describe adicionalmente en la descripción, y

10 Cuando la señal de resonancia magnética nuclear de un proceso de relajación espín-espín observada mediante un método de eco en estado sólido está representada por la suma de una primera señal y una segunda señal que tiene una constante de tiempo mayor que la de la primera señal, la cantidad de hidrógeno representada por la intensidad de la señal por unidad de masa en el tiempo 0 de la primera señal es 50,0 a 250,0 (/g),

En donde la cantidad de hidrógeno se mide y calcula como se describe adicionalmente en la descripción.

2. Un método para producir el negro de humo según la reivindicación 1, que comprende realizar secuencialmente:

15 Una etapa de reacción primaria de poner en contacto un aceite materia prima, que tiene una relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno de 10,0 a 20,0, con un gas de combustión para generar un reaccionante primario, y

20 Una etapa de reacción secundaria de hacer reaccionar con el reaccionante primario un aceite aditivo que tiene una relación de la masa de carbono a la masa de hidrógeno de 5,0 o más y menos de 10,0 en una cantidad de 0,20 a 1,00 veces la masa del aceite materia prima.

3. El método para producir el negro de humo según la reivindicación 2, que usa un reactor que incluye secuencialmente una zona de combustión de combustible, una zona de introducción de materia prima y una zona de introducción de aceite aditivo, desde la dirección aguas arriba a la de aguas abajo en una trayectoria de flujo de gas, método que comprende:

25 Como etapa de reacción primaria, introducir, mezclar y quemar un gas que contiene oxígeno y un combustible en la zona de combustión de combustible para generar un flujo de gas de combustión a alta temperatura, e introducir el aceite materia prima en la zona de introducción de materia prima mientras se introduce el flujo de gas de combustión a alta temperatura para generar el reaccionante primario, y a continuación

Como etapa de reacción secundaria, introducir el aceite aditivo en la zona de introducción de aceite aditivo.

30 4. Una composición de caucho, que comprende de 20 a 150 partes en masa del negro de humo según la reivindicación 1 con respecto a 100 partes en masa de un componente de caucho.

Figura 1

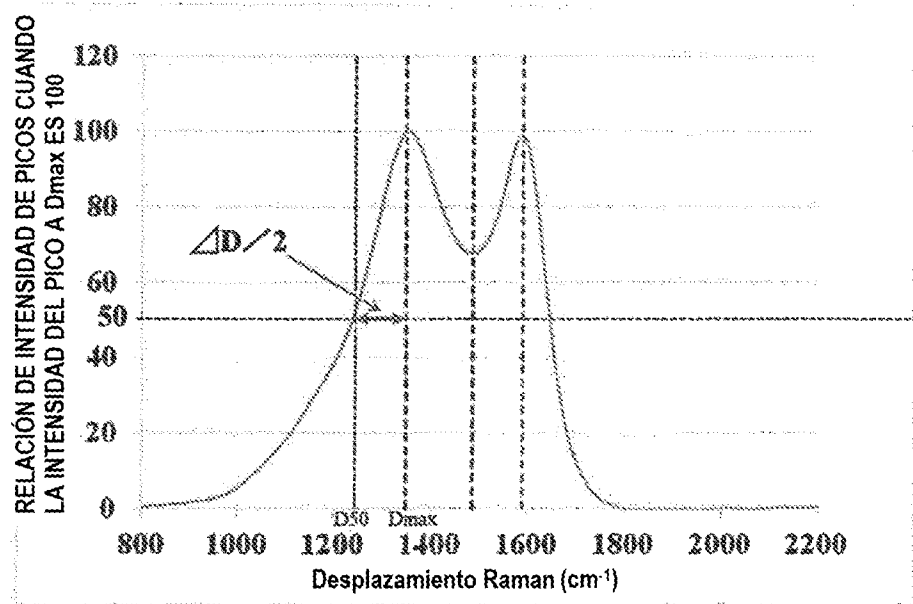


Figura 2

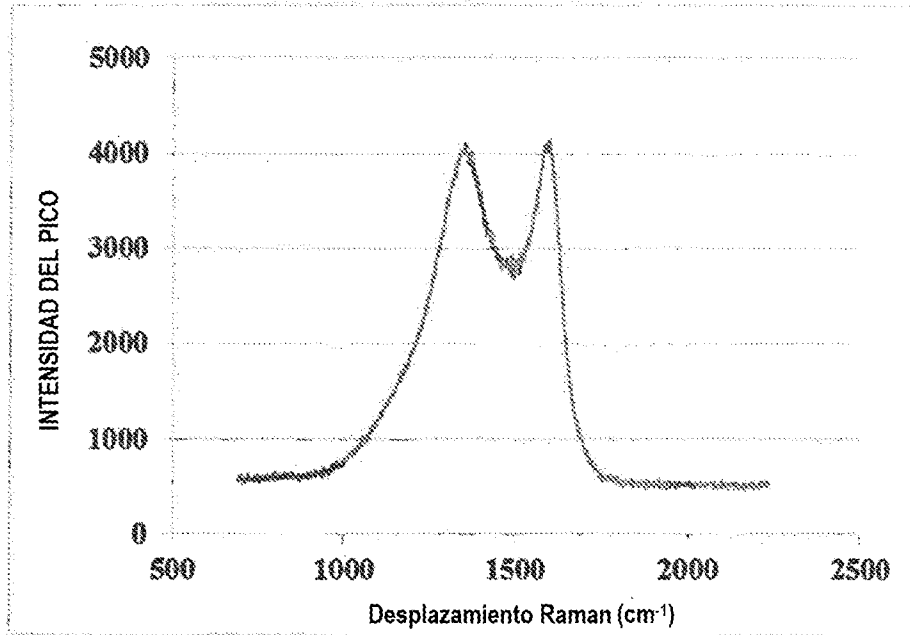


Figura 3

INTENSIDAD DE LA SEÑAL [a.u.]  $\propto$   
MAGNETIZACIÓN EN LA  
DIRECCIÓN DEL EJE Y

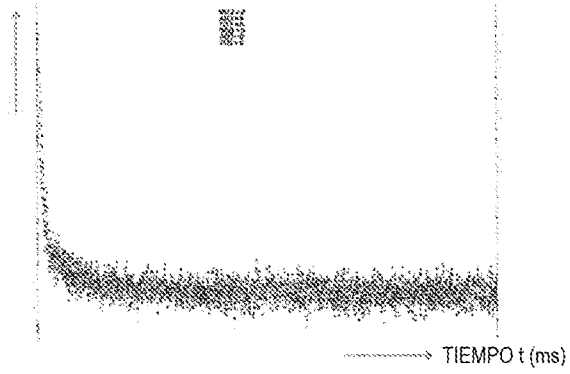


Figura 4

INTENSIDAD DE  
LA SEÑAL

A(1)  
 $\propto$   
CANTIDAD  
DE ÁTOMOS  
DE  
HIDRÓGENO

$$f(t) = A(1) \exp\left[-\frac{t}{T2(1)}\right] + A(2) \exp\left[-\frac{t}{T2(2)}\right]$$

A(2)

TIEMPO t (ms)

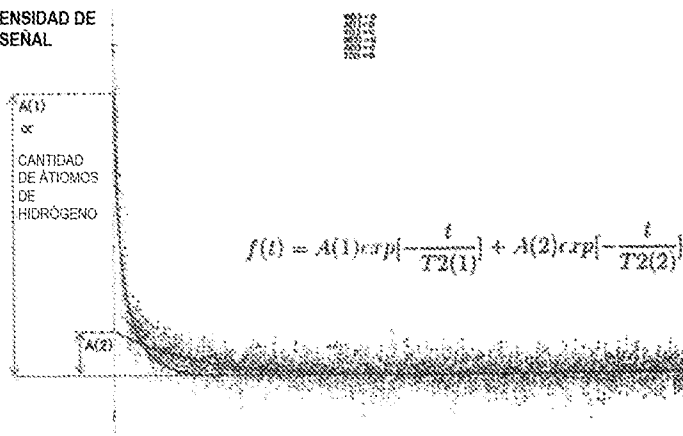


Figura 5

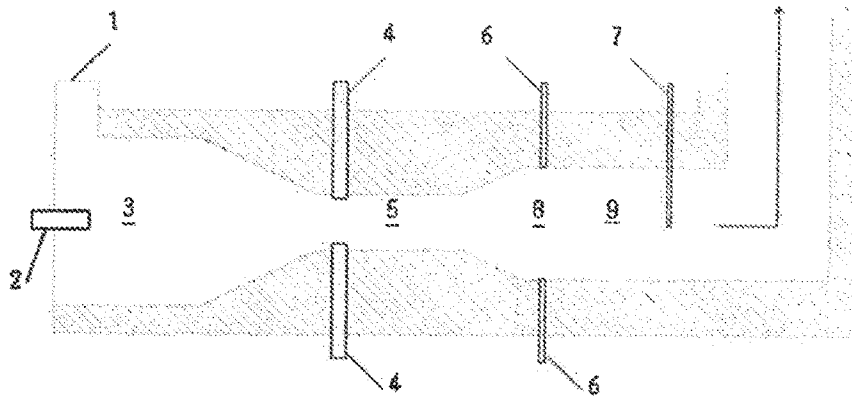


Figura 6

