(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 383 250**

(51) Int. CI.:

C08F 253/00	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
C08F 2/22	(2006.01)
C08C 1/14	(2006.01)
B60C 1/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Número de solicitud europea: **10006157 .1**

(96) Fecha de presentación: **02.06.2004**

(97) Número de publicación de la solicitud: **2223945**

(97) Fecha de publicación de la solicitud: **01.09.2010**

(54) Título: **Composición de caucho y cubierta de neumático**

(30) Prioridad:
02.06.2003 JP 2003156533
02.06.2003 JP 2003156545
02.06.2003 JP 2003156579
02.06.2003 JP 2003156588

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:
19.06.2012

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:
19.06.2012

(73) Titular/es:
BRIDGESTONE CORPORATION
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-8340, JP

(72) Inventor/es:
Kondo, Hajime

(74) Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

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

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho y cubierta de neumático.

Campo técnico

Esta invención se refiere a una composición de caucho que comprende un caucho natural modificado así como a una cubierta de neumático que usa tal composición de caucho.

Antecedentes de la técnica

Es bien conocida una técnica de injertar caucho natural con un compuesto de vinilo, y ya se producen látex MG y similares y se ponen en uso práctico como adhesivo o similares (por ejemplo, los documentos JP-A-2000-319339, JP-A-2002-138266). En este caucho natural injertado, sin embargo, una mayor cantidad del compuesto de vinilo (20-25% en peso) se injerta como monómero para cambiar las características del caucho natural mismo, de modo que las propiedades físicas inherentes al caucho natural (viscoelasticidad, curva de tensión-deformación en un ensayo de tracción o similares) cambian en gran parte. Además, cuando el caucho natural injertado se mezcla con negro de carbono y/o sílice, se provoca una seria elevación de la viscosidad para disminuir la procesabilidad. Además, cuando se introduce una mayor cantidad del otro monómero en la cadena molecular del caucho natural, las propiedades físicas se vuelven totalmente diferentes de aquellas inherentes al caucho natural. Por lo tanto, se provoca el problema de que tal caucho natural injertado no puede utilizar bien los métodos convencionales haciendo el mejor uso de las propiedades físicas inherentes al caucho natural.

Como técnica para mejorar la propiedad de refuerzo y afinidad de un polímero con una carga tal como negro de carbono, sílice o similares, se desarrollaron una modificación terminal, una copolimerización con un monómero que contiene un grupo funcional, etc. en el campo de los cauchos sintéticos. Por otra parte, el caucho natural se usa en mayor cantidad debido a las excelentes propiedades físicas, pero no se conoce una técnica en la que el caucho natural mismo se mejore en gran parte para hacer la propiedad de refuerzo y afinidad a la carga igual a aquella del anterior caucho sintético modificado.

Por otra parte, se propone una técnica en la que un éster de un alcohol polivalente con un ácido carboxílico insaturado, un compuesto orgánico que tiene un enlace insaturado, o un monómero de vinilo se mezclan con caucho natural para realizar una polimerización por injerto, una técnica de epoxidizar caucho natural, etc. (por ejemplo, los documentos JP-A-5-287121, JP-A-6-329702, JP-A-9-25468, JP-A-2002-348559). Particularmente, la técnica anterior no es una técnica cuyo objetivo es la mejora de la propiedad de refuerzo y afinidad con la carga tal como negro de carbono, sílice o similares, sino que es una técnica para cambiar en gran parte las propiedades físicas inherentes al caucho natural. En estas técnicas, sin embargo, hay problemas de que se genera un olor en la masticación o similares, y la resistencia a la congelación es baja en un área tal que la temperatura ambiente se vuelve no más alta de 10ºC en la estación de invierno. Además, no se puede decir que estas técnicas desarrollen los suficientes efectos de mejora.

Sumario de la invención

Es, por lo tanto, un objetivo de la invención resolver los anteriormente mencionados problemas de las técnicas convencionales y proporcionar un caucho natural modificado que tenga excelente reducción del olor y resistencia a la congelación en almacenamiento, manteniendo las propiedades físicas inherentes al caucho natural.

Es otro objetivo de la invención proporcionar un nuevo látex de caucho natural modificado.

Es otro objetivo de la invención proporcionar un caucho natural modificado que tenga excelente propiedad de refuerzo y afinidad con una carga tal como negro de carbono, sílice o similares y sea capaz de mejorar el factor de pérdida y la resistencia al desgaste.

Es un objetivo adicional más de la invención proporcionar una composición de caucho mezclada con el anterior caucho natural modificado y una cubierta de neumático que usa la misma.

Según la invención, se proporciona una composición de caucho que comprende un caucho natural modificado, que se obtiene polimerizando por injerto de látex de caucho natural con un monómero que contiene grupo polar y a continuación coagulando y secando, y negro de carbono y/o sílice, en la que la relación de injerto del monómero que contiene grupo polar es 0,01-5,0% en masa, preferentemente 0,1-3,0% en masa, más preferentemente 0,2-1,0% en masa para el látex de caucho natural.

En la realización preferible de la invención, el grupo polar es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imido, grupo amido, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno y grupo heterocíclico que contiene oxígeno.

Según la invención, se proporciona adicionalmente una cubierta de neumático caracterizada por aplicar una

composición de caucho según la invención a un miembro que constituye un neumático.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

El caucho natural modificado según la invención es obtenible añadiendo un monómero que contiene grupo polar a látex de caucho natural y añadir adicionalmente un iniciador de polimerización y efectuar una polimerización en emulsión y a continuación coagular y secar el polímero resultante. De este modo, una pequeña cantidad del monómero que contiene grupo polar se polimeriza por injerto (polimerizado en emulsión) al látex de caucho natural, de modo que las propiedades físicas inherentes al caucho natural se mantienen suficientemente sin deteriorar la procesabilidad y se puede mejorar la propiedad de refuerzo y afinidad con una carga. Además, el monómero que se va a polimerizar por injerto tiene un grupo polar, de modo que se puede disminuir el olor producido en la masticación o similares. Porque, se supone que la substancia que provoca el olor es capturada por el grupo polar para producir la disminución del olor. Además, la polimerización por injerto del monómero que contiene el grupo polar a la molécula del caucho natural cambia algo la estructura estérica de la molécula de caucho natural para retrasar en gran parte la velocidad de cristalización estática y por consiguiente se puede mejorar considerablemente la resistencia a la congelación en el almacenamiento en un área a baja temperatura. Además, cuando tal caucho natural modificado se mezcla con negro de carbono y/o sílice para formar una composición de caucho, se pueden mejorar considerablemente las propiedades tales como factor de pérdida, resistencia al desgaste y similares.

El látex de caucho natural usado en la invención es un látex ordinario y puede incluir un látex de campo, un látex tratado con amoníaco, un látex concentrado centrífugamente, un látex desproteinizado tratado con un tensioactivo o una enzima y una combinación de dos o más látex.

El monómero que contiene grupo polar usado en la invención no está particularmente limitado a menos que por lo menos un grupo polar esté incluido en la molécula del monómero. Como ejemplo concreto de grupo polar se puede mencionar preferentemente un grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imido, grupo amido, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno y grupo heterocíclico que contiene oxígeno.

Los monómeros que contienen grupo polar se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Como monómero que contiene grupo amino, hay monómeros polimerizables que contienen en su molécula por lo menos un grupo amino seleccionado de grupos amino primario, secundario y terciario. Entre ellos, es particularmente preferible un monómero que contiene un grupo amino terciario tal como (met)acrilato de dialquilaminoalquilo o similares. Estos monómeros que contienen un grupo amino se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

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

Como monómero que contiene un grupo amino secundario se mencionan (1) anilinoestirenos tales como anilinoestireno, β-fenil-p-anilinoestireno, β-ciano-p-anilinoestireno, β-ciano-β-metil-p-anilinoestireno, β-cloro-p-anilinoestireno, β-carboxi-p-anilinoestireno, β-metoxicarbonil-p-anilinoestireno, β-(2-hidroxietoxi)carbonil-p-anilinoestireno, β-formil-p-anilinoestireno, β-formil-β-metil-p-anilinoestireno, α-carboxi-β-carboxi-β-fenil-p-anilinoestireno y similares; (2) anilinofenilbutadienos tales como 1-anilinofenil-1,3-butadieno, 1-anilinofenil-3-metil-1,3-butadieno, 1-anilinofenil-3-cloro-1,3-butadieno, 3-anilinofenil-2-metil-1,3-butadieno, 1-anilinometil-2-cloro-1,3-butadieno, 2-anilinofenil-1,3-butadieno, 2-anilinofenil-3-metil-1,3-butadieno, 2-anilinofenil-3-cloro-1,3-butadieno y similares; y (3) (met)acrilamidas N-monosubstituidas tales como N-metil(met)acrilamida, N-etil(met)acrilamida, N-metilolacrilamida, N-(4-anilinofenil)metacrilamida y similares.

Como monómero que contiene un grupo amino terciario se mencionan acrilato de aminoalquilo N,N-disubstituido, aminoalquilacrilamida N,N-disubstituida, grupo piridilo que contiene compuesto de vinilo, etc.

Como acrilato de aminoalquilo N,N-disubstituido se mencionan ésteres de ácido acrílico o ácido metacrílico tales como (met)acrilato de N,N-dimetilaminometilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminoetilo, (met)acrilato de dimetilaminopropilo, (met)acrilato de N,N-dimetilaminobutilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminoetilo, (met)acrilato de N,N-dietilaminopropilo, (met)acrilato de 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, acriloilmorfolina, etc. Particularmente son preferibles (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 aminoalquilacrilamida N,N-disubstituida se mencionan 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, etc. Particularmente son preferibles N,N-dimetilaminopropil-(met)acrilamida, N,N-dietilaminopropil-(met)acrilamida, N,N-dioctilaminopropil-(met)acrilamida y similares.

También se puede usar en lugar del grupo amino un grupo heterocíclico que contiene nitrógeno. Como grupo heterocíclico que contiene nitrógeno se menciona pirrol, histidina, imidazol, triazolidina, triazol, triazina, piridina, pirimidina, pirazina, indol, quinolina, purina, fenazina, pteridina, melanina, etc.

El heterociclo que contiene nitrógeno puede contener el otro heteroátomo en su anillo.

Como compuesto vinílico que contienen un grupo piridilo se menciona, por ejemplo, 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 5-metil-2-vinilpiridina, 5-etil-2-vinilpiridina, etc. Particularmente son preferibles 2-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y similares.

Como monómero que contiene grupo nitrilo están (met)acrilonitrilo, cianuro de vinilideno, etc. Se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

Como monómero que contiene grupo hidroxilo se mencionan monómeros polimerizables que tienen en una molécula por lo menos un grupo hidroxilo seleccionado de grupos hidroxilo primario, secundario y terciario. Como tal monómero, hay monómeros de ácido carboxílico insaturado que contiene grupo hidroxilo, monómeros de éter vinílico que contiene grupo hidroxilo, monómeros de vinilcetona que contienen grupo hidroxilo y similares. Como ejemplo concreto de tal monómero que contiene grupo hidroxilo, hay (met)acrilatos de hidroxialquilo tales como (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; mono(met)acrilatos de polialquilenglicol (el número de unidades de alquilenglicol es, por ejemplo, 2-23) tales como polietilenglicol, poliproilenglicol y similares; amidas insaturadas que contienen grupo hidroxilo tales como N-hidroximetil-(met)acrilamida, N-(2-hidroxietil)-(met)acrilamida, N,N-bis(2-hidroximetil)-(met)acrilamida y similares; compuestos vinilaromáticos que contienen grupo hidroxilo tales como o-hidroxiestireno, m-hidroxiestiereno, p-hidroxiestireno, o-hidroxi-α-metilestireno, m-hidroxi-α-metilestireno, p-hidroxi-α-metilestireno, alcohol p-vinilbencílico y similares; y (met)acrilatos. Entre ellos, son preferibles los monómeros de ácido carboxílico insaturado que contienen grupo hidroxilo, (met)acrilatos de hidroxialquilo, compuestos vinilaromáticos que contienen grupo hidroxilo, y son particularmente preferibles los monómeros de ácido carboxílico insaturado que contienen grupo hidroxilo. Como monómero de ácido carboxílico insaturado que contiene grupo hidroxilo, hay ésteres, amidas, anhídridos y similares de ácido acrílico, ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico y similares, y son particularmente preferibles compuestos de éster de ácido acrílico y ácido metacrílico.

Como monómero que contiene grupo carboxilo se menciona ácidos carboxílicos insaturados tales como ácido (met)acrílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido itacónico, ácido tetracónico, ácido cinámico y similares; ésteres que contienen grupo carboxilo libre tales como monoésteres de un ácido carboxílico polivalente no polimerizable tal como ácido ftálico, ácido succínico, ácido adípico o similares con un compuesto insaturado que contiene grupo hidroxi tal como alcohol (met)alílico, (met)acrilato de 2-hidroxietilo o similares, y sus sales. Entre estos, son particularmente preferibles los ácidos carboxílicos insaturados. Estos monómeros se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Como monómero que contiene grupo epoxi se mencionan (met)alil-glicidil-éter, (met)acrilato de glicidilo, (met)acrilato de 3,4-oxiciclohexilo, etc. Estos monómeros se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

Como iniciador para la polimerización por injerto, se puede hacer uso de varios iniciadores, por ejemplo, un iniciador para polimerización en emulsión y similares, sin estar particularmente limitados, y tampoco el método de añadir el iniciador está particularmente limitado. Como iniciador usado usualmente se mencionan peróxido de benzoilo, peróxido de hidrógeno, hidroperóxido de cumeno, hidroperóxido de terc-butilo, peróxido de di-terc-butilo, 2,2-azobisisobutilonitrilo, hidrocloruro de 2,2-azobis(2-diaminopropano), dihidrocloruro de 2,2-azobis(2-diaminopropano), 2,2-azobis(2,4-dimetilvaleronitrilo), persulfato de potasio, persulfato de sodio, persulfato de amonio, etc. Además, es preferible usar un iniciador de polimerización de tipo redox para rebajar la temperatura de polimerización. Como agente reductor a combinar con el peróxido usado en el iniciador de polimerización de tipo redox se mencionan tetraetilenpentamina, mercaptanos, sulfito ácido de sodio, hierro metálico reductor, ácido ascórbico, etc. Particularmente, es preferible una combinación de hidroperóxido de terc-butilo y tetraetilenpentamina como iniciador de polimerización de tipo redox.

La polimerización por injerto según la invención es una polimerización en emulsión usual en la que el monómero que contiene el grupo polar se añade a látex de caucho natural y se polimeriza a una temperatura dada con agitación. En este caso, el monómero que contiene grupo polar se añade previamente con agua y un agente emulsionante y se emulsiona suficientemente y se añade al látex de caucho natural, o el monómero que contiene grupo polar se añade directamente al látex de caucho natural y un agente emulsionante se añade antes o después de la adición del monómero que contiene grupo polar, si es necesario. El agente emulsionante no está particularmente limitado e

incluye, por ejemplo, un tensioactivo no iónico tal como polioxietileno-lauril-éter o similares.

Considerando que la resistencia a la congelación y la reducción del olor se mejoran manteniendo las propiedades físicas inherentes al caucho natural, o considerando que el factor de pérdida y la resistencia al desgaste se mejoran sin deteriorar la procesabilidad en la mezcla con negro de carbono o sílice, es importante introducir uniformemente una pequeña cantidad del grupo polar en la molécula de caucho natural. Con este fin, la cantidad de iniciador de polimerización añadido es preferentemente 1-100% mol, más preferentemente 10-100% mol por 100 mol del monómero que contiene grupo polar. Los componentes anteriormente mencionados se cargan en un recipiente de reacción y se polimerizan por injerto a 30-80ºC durante de 10 minutos a 7 horas para obtener un látex de caucho natural modificado. El látex de caucho natural modificado obtenido de este modo se coagula adicionalmente y se lava y seca usando una máquina de secar tal como un secador a vacío, secador de aire, secador de tambor o similares para obtener un caucho natural modificado.

En el caucho natural modificado según la invención, la relación de injerto del monómero que contiene grupo polar es 0,01-5% en masa, más preferentemente 0,1-3,0% en masa, lo más preferentemente 0,2-1% en masa basado en el componente de caucho del látex de caucho natural. Cuando la relación de injerto del monómero que contiene grupo polar es menor de 0,01% en masa, hay un riesgo de que el efecto de mejorar la reducción de olor o la resistencia a la congelación en el almacenamiento no se obtenga suficientemente o que el efecto de mejora del factor de pérdida y resistencia al desgaste en la composición de caucho no se obtenga suficientemente. Mientras que, cuando la relación de injerto excede de 5% en masa, las propiedades inherentes al caucho natural (viscoelasticidad, curva de tensión-deformación en un ensayo de tracción o similares) cambien enormemente y por lo consiguiente los métodos convencionales que hacen el mejor uso de las propiedades físicas inherentes al caucho natural no se pueden utilizar bien y también hay un riesgo de que la procesabilidad se deteriore en gran medida.

La composición de caucho según la invención comprende el anteriormente modificado caucho natural como componente de caucho. En este caso, es preferible que el contenido del caucho natural modificado sea por lo menos 15% en masa. Cuando el contenido es menor de 15% en masa, hay un riesgo de que no se obtenga el efecto de mejora del factor de pérdida y la resistencia al desgaste como composición de caucho.

Como componente de caucho usado conjuntamente con el caucho natural modificado se menciona caucho natural usual y cauchos sintéticos basados en dieno. Como caucho sintético basado en dieno, están el copolímero de estireno-butadieno (SBR), polibutadieno (BR), poliisopreno (IR), caucho butílico (IIR), copolímero de etileno-propileno y una de sus mezclas.

Adicionalmente, la composición de caucho contiene negro de carbono y/o sílice como carga. Una cantidad de la carga mezclada es 30-120 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho. Cuando la cantidad es menor de 30 partes en masa, el efecto de mejora de la propiedad de refuerzo y otras propiedades no se desarrolla suficientemente, aunque cuando excede de 120 partes en masa, la procesabilidad disminuye.

Como negro de carbono se pueden usar todos los comercialmente disponibles. Entre ellos, es preferible usar negros de carbono de grados SAF, ISAF, HAF, FEF y GPF. Como sílice se pueden usar todas las comercialmente disponibles. Entre ellas, es preferible usar sílice húmeda, sílice seca o sílice coloidal. Particularmente, es preferible que la sílice tenga un BET de no menos de 150 m^2/g, más preferentemente no menos de 170 m^2/g, lo más preferentemente no menos de 190 m^2/g. Como sílice que satisface tales requerimientos, hay comercialmente disponibles productos tales como Nipsil AQ, Nipsil KQ y similares.

La composición de caucho se puede mezclar apropiadamente con los aditivos usualmente usados en la industria del caucho tales como otra carga de refuerzo, agente vulcanizante, acelerador de vulcanización, antioxidante, agente de ablandamiento y similares, si es necesario.

Dado que la composición de caucho según la invención mejora considerablemente las propiedades tales como factor de pérdida, resistencia al desgaste y similares como se mencionó previamente, es particularmente preferible usar tal composición de caucho en una cubierta de neumático.

Los siguientes ejemplos se dan como ilustración de la invención y no se pretende que sean sus limitaciones.

Ejemplo de producción 1

(1) Etapa de modificación del látex de caucho natural

Se somete un látex de campo a una separación centrífuga con un separador de látex (fabricado por Saito Enshin Kogyo Co., Ltd.) a una velocidad de giro de 7500 rpm para obtener un látex concentrado que tiene una concentración de caucho de 60%. Se cargan 1000 g del látex concentrado en un recipiente de acero inoxidable provisto de un agitador y una camisa de temperatura regulada, y una emulsión previamente formada añadiendo 10 ml de agua y 90 mg de un agente emulsionante (Emulgen 1108, fabricado por Kao Corporation) a 30 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo se añade conjuntamente con 990 ml de agua, y a continuación se agita durante 30 minutos burbujeando con nitrógeno. A continuación, se añaden 1,2 g de hidroperóxido de terc-butilo y 1,2 g de tetraetilenpentamina como iniciador de polimerización para efectuar la reacción a 40ºC durante 30 minutos, por lo

que se obtiene un látex de caucho natural modificado.

(2) Etapa de coagulación y secado

A continuación, el látex de caucho natural modificado se coagula añadiendo ácido fórmico para ajustar el pH a 4,7. La materia sólida obtenida de este modo se trata con un mazo 5 veces y se desmenuza a través de una trituradora y se seca por medio de un secador de aire caliente a 110ºC durante 210 minutos para obtener un caucho natural modificado A. Se confirma por el peso del caucho natural modificado A obtenido que la conversión de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo como monómero que contiene grupo polar es 100%. Además, cuando la separación del homopolímero se lleva a cabo extrayendo el caucho natural modificado A con éter de petróleo y extrayendo adicionalmente con una mezcla disolvente de acetona y metanol 2:1, se confirma que el homopolímero no se detecta en el análisis del extracto y 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural. En este ejemplo, 3,0 g de metacrilato de N,N-dimetilaminoetilo se añaden a 600 g de látex (60% de 1000 g del látex concentrado), de modo que la relación de injerto es 3,0/600 = 0,5%.

Ejemplos de producción 2-8

Los cauchos naturales modificados B, C, D, E, F, G, H se obtienen de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usan 2,1 g de metacrilato de 2-hidroxietilo en el Ejemplo de Producción 2, 1,7 g de 4-vinilpiridina en el Ejemplo de Producción 3, 2,1 g de ácido itacónico en el Ejemplo de Producción 4, 1,4 g de ácido metacrílico en el Ejemplo de Producción 5, 1,7 g de acrilonitrilo en el Ejemplo de Producción 6, 2,3 g de metacrilato de glicidilo en el Ejemplo de Producción 7, y 2,8 g de metacrilamida en el Ejemplo de Producción 8 en lugar de 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, respectivamente. Cuando los cauchos naturales modificados B-H se analizan de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural.

Ejemplos de Producción 9, 10

Los cauchos naturales modificados I, J se obtienen de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que la cantidad de adición y el tipo de monómero que contiene grupo polar, las cantidades de agente emulsionante e iniciador de polimerización y el tiempo de reacción se cambian como se muestra en la Tabla 1, respectivamente. Cuando los cauchos naturales modificados I, J se analizan de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, se confirma que la conversión del monómero es 98,2% en el caucho natural modificado I y 98,7% en el caucho natural modificado J, respectivamente. Además, cuando la cantidad de homopolímero se analiza por extracción, se confirma que es el 4,8% del monómero en el caucho natural modificado I y el 4,1% en el monómero de caucho natural modificado J, respectivamente.

Ejemplo de Producción 11

Se obtiene un caucho natural sólido K coagulando directamente y secando látex de caucho natural sin modificación.

Ejemplos de Producción 12-15

Los cauchos naturales modificados L, M, N se obtienen de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usan 3,0 g de N,N-dimetilvinilbencilamina en el Ejemplo de Producción 12, 3,0 g de N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida en el Ejemplo de Producción 13, 3,0 g de N-(3-dimetilaminopropil)acrilamida en el Ejemplo de Producción 14 y 1,7 g de 2-vinilpiridina en el Ejemplo de Producción 15 en lugar de 3,0 g de metacrilato de N,N-dietilaminoetilo, respectivamente. Cuando los cauchos naturales modificados L-N se analizan de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, se confirma que el 100% del monómero añadido se introduce en la molécula de caucho natural.

Tabla 1

Caucho natural modificado	Monómero que contiene grupo polar	Cantidad de adición (g)	Cantidad de adición de tensioactivo (g)	t-BHPO (g)	TEPA (g)	Tiempo de reacción
A	Metacrilato de N,N-dietilaminoetilo	3,0	0,09	1,2	1,2	30 minutos
B	Metacrilato de 2-hidroxietilo	2,1	0,09	1,2	1,2	30 minutos
C	4-vinilpiridina	1,7	0,09	1,2	1,2	30 minutos
D	Ácido itacónico	2,1	0,09	1,2	1,2	30 minutos
E	Ácido metacrílico	1,4	0,09	1,2	1,2	30 minutos
F	Acrilonitrilo	1,7	0,09	1,2	1,2	30 minutos
G	Metacrilato de glicidilo	2,3	0,09	1,2	1,2	30 minutos
H	Metacrilamida	2,8	0,09	1,2	1,2	30 minutos
I	Metacrilato de N,N-dietilaminoetilo	60,0	1,8	0,6	0,6	2 horas
J	Metacrilato de 2-hidroxietilo	60,0	1,8	0,6	0,6	2 horas
K	-	-	-	-	-	-
L	N,N-dimetilvinilbencilamina	3,0	0.09	1,2	1,2	30 minutos
M	N-(3-dimetilaminopropil)metacrilamida	3,0	0,09	1,2	1,2	30 minutos
N	N-(3-dimetilaminopropil)acrilamida	3,0	0,09	1,2	1,2	30 minutos
O	2-vinilpiridina	1,7	0,09	1,2	1,2	30 minutos

Ejemplos 1-12, Ejemplos Comparativos 1-3

Con respecto a los cauchos naturales modificados A-O de los Ejemplos de Producción 1-15, la dureza y la concentración de olor se miden por los siguientes métodos para obtener los resultados como se muestra en la Tabla 2.

La dureza se mide según la JIS K6253 (1997) después de que cada uno de los cauchos naturales modificados se mantiene en un refrigerador de 5ºC durante 48 horas o en aire de 24ºC durante 48 horas.

La concentración de olor se mide como sigue: A principio, cada caucho natural modificado se mastica, y en el momento de alcanzar una temperatura de masticación de 140ºC, se recoge el gas del olor de un puerto de descarga de una máquina de mezcla en una bosa de tedlar por medio de una bomba. A continuación, una cantidad regulada de aire que no tiene olor se carga en una bolsa de muestreo por medio de una bomba y se sella con un tapón, y se saca de la bolsa de tedlar una cantidad dada de la muestra de gas de olor por medio de una jeringa de inyección y se vierte en la bolsa de muestreo para obtener una muestra de gas de olor diluida. El olor de la muestra de gas de olor diluida se huele por cuatro panelistas para medir múltiples diluciones hasta que el olor no se huele apreciablemente y se calcula su valor medio. La concentración de olor se evalúa por el valor medio de la dilución múltiple, en el que cuanto más pequeño es el valor más bajo es el olor.

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11	Ejemplo 12
Caucho natural modificado	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Dureza a 24ºC (mantenida durante 48 horas)	20	20	20	19	20	20	20	21	37	35	20	20	21	20	20
Dureza en refrigeración a 5ºC (mantenida durante 84 horas)	22	21	23	21	22	23	22	24	39	38	42	21	23	23	22
Concentración de olor	150	100	150	200	200	100	100	150	1200	500	2000	150	200	200	150

Ejemplos 13-40, Ejemplos Comparativos 4-5

Se prepara una composición de caucho usando los cauchos naturales modificados A-J y L-O obtenidos en los Ejemplos de Producción 1-10 y 12-15, respectivamente, según una receta de mezcal I o II mostrada en la Tabla 3. Para la comparación, se prepara una composición de caucho usando el caucho natural K del Ejemplo de Producción 11 según la misma receta de mezcla.

Con respecto a estas composiciones de caucho se mide la viscosidad Mooney (ML_{1+4}, 130ºC). Adicionalmente, las propiedades de un vulcanizado tales como resistencia a la tracción (MPa), factor de pérdida (tan δ, 50ºC) y resistencia al desgaste (representada por un índice en base a que el del Ejemplo Comparativo 4 o 5 es 100) tal como se mide después de que la composición de caucho de la receta de mezcla I se vulcaniza a 145ºC durante 33 minutos y la composición de caucho de la receta de mezcla II se vulcaniza a 160ºC durante 15 minutos. Los resultados medidos se muestran en la Tabla 4.

Además, el método de medida de cada propiedad es como sigue.

(1) La viscosidad Mooney de la composición de caucho (ML_{1+4}, 130ºC) se mide según la JIS K6300-1994.

(2) Resistencia a la tracción

La resistencia a la tracción (Tb) se mide según la JIS K6301-1995

(3) Tan δ

Un valor de tan δ se mide usando un dispositivo de medida de viscoelasticidad (fabricado por Rheometrix Corporation) en condiciones en las que la temperatura es 50ºC, la deformación es 5% y la frecuencia 15 Hz. Cuanto más pequeño es el valor, más bajo es el factor de pérdida.

(4) Resistencia al desgaste

La resistencia al desgaste se evalúa midiendo la cantidad gastada con una relación de deslizamiento de 60% y temperatura ambiente por medio de un medidor de abrasión de Lambourn y está representada por un índice en base a que el del Ejemplo Comparativo 4 o 5 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice mejor será la resistencia al desgaste.

Tabla 3

	Receta de mezcla I (partes en masa)	Receta de mezcla II (partes en masa)
Caucho natural modificado	100	100
Negro de carbono N339	50	
Sílice *1		55
Agente de copulación de silano *2		5,5
Aceite aromático	5	10
Acido esteárico	2	2
Antioxidante 6C*3	1	1
Blanco de cinc	3	3
Acelerador de vulcanización DZ*4	0,8	
Acelerador de vulcanización DPG*5		1
Acelerador de vulcanización DM*6		1
Acelerador de vulcanización NS*7		1
Azufre	1	1,5

*1: Nipsil AQ, fabricada por Nippon Silica Kogyo Co., Ltd.

*2 Si69, fabricada por Degussa, tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo)

*3 N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina

*4: N,N'-diciclohexil-2-benzotiazolilsulfenamida

*5: difenilguanidina

*6: disulfuro de dibenzotiazilo

*7: N-t-butil-2-benzotiazilsulfenamida

Tabla 4

Receta de mezcla I

	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo comparativo 4	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26
Caucho natural modificado	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Viscosidad mooney (ML_{1+4}, 130ºC)	78	75	76	77	75	72	74	75	92	89	73	75	74	73	76
Tb (MPa)	27,3	27,1	27,0	27,0	26,8	27,2	26,9	26,7	25,8	26,1	25,3	27,2	27,1	27,2	26,9
Tan δ (50ºC)	0,153	0,157	0,151	0,162	0,163	0,165	0,165	0,166	0,172	0,173	0,182	0,153	0,155	0,156	0,152
Resistencia al desgaste (índice)	125	125	122	117	116	124	115	114	105	106	100	124	121	120	123

Receta de mezcla II

	Ejemplo 27	Ejemplo 28	Ejemplo 29	Ejemplo 30	Ejemplo 31	Ejemplo 32	Ejemplo 33	Ejemplo 34	Ejemplo 35	Ejemplo 36	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo 37	Ejemplo 38	Ejemplo 39	Ejemplo 40
Caucho natural modificado	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N	O
Viscosidad mooney (ML_{1+4}, 130ºC)	90	91	88	90	89	85	90	88	97	99	86	89	88	89	87
Tb (MPa)	25,2	25,3	24,9	24,9	24,9	25,0	25,1	25,0	24,0	24,3	23,7	25,2	25,1	24,8	25,0
Tan δ (50ºC)	0,101	0,098	0,113	0,109	0,110	0,114	0,104	0,108	0,120	0,118	0,129	0,106	0,113	0,110	0,111
Resistencia al desgaste (índice)	124	126	114	115	113	128	122	118	107	105	100	121	115	116	116

Aplicabilidad industrial

Como se mencionó anteriormente, los cauchos naturales modificados según la invención desarrollan el efecto de mejorar considerablemente la reducción de olor en la masticación y la resistencia a la congelación en el almacenamiento manteniendo las propiedades físicas inherentes al caucho natural comparado con el caucho natural sin modificar convencional y son excelentes en la propiedad de refuerzo y afinidad con la carga tal como negro de carbono y sílice o similares comparado con el caucho natural sin modificar convencional. Cuando tal caucho natural sin modificar se usa para formar una composición de caucho que contiene negro de carbono y/o sílice, se obtiene el efecto de mejorar considerablemente el factor de pérdida y la resistencia al desgaste de la composición de caucho. Adicionalmente, cuando se aplica tal composición de caucho a un miembro constituyente del neumático de una cubierta de neumático, se puede producir un neumático que tiene excelente factor de pérdida y resistencia al desgaste.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho que comprende un caucho natural modificado, que se obtiene polimerizando por injerto látex de caucho natural con un monómero que contiene grupo polar y coagulando y secando a continuación, y negro de carbono y/o sílice, en la que la relación de injerto del monómero que contiene grupo polar es 0,01-5,0% en masa para el látex de caucho natural.

2. Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que la relación de injerto es 0,1-3,0% en masa para el látex de caucho natural.

3. Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el grupo polar es por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en grupo amino, grupo imino, grupo nitrilo, grupo amonio, grupo imido, grupo amido, grupo hidrazo, grupo azo, grupo diazo, grupo hidroxilo, grupo carboxilo, grupo carbonilo, grupo epoxi, grupo oxicarbonilo, grupo sulfuro, grupo disulfuro, grupo sulfonilo, grupo sulfinilo, grupo tiocarbonilo, grupo heterocíclico que contiene nitrógeno y grupo heterocíclico que contiene oxígeno.

4. Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que la cantidad de negro de carbono y/o sílice es 30-120 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

5. Una cubierta de neumático caracterizada por aplicar la composición de caucho según la reivindicación 1 a un miembro constituyente del neumático.