



República Federativa do Brasil  
Ministério da Economia  
Instituto Nacional da Propriedade Industrial

**(11) PI 0820923-5 B1**



**(22) Data do Depósito: 25/11/2008**

**(45) Data de Concessão: 09/04/2019**

**(54) Título:** MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE MASTERBATCH DE BORRACHA NATURAL, MASTERBATCH DE BORRACHA NATURAL, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, E PNEU

**(51) Int.Cl.:** C08J 3/22; C08C 1/00; C08K 3/04; C08L 7/00.

**(30) Prioridade Unionista:** 03/12/2007 JP 2007-312686; 12/02/2008 JP 2008-030347.

**(73) Titular(es):** BRIDGESTONE CORPORATION.

**(72) Inventor(es):** HIROSHI YAMADA; ATSUSHI NAKAYAMA; TOMOHIRO URATA.

**(86) Pedido PCT:** PCT JP2008071315 de 25/11/2008

**(87) Publicação PCT:** WO 2009/072413 de 11/06/2009

**(85) Data do Início da Fase Nacional:** 01/06/2010

**(57) Resumo:** MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE MASTERBATCH DE BORRACHA NATURAL, MASTERBATCH DE BORRACHA NATURAL, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, E PNEU A presente invenção se refere a um método de produção de um masterbatch de borracha natural, que compreende uma etapa de misturar um látex de borracha natural e uma pasta de dispersão aquosa, na qual um negro de fumo está disperso. Neste método, a quantidade do negro de fumo misturado está na faixa de 10 a 100 partes, em massa, com base em 100 partes, em massa, de um componente de borracha natural no látex de borracha natural; e o negro de fumo atende às relações expressas por (1) 120 área superficial específica de adsorção CTAB 160, (2) 50 24M4DBP 100, e (3) 75 transmitância de descoloração de tolueno (%) 95. Também são descritos um masterbatch de borracha natural obtido pelo presente método de produção, uma composição de borracha utilizando o presente masterbatch de borracha natural, e um pneu utilizando a presente composição de borracha.

“MÉTODO PARA PRODUÇÃO DE MASTERBATCH DE BORRACHA NATURAL,  
MASTERBATCH DE BORRACHA NATURAL, COMPOSIÇÃO DE BORRACHA, E  
PNEU”

Campo técnico

5 A presente invenção se refere a um masterbatch de  
borracha natural e a um método de produção do mesmo. Além  
disso, a presente invenção se refere a uma composição de  
borracha utilizando o masterbatch de borracha natural da  
presente invenção e a um pneu utilizando essa composição de  
10 borracha.

Técnica antecedente

Em pneus para estradas acidentadas ou cargas  
pesadas, para fins de aumentar a resistência à abrasão, o  
negro de fumo de baixa estrutura vem sendo amplamente  
15 utilizado até o momento. Entretanto, para evitar a  
ocorrência da questão de que a borracha seja mole de modo  
que se deforme facilmente, o negro de fumo é frequentemente  
e altamente carregado. Por esse motivo, há um problema  
relacionado que se refere não somente à dispersão do negro  
20 de fumo na borracha, que é deteriorada de modo que uma  
resistência suficiente à abrasão não é obtida, como também  
isso causa uma geração maior de calor.

Para melhorar a capacidade de processamento, as  
propriedades de reforço e a resistência à abrasão, já é  
25 conhecido um método de produção de um masterbatch de  
borracha natural que inclui uma etapa de clivagem de  
ligação amida para clivar as ligações amida em um látex de  
borracha natural e uma etapa de misturar o látex após a  
presente etapa de clivagem de ligação amida e uma pasta  
30 aquosa de cargas inorgânicas, tal como negro de fumo,  
sílica, alumina, carbonato de cálcio, etc., dispersas em  
água (vide, por exemplo, o documento de patente 1).

Entretanto, o documento de pedido de patente 1

(JP-A-2004-99625) não descreve um meio para aumentar a capacidade de dispersão do negro de fumo. Por conseguinte, em pneus utilizando o masterbatch de borracha natural obtido pelo método de produção do documento de pedido de patente 1, não fica claro se um acúmulo de calor mais baixo é obtido.

#### Descrição da invenção

Problema a ser resolvido pela invenção

Um objetivo da presente invenção é fornecer um masterbatch de borracha natural capaz de produzir uma composição de borracha para uso em banda de rodagem, tendo uma resistência à abrasão favorável, sem prejudicar o acúmulo de calor que deve ser baixo e um método de produção do mesmo. Além disso, um objetivo da presente invenção é fornecer uma composição de borracha que é aplicável a uma composição de borracha para formar banda de rodagem, tendo uma resistência à abrasão favorável, sem prejudicar o acúmulo de calor que deve ser baixo e um pneu utilizando a composição de borracha em questão.

Meio para resolver os problemas

Para obter os objetivos acima, os presentes inventores fizeram estudos extensivos e intensivos. Como resultado, os inventores chegaram à presente invenção, como descrita aqui abaixo, e verificaram que os problemas acima descritos podem ser resolvidos.

Especificamente, a presente invenção se refere a um método de produção de um masterbatch de borracha natural que inclui uma etapa de mistura para misturar um látex de borracha natural e uma pasta aquosa tendo negro de fumo disperso em água, em que a quantidade na mistura de negro de fumo varia de 10 a 100 partes, em massa, com base em 100 partes, em massa, de um componente de borracha natural no látex de borracha natural acima; e o dito negro de fumo

atende às relações expressas por (1) uma área superficial específica de adsorção do brometo de cetiltrimetilamônio (doravante, às vezes, mencionado como "CTAB"), que está compreendida na faixa de  $120 < \text{área superficial específica de adsorção em CTAB (m}^2/\text{g)} < 160$ , (2) uma absorção de óleo DBP comprimido (doravante, às vezes, mencionado como "24M4DBP") que está compreendida na faixa de  $50 < 24\text{M4DBP (mL/100 g)} < 100$ , e (3) uma transmitância de descoloração de tolueno que está compreendida na faixa de  $75 < \text{transmitância de descoloração de tolueno (\%)} < 95$ .

Além disso, a presente invenção se refere a um masterbatch de borracha natural produzido pelo método de produção de um masterbatch de borracha natural acima. Além disso, a presente invenção se refere a uma composição de borracha utilizando o masterbatch de borracha natural acima. Além disso, a presente invenção se refere a um pneu utilizando a composição de borracha acima.

De acordo com a presente invenção, é possível fornecer um masterbatch de borracha natural para uso numa composição de borracha para banda de rodagem, tendo uma resistência à abrasão favorável, a qual pode ser produzida sem prejudicar o acúmulo de calor que deve ser baixo, e um método de produção do mesmo. Além disso, é possível fornecer uma composição de borracha que pode ser aplicada a uma composição de borracha de banda de rodagem tendo resistência à abrasão favorável sem prejudicar o acúmulo de calor que deve ser baixo e um pneu utilizando a composição de borracha em questão.

Melhor modo para realizar a invenção

1. Masterbatch de borracha natural e método de produção do mesmo.

O método de produção de um masterbatch de borracha natural da presente invenção inclui uma etapa de

mistura em que se mistura um látex de borracha natural e uma pasta aquosa tendo negro de fumo disperso em água. É preferível que uma etapa de clivagem da ligação amida seja incluída antes da etapa de mistura; e é preferível que uma  
5 etapa de coagulação e uma etapa de secagem sejam incluídas após a etapa de mistura. As respectivas etapas são descritas abaixo.

#### Etapa de mistura

Uma quantidade de negro de fumo misturado numa  
10 mistura de um látex de borracha natural e uma pasta aquosa é regulada para variar de 10 a 100 partes, em massa, com base em 100 partes, em massa, de um componente de borracha natural no látex de borracha natural. Quando a quantidade de negro de fumo na mistura for menor do que 10 partes, em  
15 massa, não se obtém uma resistência à abrasão suficiente, ao passo que quando se usa mais de 100 partes, em massa, o acúmulo de calor, que deve ser baixo, é diminuído. A quantidade de negro de fumo na mistura é, preferivelmente, de 20 a 80 partes, em massa, e mais preferivelmente de 30 a  
20 60 partes, em massa.

Na presente invenção, uma área superficial específica de absorção medida com brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) ( $\text{m}^2/\text{g}$ ) do negro de fumo é regulada de modo a estar compreendida na faixa de  $120 <$   
25  $\text{CTAB} < 160$ . Quando a área superficial específica de CTAB não for maior do que 120, não se consegue assegurar uma resistência à abrasão suficiente, ao passo que quando ela for 160 ou maior, o acúmulo de calor é bastante prejudicado.

30 Além disso, uma absorção do óleo DBP comprimido (24M4DBP) é regulada de modo a estar compreendida na faixa de  $50 < 24\text{M4DBP} (\text{mL}/100 \text{ g}) < 100$ . Se a 24M4DBP não for maior do que 50, um efeito de aperfeiçoamento de

resistência à abrasão não será obtido, ao passo que quando ela for 100 ou maior, a resistência à abrasão será diminuída. A 24M4DBP é preferivelmente de 55 a 90, e mais preferivelmente de 65 a 85.

5                    Uma transmitância de descoloração de tolueno é regulada de modo a estar compreendida na faixa de 75 < transmitância de descoloração de tolueno (%) < 95. Embora o masterbatch seja formado em uma pasta tendo negro de fumo disperso em um sistema aquoso, uma vez que o negro de fumo  
10                    é insolúvel em água, ele é dificilmente misturado. Entretanto, sabe-se que o denominado negro de fumo de baixo teor de tolueno, cuja transmitância de descoloração de tolueno esteja compreendida na faixa acima mencionada, tem um número de grupos funcionais; e dos grupos funcionais, o  
15                    grupo contendo oxigênio aumenta a polaridade, e, portanto, quando seu número é alto, a capacidade de dispersão de negro de fumo em água é aumentada. Além disso, sabe-se que o número de sítios de reação com um polímero é alto. Por  
20                    conseguinte, quando o negro de fumo tendo um número alto de grupos contendo oxigênio (negro de fumo com baixo teor de tolueno) é usado para compor um masterbatch, isso aumenta a capacidade de dispersão no sistema aquoso e aumenta a reatividade com o polímero, as propriedades de reforço com o polímero podem ser aumentadas, e a resistência à abrasão  
25                    pode ser aumentada. A transmitância de descoloração de tolueno é preferivelmente de 80 a 93, e mais preferivelmente de 83 a 93. Como o negro de fumo acima a ser utilizado na presente invenção, por exemplo, podem ser também utilizados os produtos comercialmente  
30                    disponíveis.

Além disso, é preferível que a distribuição de tamanho de partículas de negro de fumo na pasta aquosa não seja maior do que 25  $\mu\text{m}$  em termos de um tamanho de

partícula médio em volume (mv) e não maior do que 30  $\mu\text{m}$  em termos de um tamanho de partícula de 90% em volume (D90). Quando o tamanho de partículas médio em volume (mv) não é maior do que 25  $\mu\text{m}$ , e o tamanho de partículas de 90% em volume (D90) não é maior do que 30  $\mu\text{m}$ , a dispersão de negro de fumo na borracha se torna mais favorável, e as propriedades de reforço e de resistência à abrasão são mais acentuadas.

Quando uma força de cisalhamento é excessivamente aplicada à pasta para fins de tornar o tamanho das partículas de negro de fumo pequeno, a estrutura de negro de fumo é rompida, e isso causa uma diminuição das propriedades de reforço. Desse modo, é preferível preparar a mistura de tal modo a manter a absorção de óleo 24M4DBP de negro de fumo seco e recuperado da pasta aquosa em 93% ou maior, e mais preferivelmente 96% ou maior, em relação à absorção de óleo 24M4DBP antes da dispersão em água.

Na etapa de mistura, é necessário que a pasta aquosa com negro de fumo disperso em água seja produzida antecipadamente. Entretanto, processos já conhecidos podem ser empregados para esse método de produção de uma pasta aquosa, e não há restrições específicas.

Para a produção da pasta aquosa de negro de fumo, um misturador de cisalhamento elevado do tipo estator-rotor, um homogeneizador de pressão elevada, um homogeneizador ultrassônico, um moinho de colóide, um homomisturador e similares serão adequados. Por exemplo, é possível preparar a presente pasta aquosa carregando-se quantidades determinadas de negro de fumo e água em um homomisturador e agitando a mistura por certo período de tempo.

É preferível se usar uma concentração de negro de

fumo na pasta aquosa variando de 0,5%, em peso, a 30%, em peso, em relação à pasta, e a faixa especialmente preferida é de 1%, em peso, a 15%, em peso.

Um masterbatch úmido de borracha natural é obtido através da etapa de mistura acima mencionada. O masterbatch de borracha natural da presente invenção é obtido submetendo-se esse masterbatch úmido de borracha natural a vários tratamentos. Entretanto, na presente invenção, como já descrito, é preferível que várias etapas sejam fornecidas antes e após a etapa de mistura.

#### Etapa de clivagem da ligação amida

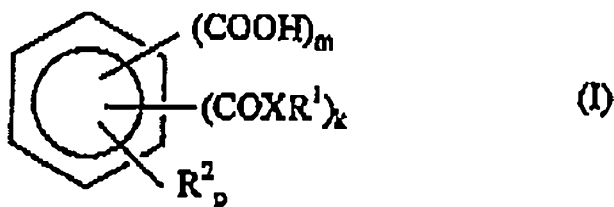
O látex de borracha natural a ser utilizado na etapa de mistura pode ser um látex que tenha passado por uma etapa de clivagem de ligações amida no látex. Quando as ligações amida são clivadas antecipadamente, a desvantagem de se ter um aumento na viscosidade da borracha devido ao emaranhamento de moléculas entre si em virtude das propriedades de ligação de hidrogênio e ligações amida pode ser reduzida, e a capacidade de processamento pode ser aperfeiçoada.

Em tal etapa de clivagem de ligação amida, é preferível utilizar uma protease e/ou um derivado de ácido policarboxílico aromático. A protease como mencionada aqui é uma protease com propriedades tais que ela seja capaz de hidrolisar ligações amida presentes em um componente na camada superficial de uma partícula de látex de borracha natural, e exemplos das mesmas incluem uma protease ácida, uma protease neutra, uma protease alcalina, etc. Na presente invenção, uma protease alcalina é especialmente preferível em vista de sua eficácia.

No caso de executar a clivagem de ligações amida por uma protease, a clivagem pode ser realizada sob condições apropriadas para uma enzima a ser misturada. Por

exemplo, no caso em que um látex de borracha natural é misturado com Alkalase 2.5L tipo DX, fabricado por Novozymes A/S, é desejável que o tratamento seja normalmente realizado na faixa de 20°C a 80°C. Nesse caso, o tratamento é normalmente realizado a um pH na faixa de 6,0 a 12,0. Além disso, a quantidade da protease adicionada está normalmente na faixa de 0,01%, em peso, a 2%, em peso, e preferivelmente de 0,02%, em peso, a 1%, em peso, em relação ao látex de borracha natural.

Também, em um método que utiliza um derivado de ácido policarboxílico aromático, o derivado de ácido policarboxílico aromático como mencionado aqui é um composto representado pela seguinte fórmula geral (I).



Na fórmula (I), m e k são individualmente um número inteiro de 1 a 3; p é um número inteiro de 1 a 4; m + k + p = 6; e quando m ≥ 2, uma parte ou todos os grupos carboxila podem ser tornados anidros na molécula. X é oxigênio, NR<sup>3</sup>, em que R<sup>3</sup> é hidrogênio ou um grupo alquila tendo de 1 a 24 átomos de carbono, ou -O(R<sup>4</sup>O)<sub>q</sub>, em que R<sup>4</sup> é um grupo alquileno tendo de 1 a 4 átomos de carbono; e q é um número inteiro de 1 a 5. O grupo R<sup>1</sup> é um grupo alquila tendo de 1 a 24 átomos de carbono, um grupo alquenila tendo de 2 a 24 átomos de carbono ou um grupo arila tendo de 6 a 24 átomos de carbono; R<sup>2</sup> é hidrogênio, -OH, um grupo alquila, um grupo alquenila ou um grupo arila; e tanto R<sup>1</sup> quanto R<sup>2</sup> podem ser parcialmente ou totalmente substituídos com hidrogênio ou um halogênio.

Na presente invenção, dos derivados de ácido policarboxílico aromático representados pela fórmula geral (I) acima, os preferíveis são os derivados de qualquer um dos ácidos ftálico, trimelítico, piromelítico e seus anidridos. Exemplos específicos dos mesmos incluem ftalato de monoestearila, ftalato de monodecila, ftalamida de monooctila, ftalato de polioxietileno-laurila, trimelitato de monodecila, trimelitato de monoestearila, piromelitato de monoestearila, piromelitato de di-estearila, etc. As condições para misturar o derivado de ácido policarboxílico aromático com o látex de borracha natural podem ser adequadamente escolhidas dependendo do tipo do látex de borracha natural ou do tipo do ácido policarboxílico aromático a ser utilizado.

A quantidade do derivado de ácido policarboxílico aromático adicionado a ser misturado é, preferivelmente, de 0,01 a 30%, em peso, em relação ao látex de borracha natural. Quando a quantidade adicionada é menor do que 0,01%, em peso, há uma possibilidade de que uma viscosidade Mooney não possa ser suficientemente abaixada. Por outro lado, quando for maior do que 30%, em peso, não somente um efeito correspondendo a uma quantidade aumentada não é obtido, como também há a possibilidade de que as características de falha, etc., de borracha vulcanizada sejam adversamente afetadas. Embora a quantidade adicionada do mesmo varie na faixa de mistura acima dependendo do tipo ou da qualidade do látex de borracha natural a ser utilizada ou similar, a quantidade estão desejavelmente na faixa de 0,05 a 20%, em peso, devido aos custos, e às propriedades físicas e similares.

Além disso, na etapa de clivagem de ligação amida, é desejável que um tensoativo seja adicionalmente acrescentado para fins de aumentar a estabilidade do látex.

Como tensoativo, podem ser usados tensoativos aniônicos, catiônicos, não-iônicos ou anfotéricos, sendo que os tensoativos aniônicos ou não-iônicos são especialmente preferíveis. Embora a quantidade do tensoativo adicionado possa ser adequadamente regulada dependendo das propriedades do látex de borracha natural, ela está normalmente na faixa de 0,01%, em peso, a 2%, em peso, e preferivelmente de 0,02%, em peso, a 1%, em peso, em relação ao látex de borracha natural. Embora seja preferível que a adição do tensoativo seja realizada na etapa de clivagem de ligação amida, desde que a adição seja realizada pelo menos antes da mistura na etapa de mistura, não haverá restrições específicas.

#### Etapa de coagulação

É preferível que o masterbatch úmido de borracha natural obtido através da etapa de mistura seja coagulado nessa etapa de coagulação.

Como o método de coagulação do masterbatch, a coagulação é realizada utilizando um coagulante, por exemplo, ácidos, tais como ácido fórmico, ácido sulfúrico, etc., ou sais, tais como cloreto de sódio, etc., de um modo similar aos métodos usuais. Além disso, na presente etapa, pode ser que a coagulação seja realizada por mistura do látex de borracha natural e a pasta acima sem se adicionar um coagulante.

#### Etapa de secagem

É preferível que um tratamento de secagem seja realizado como uma etapa final da produção de um masterbatch. Na presente etapa, secadores comuns, tais como um secador a vácuo, um secador a ar, um secador de tambor, um secador de faixa, etc. podem ser utilizados. Entretanto, é preferível executar a secagem e, ao mesmo tempo, aplicar uma força de cisalhamento mecânica para se aumentar a

capacidade de dispersão do negro de fumo. De acordo com este procedimento, é possível obter uma borracha que tenha uma excelente capacidade de processamento, excelentes propriedades de reforço e um baixo consumo de combustível.

5 Embora essa secagem possa ser realizada utilizando um amassador geral, é preferível utilizar um amassador contínuo a partir do ponto de vista de produtividade industrial. Além disso, é mais preferível utilizar uma extrusora de amassar multiaxial de co-rotação ou rotação  
10 contrária.

Na etapa de execução da secagem, conforme acima mencionada, enquanto se aplica uma força de cisalhamento, é preferível que o teor de água no masterbatch antes da etapa de secagem seja 10% ou maior. Isso é porque, quando esse  
15 teor de água é menor do que 10%, há uma possibilidade de que uma melhora em relação à dispersão do negro de fumo na etapa de secagem seja diminuída.

No método de produção de um masterbatch de borracha natural da presente invenção, além de negro de fumo, vários outros aditivos, como por exemplo, produtos  
20 químicos, tais como sílica e outras cargas inorgânicas (alumina, mono-hidrato de alumina, hidróxido de alumínio, carbonato de alumínio, argila, silicato de alumínio, carbonato de cálcio, etc.), tensoativos, agentes de vulcanização, antioxidantes, colorantes, dispersantes,  
25 etc., podem ser adicionados em qualquer uma das respectivas etapas, se desejado.

O masterbatch de borracha natural da presente invenção é produzido pelo método de produção acima descrito. No masterbatch de borracha natural em questão,  
30 uma vez que o negro de fumo selecionado pode manter uma elevada capacidade de dispersão, uma composição de borracha utilizando essa dispersão será bem equilibrada em relação à

sua capacidade de processamento, suas propriedades de reforço e sua resistência à abrasão em um nível elevado sem prejudicar o acúmulo de calor que deve ser baixo.

## 2. Composição de borracha

5 A composição de borracha da presente invenção é obtida utilizando-se o masterbatch de borracha natural da presente invenção. A essa composição de borracha, vários produtos químicos que são normalmente utilizados no campo de indústria de borracha, por exemplo, agentes de  
10 vulcanização, aceleradores de vulcanização, antioxidantes, etc., podem ser adicionados, e estão compreendidos numa faixa de concentração em que os objetivos da presente invenção não sejam prejudicados.

Em particular, é preferível que a composição de  
15 borracha da presente invenção seja uma composição obtida misturando-se a seco o masterbatch de borracha natural da presente invenção e sílica. Pela mistura com sílica, é possível formar uma composição de borracha que tenha uma resistência à abrasão maior e a partir da qual se pode  
20 obter um pneu apropriado para estradas acidentadas ou para cargas pesadas com boa aparência após o veículo se deslocar em uma estrada acidentada. Para obter favoravelmente tais características, a quantidade de sílica a ser misturada é de 1 a 30 partes, em massa, com base em 100 partes, em  
25 massa, do componente de borracha natural. Levando em consideração um equilíbrio entre aparência e capacidade de trabalho, é mais preferível uma quantidade de 5 a 25 partes, em massa.

## 3. Pneu

30 Um pneu (pneumático) da presente invenção é um pneu obtido pelo uso da composição de borracha da presente invenção.

No presente pneu, ao se utilizar a composição de

borracha acima mencionada em uma parte da banda de rodagem do pneu, é possível aumentar o desempenho de aderência para uma ampla faixa de temperaturas sem que isso afete contrariamente a capacidade de trabalho e a resistência ao calor. No pneu da presente invenção, uma estrutura que já  
5 tenha sido divulgada e que seja conhecida poderá ser usada, e ela poderá ser produzida por um método comum.

Como exemplo do pneu, é adequadamente exemplificado um pneumático composto de um par de partes de talão, uma carcaça que se estende em uma forma toroidal até  
10 a presente parte de talão, uma correia para cercar uma parte de corda da presente carcaça e uma banda de rodagem, ou similar. O presente pneu pode ter uma estrutura radial ou pode ter uma estrutura diagonal.

A estrutura da banda de rodagem não é particularmente limitada e pode ser uma estrutura de camada única ou pode ser uma estrutura de múltiplas camadas. A banda de rodagem pode ter uma estrutura denominada base de topo, que é configurada para incluir uma parte de topo,  
15 como uma camada superior entrando em contato direto com a superfície da estrada e uma parte de base como uma camada inferior para ser disposta adjacente ao lado interno do pneu dessa parte de topo.

Na presente invenção, é preferível que pelo menos a parte de topo ou a parte de base seja formada da composição de borracha da presente invenção. Este pneu não é particularmente restrito com relação ao seu método de produção, porém ele pode ser, por exemplo, produzido do seguinte modo. Isto é, primeiramente, a composição de  
25 borracha da presente invenção é preparada, e essa composição de borracha é colocada aderentemente sobre uma parte de base não vulcanizada, que é aderida antecipadamente sobre uma parte de corda de um revestimento  
30

de pneumático cru. Depois, o pneu pode ser produzido por moldagem por vulcanização utilizando um molde selecionado, a uma determinada temperatura, sob uma determinada pressão.

5                    Exemplos

A seguir, a presente invenção é descrita em mais detalhe com referência aos exemplos, porém deve-se interpretar que a presente invenção não é limitada a esses exemplos. Cada uma das várias medições nos respectivos  
10 Exemplos e nos Exemplos Comparativos foi realizada do seguinte modo.

(1) Área superficial específica CTAB:  
Medida de acordo com a Norma ISO 6810.

(2) Absorção de óleo 24M4DBP:  
15 Medida de acordo com a Norma ISO 6894.

(3) Retenção de absorção de óleo 24M4DBP (%):  
Uma quantidade de 600 g de uma pasta de carvão uniforme, conforme preparada, foi separada, espalhada sobre um recipiente feito em aço inoxidável o mais uniformemente  
20 possível e depois foi seca em um forno a 105°C, por 3 horas. O carvão seco flocoso obtido foi medido com relação a 24M4DBP de acordo com a Norma ISO 6894.

(4) Transmitância de descoloração de tolueno:  
Uma percentagem de transmitância de um filtrado  
25 de uma mistura de negro de fumo e tolueno foi medida de acordo com o Item 8, do Processo-B de JIS K6218 (1997) e expresso em termos de uma percentagem para tolueno puro.

(5) Teste de resistência à abrasão:  
Cada composição de borracha de teste foi aplicada  
30 a uma banda de rodagem de pneu, preparando-se, assim, um pneu tendo um tamanho de 1000R20 14PR; e após esse pneu se deslocar em uma estrada acidentada por mais de 6.000 km, um índice de resistência à abrasão foi calculado de acordo com

a expressão a seguir, em uma base de uma distância de deslocamento por mm de desgaste do referido pneu. Quanto maior for esse valor, melhor será a resistência à abrasão.

$$\begin{aligned} & \text{Índice de resistência à abrasão} = \\ 5 \quad & \frac{\{(\text{distância de deslocamento de pneu de teste}) / \\ & \quad (\text{desgaste por abrasão})\}}{\{(\text{distância de deslocamento de pneu do exemplo comparativo 4}) / \\ & \quad (\text{desgaste por abrasão})\}} \end{aligned}$$

10 Nos exemplos 6 a 11, a "distância de deslocamento do pneu do exemplo comparativo 4" na expressão acima é substituída por "distância de deslocamento do pneu do exemplo 10".

(6) Teste de geração de calor:

15 Um valor de  $\tan \delta$  (fator de perda) foi determinado utilizando-se um espectrômetro de TOYOSEIKI (amplitude de tensão dinâmica: 1%, frequência: 52 Hz, temperatura de medição: 25°C), e um índice de geração de calor foi calculado de acordo com a expressão a seguir, e depois o resultados obtido foi avaliado. Com relação ao

20 acúmulo de calor, tem-se que quanto menor for o valor numérico do índice de geração de calor, melhor será o acúmulo de calor que deve ser baixo.

$$\begin{aligned} & \text{Índice de geração de calor} = \\ & \quad (\text{Tan } \delta \text{ de cada amostra de teste}) / \\ 25 \quad & (\text{tan } \delta \text{ da amostra do Exemplo Comparativo 4}) \end{aligned}$$

#### Exemplo 1

Produção de látex de borracha natural

30 Um látex de campo de borracha natural (teor de borracha: 24,2%) foi diluído com água deionizada para atingir um teor de borracha de 20%. A 100 partes, em massa, desse látex de borracha natural, 0,5 parte, em massa, de um tensoativo aniônico (Demol N, fabricado por Kao

Corporation) e 0,1 parte, em massa, de uma protease alcalina (Alkalase 2.5L tipo DX, fabricada por Novozymes A/S) foram adicionadas, e a mistura foi agitada a 40°C, por 8 horas, e, desse modo, foram clivadas as ligações amida na  
5 borracha natural (etapa de clivagem de ligação amida).

Produção de pasta aquosa de negro de fumo

Uma quantidade de 1.425 g de água deionizada e 75 g de negro de fumo C foram carregados em um moinho de colóide tendo um diâmetro de rotor de 50 mm, e a mistura  
10 foi agitada por 10 minutos, a uma velocidade de rotação de 5.000 rpm, sob uma fenda no rotor-estator de 0,3 mm, produzindo assim uma pasta aquosa.

A distribuição de tamanho de partículas (tamanho de partículas médio em volume (mv), o tamanho de partículas de 90% em volume (D90)) de negro de fumo na pasta aquosa e a retenção de 24M4DBP de absorção de óleo de negro de fumo seco e recuperado da pasta aquosa estão mostrados na Tabela  
15 1-1 a seguir.

O látex de borracha natural e a pasta aquosa  
20 foram misturados em uma razão de massa de componente de borracha natural para negro de fumo de 100/60, produzindo, desse modo, um masterbatch úmido de borracha natural (etapa de mistura). O ácido fórmico foi adicionado, sob agitação, ao masterbatch úmido de borracha natural até que a mistura  
25 alcançasse um pH de 4,5, e desse modo o masterbatch úmido de borracha natural coagulou (etapa de coagulação). O masterbatch úmido de borracha natural após a coagulação foi recuperado, lavado com água e depois desidratado até que o teor de água atingisse aproximadamente 40%. Posteriormente,  
30 o masterbatch resultante foi seco a uma temperatura de cilindro de 120°C e a uma velocidade de rotação de 100 rpm, utilizando-se uma extrusora de amassamento de parafuso duplo (diâmetro de parafuso de co-rotação: 30 mm, L/D = 35,

três furos de saída), fabricada por Kobe Steel, Ltd., produzindo, assim, um masterbatch de borracha natural (etapa de secagem).

5 Uma quantidade de 100 partes, em massa, do masterbatch de borracha natural, assim produzida, foi  
misturada com 3 partes, em massa, de branco de zinco (branco de zinco número 1, fabricado por Hokusui Chemical Industries, Ltd.), 1,5 parte, em massa, de enxofre (fabricado por Karuizawa Seiren-sho K.K.), 2 partes, em  
10 massa, de ácido esteárico (fabricado por NOF Corporation), 1 parte, em massa, de um acelerador de vulcanização (N-ciclo-hexil-2-benzotiazil-sulfenamida (Nocceler CZ, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)) e 1 parte, em massa, de um antioxidante, (N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenileno-diamina (Norrc 6C, fabricado por  
15 Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)), e a mistura foi amassada por um misturador interno, produzindo assim uma composição de borracha. Essa composição de borracha foi avaliada em relação à resistência à abrasão e ao acúmulo de  
20 calor. Os resultados estão mostrados na Tabela 1-1 a seguir.

Exemplos 2 a 5 e Exemplos Comparativos 4 e 5

O masterbatch de borracha natural e as composições de borracha foram produzidos do mesmo modo que  
25 no Exemplo 1, exceto pelo fato de que se usou o Negro de fumo C para um como mostrado na seguinte Tabela 1-1. Essas composições de borracha foram avaliadas em relação à resistência à abrasão e ao acúmulo de calor. Os resultados estão mostrados na seguinte Tabela 1-1.

30 Exemplos Comparativos 1 a 3

As composições de borracha foram produzidas do mesmo modo que no exemplo 1, exceto pelo fato de que se utilizou um masterbatch preparado com 100 partes, em massa,

de borracha natural e 45 partes, em massa, de negro de fumo, como mostrado na Tabela 1-1 a seguir, em um misturador interno por intermédio do denominado amassamento seco ao invés de masterbatch de borracha natural.

- 5                   Essas composições de borracha foram avaliadas com relação à resistência à abrasão e ao acúmulo de calor. Os resultados estão mostrados na Tabela 1-1 a seguir.

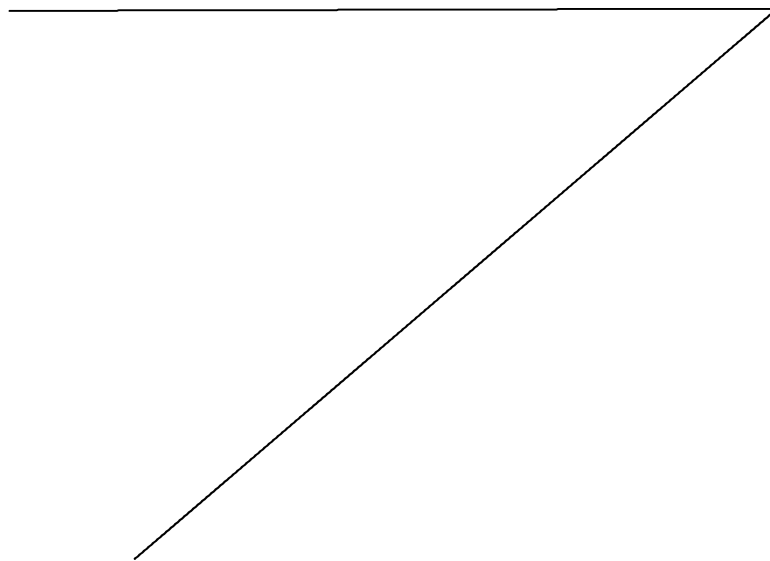


Tabela 1-1

		Exemplo 1	Exemplo 2	Exemplo 3	Exemplo 4	Exemplo 5
Método de mistura		Masterbatch	Masterbatch	Masterbatch	Masterbatch	Masterbatch
Negro de fumo		C	D	E	F	G
CTAB (m <sup>2</sup> /g)		128	141	155	122	158
24M4DBP (mL/100 g)		78	71	83	51	66
Retenção de 24M4DBP (%)		98	97	98	99	99
Transmitância de descoloração de tolueno (%)		83	90	82	92	76
Distribuição de tamanho de partículas (µm)	Tamanho médio de partículas em volume (mv)	9,5	9,9	10,2	9,2	9,9
	Tamanho de partícula 90% volume (D90)	12,5	14,0	16,8	12,0	13,1
Resistência à abrasão (índice)		110	116	122	114	124
Acúmulo de calor (índice)		89	96	99	92	107

	Exemplo comparativo 1	Exemplo comparativo 2	Exemplo comparativo 3	Exemplo comparativo 4	Exemplo comparativo 5	
Método de mistura	Mistura seca	Mistura seca	Mistura seca	Masterbatch	Masterbatch	
Negro de fumo	A	C	H	A	B	
CTAB (m <sup>2</sup> /g)	124	128	111	124	137	
24M4DBP (mL/100 g)	97	78	98	97	103	
Retenção de 24M4DBP (%)	-	-	-	96	95	
Transmitância de descoloração de tolueno (%)	98	83	100	98	92	
Distribuição de tamanho de partículas (µm)	Tamanho médio de partículas em volume (mv)	-	-	-	9,3	10,4
	Tamanho de partícula 90% em volume (D90)	-	-	-	12,2	14,0
Resistência à abrasão	95	88	84	100	93	

(índice)					
Acúmulo de calor (índice)	105	102	95	100	108

Exemplos 12 a 14

O masterbatch de borracha natural e as composições de borracha foram produzidos do mesmo modo que no Exemplo 1, exceto pelo fato de que se utilizou um látex de borracha natural que não tinha sido passado pela etapa de clivagem de ligações amida e se trocou o negro de fumo por um negro de fumo como mostrado na Tabela 1-2 a seguir. Essas composições de borracha foram avaliadas com relação à resistência à abrasão e ao acúmulo de calor. Os resultados estão mostrados na Tabela 1-2 a seguir.

Tabela 1-2

		Exemplo 12	Exemplo 13	Exemplo 14
Método de mistura		Masterbatch	Masterbatch	Masterbatch
Negro de fumo		C	E	G
CTAB (m <sup>2</sup> /g)		128	155	158
24M4DBP (mL/100 g)		78	83	66
Retenção de 24M4DBP (%)		98	98	99
Transmitância de descoloração de tolueno (%)		83	82	76
Distribuição de tamanho de partículas (um)	Tamanho médio de partículas em volume (mv)	9,5	10,2	9,9
	Tamanho de partículas 90% volume (D90)	12,5	16,8	13,1
Resistência à abrasão (índice)		104	118	120
Acúmulo de calor (índice)		91	100	109

Aqui, o Negro de fumo A é N115; B é N134; e H é N220. Também, o Negro de fumo C a G são aqueles produzidos sob condições como mostradas na Tabela 2 a seguir, respectivamente.

5

Tabela 2

	C	D	E	F	G
Quantidade de ar para produção introduzida, kg/h	1350	1530	1570	1270	1550
Temperatura de pré-aquecimento de ar, °C	555	570	630	550	640
Quantidade de combustível introduzida, kg/h	65	77	80	60	70
Quantidade de matéria prima introduzida, kg/h	270	277	268	275	268
Pressão de atomização de óleo de matéria prima, Mpa	1,6	1,7	1,6	1,4	1,5
Temperatura de pré-aquecimento de óleo de matéria-prima, °C	205	200	205	190	195
Quantidade de potássio (razão para o óleo de matéria-prima) ppm	104	150	89	540	320

Como mostrado nas Tabelas 1-1 e 1-2, todas as composições de borracha que atenderam a todas as exigências da presente invenção, como nos exemplos 1 a 5 e exemplos 12 a 14, apresentaram efeitos notáveis para aperfeiçoamento de superfície e estrutura apropriada em comparação com as composições de borracha dos exemplos comparativos 1 a 5. Como resultado, a resistência à abrasão foi notavelmente acentuada, e tanto a resistência à abrasão quanto o acúmulo de calor que deve ser baixo puderam ser alcançados de forma

10

compatível entre si.

Exemplo 6

Uma quantidade de 100 partes, em massa, do masterbatch do exemplo 5 foi misturada com 3 partes, em massa, de branco de zinco (branco de zinco número 1, fabricado por Hakusui Chemical Industries, Ltd.), 1,5 parte, em massa, de enxofre (fabricado por Karuizawa Seiren-sho K.K.), 2 partes, em massa, de ácido esteárico (fabricado por NOF Corporation), 1 parte, em massa, de um acelerador de vulcanização (N-ciclo-hexil-2-benzotiazil-sulfenamida, (Nocceler CZ, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)), 1 parte, em massa, de um antioxidante (N-(1,3-dimetil-butila)-N'-fenil-p-fenileno-diamina (Nocrac 6C, fabricado por Ouchi Shinko Chemical industrial Co., Ltd.)), e 1 parte, em massa, de sílica (Nipsil AQ, fabricado por Tosoh Silica Corporation), e a mistura foi amassada em um misturador interno, produzindo, assim, uma composição de borracha. Essa composição de borracha foi avaliada com relação à resistência à abrasão do mesmo modo como no Exemplo 1 e também avaliada com relação à aparência após deslocar em uma estrada acidentada e à capacidade de trabalho como descrito abaixo. Os resultados obtidos estão mostrados na Tabela 3 a seguir.

(7) Avaliação de aparência após deslocar em uma estrada acidentada:

Cada composição de borracha em teste foi aplicada em uma banda de rodagem de pneu, preparando-se, assim, vários pneus tendo um tamanho de 1000R20 14PR. Após o deslocamento do pneu em uma estrada acidentada por mais de 6.000 km, a banda de rodagem do pneu após deslocamento foi observada por 20 pessoas, e sua aparência foi avaliada de acordo com quatro tipos. A a D como índices de avaliação são como a seguir.

(A) estado achatado próximo a uma banda de rodagem de pneu após deslocar em uma estrada lisa.

(B) estado em que um volume defeituoso de uma superfície média devido ao corte ou reforço é extremamente pequeno.

5 (C) estado em que um volume defeituoso de uma superfície média devido a corte ou reforço é pequeno.

(D) estado em que um volume defeituoso de uma superfície média devido a corte ou reforço é ligeiramente grande.

(8) Capacidade de trabalho:

10 Em trabalhos de rolamento de folha após amassamento, sua capacidade de trabalho foi avaliada. O,  $\Delta$  e o X, como índices de avaliação, foram os seguintes.

O: as propriedades de enrolar em torno de um rolo são boas, e um tempo até formação de um formato de folha é  
15 compreendido em 5 minutos.

$\Delta$ : as propriedades de enrolar em torno de um rolo são ligeiramente ruins, e um tempo até a formação de um formato de uma folha é compreendido em 10 minutos.

X: as propriedades de enrolar em torno de um rolo são  
20 ruins, e mesmo quando os trabalhos continuam por 10 minutos ou mais, um formato de folha não é formado.

Exemplos 7 a 11

As composições de borracha foram preparadas e avaliadas do mesmo modo que no exemplo 6, exceto pelo fato  
25 de que se alterou a quantidade de mistura de sílica como mostrada na Tabela 3 a seguir.

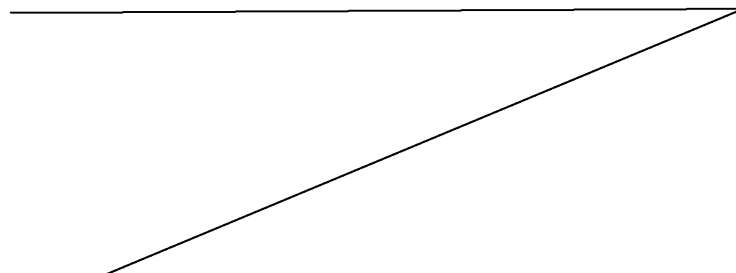


Tabela 3

5

	Exemplo 6	Exemplo 7	Exemplo 8	Exemplo 9	Exemplo 10	Exemplo 11
Negro de fumo (partes em massa)	45	45	45	45	45	45
Sílica (partes em massa)	1	10	15	30	0	35
Resistência à abrasão (índice)	100	108	113	121	100	-
Aparência após deslocamento em uma estrada acidentada	D	C	B	A	D	-
Capacidade de trabalho	O	O	O	Δ	O	X

5 Observa-se a partir da Tabela 3 acima que as composições de borracha tendo de 1 a 30 partes, em massa, de sílica misturada nas mesmas são amplamente aperfeiçoadas com relação à aparência após deslocamento em uma estrada acidentada e com relação à resistência à abrasão em comparação com o exemplo em que a sílica não está contida (exemplo 10) e o exemplo em que a razão de mistura de sílica é superior a 30 partes, em massa, (exemplo 11).

#### Aplicação industrial

10 A borracha natural do masterbatch de borracha natural da presente invenção é adequadamente utilizada para borrachas de banda de rodagem de vários pneus, por exemplo, pneus radiais para ônibus e caminhões, pneus radiais para carros de passageiros, pneus radiais para veículos de  
15 construção, entre outros.

REIVINDICAÇÕES

1. Método para a produção de um masterbatch de borracha natural, compreendendo uma etapa de mistura, em que se mistura um látex de borracha natural e uma pasta aquosa contendo negro de fumo disperso em água, **caracterizado** pelo fato de que:

uma quantidade do negro de fumo misturado está na faixa de 10 a 100 partes, em massa, com base em 100 partes, em massa, de um componente de borracha natural no látex de borracha natural; e o negro de fumo atende às relações expressas por:

(1) uma área superficial específica de adsorção do brometo de cetiltrimetilamônio (CTAB) que está na faixa de  $120 < \text{área superficial específica de adsorção CTAB (m}^2/\text{g)} < 160$ ,

(2) uma absorção do óleo DBP comprimido (24M4DBP) que está na faixa de  $50 < 24\text{M4DBP (mL/100 g)} < 100$ , e

(3) uma transmitância de descoloração de tolueno que está na faixa de  $75 < \text{transmitância de descoloração de tolueno (\%)} < 95$ .

2. Método para a produção de um masterbatch de borracha natural, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que na etapa de mistura,

(1) a distribuição de tamanho de partículas de negro de fumo na pasta aquosa não é maior do que  $25 \mu\text{m}$  em termos de um tamanho de partículas médio em volume (mv) e não é maior do que  $30 \mu\text{m}$  em termos de um tamanho de partícula de 90% em volume (D90), e

(2) a absorção de óleo 24M4DBP pelo negro de fumo seco e recuperado da pasta aquosa é mantida em 93% ou mais da absorção de óleo 24M4DBP antes de dispersar em água.

3. Método para a produção de um masterbatch de borracha natural, de acordo com a reivindicação 1,

**caracterizado** pelo fato de que o látex de borracha natural é um látex que foi submetido a uma etapa de clivagem da ligação amida para clivar as ligações amida no látex de borracha natural.

5                   4. Método para a produção de um masterbatch de borracha natural, de acordo com a reivindicação 3, **caracterizado** pelo fato de que uma protease e/ou um derivado de ácido policarboxílico aromático é utilizado na etapa de clivagem de ligação amida.

10                   5. Método para a produção de um masterbatch de borracha natural, de acordo com a reivindicação 4, **caracterizado** pelo fato de que a protease é uma protease alcalina.

15                   6. Método para a produção de um masterbatch de borracha natural, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** pelo fato de que um tensoativo é adicionado ao látex de borracha natural e/ou à pasta aquosa pelo menos antes da mistura na etapa de mistura.

20                   7. Método para a produção de um masterbatch de borracha natural, de acordo com a reivindicação 1, **caracterizado** por compreender ainda:

uma etapa de coagulação para coagular um masterbatch úmido de borracha natural obtido através da etapa de mistura, e

25                   uma etapa de secagem para submeter o masterbatch úmido de borracha natural a um tratamento de secagem, em que:

30                   o tratamento de secagem na etapa de secagem é um tratamento realizando secagem, aplicando ao mesmo tempo uma força de cisalhamento mecânica.

8. Método para a produção de um masterbatch de borracha natural, de acordo com a reivindicação 7, **caracterizado** pelo fato de que o tratamento de secagem é

realizado utilizando um amassador contínuo.

5 9. Método para a produção de um masterbatch de borracha natural, de acordo com a reivindicação 8, **caracterizado** pelo fato de que o amassador contínuo é uma extrusora de amassamento multiaxial.

10 10. Masterbatch de borracha natural **caracterizado** por ser produzido pelo método de produção de um masterbatch de borracha natural conforme definido na reivindicação 1.

10 11. Composição de borracha **caracterizada** por utilizar o masterbatch de borracha natural conforme definido na reivindicação 10.

15 12. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 11, **caracterizada** por conter sílica seca misturada nela.

15 13. Composição de borracha de acordo com a reivindicação 12, **caracterizada** pelo fato de que a sílica é misturada em uma quantidade de 1 a 30 partes, em massa, com base em 100 partes, em massa, de um componente de borracha natural no masterbatch de borracha natural.

20 14. Pneu **caracterizado** por utilizar a composição de borracha conforme definida na reivindicação 11.