(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 151 011**

(51) Int. Cl.:
C08K 5/40 (2006.01)
C08K 5/39 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
B29D 30/56 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA T5

(86) Número de solicitud europea: **95111392 .7**
(86) Fecha de presentación : **20.07.1995**
(87) Número de publicación de la solicitud: **0695780**
(87) Fecha de publicación de la solicitud: **07.02.1996**

(54) Título: **Composición de caucho desprovista de precursor de nitrosamina cancerígena y que sirve de goma de unión.**

(30) Prioridad: **03.08.1994 FR 94 09740**

(45) Fecha de publicación de la mención y de la traducción de patente europea: **16.12.2000**

(45) Fecha de la publicación de la mención de la patente europea modificada BOPI: **01.07.2007**

(45) Fecha de publicación de la traducción de patente europea modificada: **01.07.2007**

(73) Titular/es: **COMPAGNIE GENERALE DES ETABLISSEMENTS MICHELIN-MICHELIN & Cie.**
12, cours Sablon
63040 Clermont-Ferrand Cédex, FR

(72) Inventor/es: **Chauvin, Brigitte y**
Mangeret, Jean-Luc

(74) Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 151 011 T5

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho desprovista de precursor de nitrosamina cancerígena y que sirve de goma de unión.

La invención se refiere a la utilización de una composición que contiene al menos un caucho, estando dicha composición destinada especialmente a servir de goma de unión para la fabricación de una cubierta de neumático nueva, o de goma de unión o de goma de reparación para el recauchutado o la reparación de una cubierta de neumático usada.

Existen dos procedimientos principales conocidos de recauchutado:

- el primer procedimiento, denominado "recauchutado en molde" o también "recauchutado en caliente", consiste en colocar una banda de rodadura nueva, cruda y sin relieve, sobre el armazón (carcasa) utilizado, previamente desprovisto de las capas y cepillado, y en cocer el conjunto de la cubierta constituida de este modo, en un molde, bajo presión, a temperaturas del orden de 150ºC; el relieve de la banda de rodadura se imprime durante esta operación mediante la acción del molde caliente, bajo presión;

- el segundo procedimiento está basado en el concepto de la "vulcanización en frío", es decir, una vulcanización a temperatura relativamente baja, comprendida entre 95 y 140ºC, y comprendida en especial entre 95 y 115ºC.

Este segundo procedimiento de vulcanización en frío está descrito, por ejemplo, en las patentes US-A-3.951.720, US-A-2.976.910, US-A-3.136.673, US-A-3.236.709 o también en "*Tire Technology International 1993*" *(The Annual Review of Tire Materials and Tire Manucfaturing Technology, UK & International Press,* 1993, p. 194).

En este procedimiento, se intercala una capa cruda de una preparación de caucho entre la cubierta desprovista de capas y la banda de rodadura de reemplazo previamente cocida, estando esta capa destinada a asegurar, después de la cocción a baja temperatura, la unión de los materiales. Tales preparaciones de caucho, por tanto, se denominan comúnmente en la técnica "gomas de unión". Al estar ya vulcanizados el armazón y la banda de rodadura de reemplazo, la temperatura de recocido durante el recauchutado debe ser lo más baja posible para no degradar las características de comportamiento del neumático, como se indica en la referencia bibliográfica "*La chaleur raccourcit la vie du pneumatique*" (El calor acorta la vida del neumático) (Bandag, Communication Pneu, 1992, p. 32).

En este procedimiento de vulcanización en frío, una buena adherencia de la goma de unión a las mezclas adyacentes previamente cocidas, necesita un elevado grado de vulcanización. La cohesión elevada necesaria para la goma de unión es adquirida mediante la reticulación, durante la cocción a temperatura baja. Para estas gomas de unión es necesario, por consiguiente, utilizar sistemas de vulcanización muy reactivos a baja temperatura para garantizar velocidades de cocción rápidas y elevados grados de reticulación. Estas dos características del sistema de vulcanización son indispensables para mejorar la productividad y la calidad de este tipo de recauchutado.

Sin embargo, es igualmente indispensable que estos sistemas de vulcanización no ocasionen vulcanización precoz en las condiciones normales de conservación de las gomas de unión a las temperaturas habituales de almacenamiento o de transporte. Así pues, los sistemas de vulcanización muy reactivos en la cocción, son con frecuencia poco estables en crudo. Una solución conocida en la técnica para conciliar las exigencias de reactividad y estabilidad de estos sistemas de vulcanización consiste en mantener separados durante el almacenamiento, el agente de vulcanización, por una parte, y los aceleradores de vulcanización, por otra, y en no ponerlos en contacto más que durante la operación de recauchutado. Así, por ejemplo, la patente US-A-2.976.910 indica la utilización conjunta de una disolución que contiene bien sea el agente de reticulación, o bien sea los aceleradores de vulcanización, y una película que contiene los ingredientes del sistema de vulcanización que faltan. Igualmente es posible, según se indica en la patente US-A-3.136.673, recurrir al empleo de dos películas que contienen, una de ellas, el agente de reticulación, y la otra, los aceleradores de vulcanización.

Por otra parte, nuevas restricciones de orden toxicológico han aparecido estos últimos años con reglamentaciones europeas estrictas que limitan a valores muy bajos las cantidades de ciertas nitrosaminas en las zonas de almacenamiento y en las instalaciones de cocción.

En Alemania, por ejemplo, existe una "*Règle Technique pour Substances dangereus*", la TRGS nº 552, consagrada específicamente a las nitrosaminas, que fija las concentraciones límites de estas últimas en el aire.

La TRGS nº 552 se cita en diversos artículos técnicos enfocados sobre el poder cancerígeno de las nitrosaminas, que proponen finalmente sustitutos para los productos precursores de nitrosaminas cancerígenas:

- *"A new safe thiuram, TBzTD" (D. B.Seeberger, 136th Meeting of the Rubber Division, ACS Paper nº 70 (1989).*

- *"Les nitrosamines: un défi bien réel" (H.W. Engels, Caoutchoucs et Plastiques nº 715, pp. 52 a 57, 1992).*

- *"Les nitrosamines dans l'industrie du caoutchouc: le point sur la question en République Fédérale d'Allemagne" (P. Lüpfert, Kautschuk Gummi, Kunststoffe, vol. 42, nº 1, pp. 16 a 21, 1989).*

- *"N-nitrosamines volatiles et atmosphères industrielles" (N. Daubourg, A. Coupard y A. Pepe, Caoutchoucs et Plastiques Nº 717, pp. 103 a 113, Oct. 1992).*

En la industria del neumático, los aceleradores de vulcanización son con mucha frecuencia precursores de nitrosaminas; a este respecto, existen principalmente doce nitrosaminas clasificadas como cancerígenas y citadas en la TRGS nº 552, tales como, por ejemplo, N-Nitrosodi-n-butilamina, N-Nitrosodietilamina, N-nitrosodi-i-propilamina, N-Nitrosodietanolamina; N-Nitrosodimetilamina, N-Nitroso-n-propilamina, N-Nitrosoetilfenil-amina, N-Nitrosometilfenilamina, N-Nitrosopiperidina, N-nitrosometiletilamina, N-Nitro-somorfolina, N-Nitrosopirrolidina), y estas nitrosaminas son, en su mayoría, susceptibles de ser producidas por nitrosación de los productos de descomposición de los aceleradores de vulcanización.

En este contexto de higiene industrial, es importante, por consiguiente, que los sistemas de vulcanización de las composiciones de caucho en general y de las gomas de unión en particular, estén desprovistos de precursores de nitrosaminas cancerígenas y reglamentadas.

Las composiciones de caucho que están destinadas especialmente a ser utilizadas como gomas de unión y que contienen sistemas de vulcanización completos, es decir, a la vez los agentes de vulcanización y los aceleradores de vulcanización, deben presentar simultáneamente, por tanto, cocciones rápidas a baja temperatura con rendimientos elevados, excelente estabilidad en crudo en las condiciones habituales de conservación, almacenamiento y transporte, y estar desprovistas de compuestos o ingredientes precursores de nitrosaminas cancerígenas y reglamentadas.

En la bibliografía científica se citan profusamente sistemas completos de vulcanización con azufre para cocción a baja temperatura.

Así, es conocido que asociaciones compuestas por ultra-aceleradores de la familia de los tiurams o de los ditiocarbamatos, y derivados del benzotiazol, confieren a las mezclas una reactividad elevada a baja temperatura, según se cita en:

- *"Room Temperature Curative Systems for Natural Rubber" (S.W. SIN, Proceedings of Technology Seminar, 4-5 dec. 1978, pp. 178 a 186).*

- *"Vulcanization and Vulcanizing agents" (W. Hofmann, Palmerton Publishing, New York, 1967, p. 139).*

- *Encyclopedia of Chemical Technology, 3rd edition (Vol. 20, Edition John Wiley and Sons, Inc. 1982, pp. 350 a 352).*

Así mismo se conoce igualmente que tales asociaciones pueden permitir alcanzar elevados rendimientos de vulcanización como ha sido citado por *T.D. Skinner y A.A. Watson (Rubber Age 99 (11), p. 76, 1967).*

No obstante, la gran reactividad de estos productos durante la cocción de las composiciones que los contienen, engendra con mucha frecuencia una tendencia acusada a la prevulcanización y al chamuscado a temperaturas moderadas que pueden corresponder a las temperaturas de conservación o de almacenamiento de estas composiciones, según ha sido citado en *"Prevulcanization inhibitor of sulfur-free thiuram vulcanization" (V. Duchacek, Rubber Chem. and Technol., 46, pp. 504 a 510, 1973).*

Además, muchos de los tiurams y de los ditiocarbamatos que permiten realizar las cocciones a temperatura baja, son precursores de nitrosaminas cancerígenas según la legislación europea, tales como, por ejemplo, el "méthyl zimate" (dimetilditiocarbamato de zinc) citado en el documento US-A-3.951.720, que es un producto precursor de la dimetilnitrosamina que está clasificada como cancerígena en la reglamentación TRGS 552.

Por otra parte, son igualmente conocidos sistemas completos de vulcanización que comunican a las composiciones crudas de caucho una buena seguridad al chamuscado y una excelente estabilidad en crudo. Ejemplos de tales sistemas se citan en:

- *Encyclopedia of Chemical Technology* (3rd edition, vol. 20, Editor John Wiley and Sons, Inc., 1982, pp. 390 a 392).

- *"OTOS/MBT Derivative Vulcanization Systems" (K. C. Moore, Elastomerics, 110 (6), 1978, pp. 36 a 42).*

Sin embargo la modesta reactividad de estos sistemas conocidos, da lugar a cocciones lentas a baja temperatura.

Por consiguiente, en el estado actual de la técnica, no existe sistema completo de vulcanización no precursor de nitrosaminas cancerígenas y por tanto reglamentadas, capaz, en preparaciones de caucho y en especial en composiciones de caucho para gomas de enlace, de comunicar a la vez:

- una cocción rápida a baja temperatura,

- un elevado rendimiento de reticulación como consecuencia de la cocción a baja temperatura,

- una buena estabilidad al almacenamiento a temperatura moderada (20-40ºC).

El objeto de la invención es proponer una utilización en un procedimiento que permite obtener a la vez la combinación de las ventajas antes citadas utilizando compuestos no tóxicos.

Esta utilización es de acuerdo con la reivindicación 1.

El procedimiento consiste en vulcanizar la composición antes citada a una temperatura comprendida entre 95ºC y 140ºC, utilizándose este procedimiento, por ejemplo, para unir dos piezas de caucho, en especial durante la fabricación, durante el recauchutado o durante la reparación de cubiertas de neumáticos.

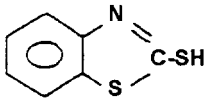
La composición puede contener, además, cargas y los aditivos habituales, tales como por ejemplo negro de carbono, sílice, ácido silícico, óxido de zinc, ácido esteárico, sales de cobalto, resinas, agentes de protección, en especial antioxidantes, aceites de extensión, agentes de pegajosidad y diversos agentes de empleo.

La invención será comprendida fácilmente con ayuda de los Ejemplos no limitativos que figuran seguidamente.

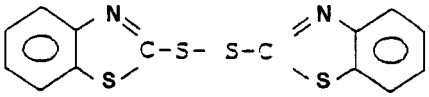
I. **Fórmulas y abreviaturas**

El significado de las abreviaturas utilizadas en lo sucesivo en la descripción se proporciona a continuación, con las fórmulas químicas correspondientes.

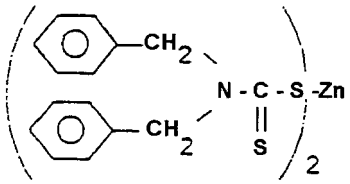
MBT : **mercaptobenzotiazol**



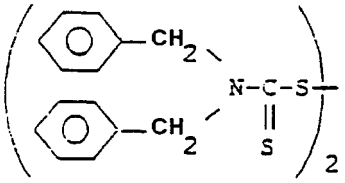
MBTS : **disulfuro de benzotiacilo**



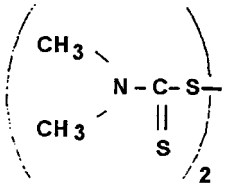
ZBEC : **dibencilditiocarbamato de zinc**



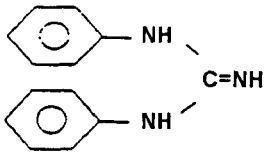
TBZTD : **disulfuro de tetrabenciltiuram**



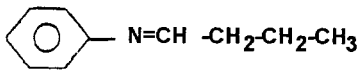
TMTD : **disulfuro de tetrametiltiuram**



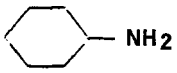
DPG : **difenilguanidina**



Condensado BA : condensado de butiraldehido-anilina



CHA : **ciclohexilamina**



®
Aliquat 336 : **Cloruro de metil-trioctil-amonio**
(HENKEL Corp.)

$CH_3N[(CH_2)_7CH_3]_3\ Cl$

II. **Definiciones y ensayos**

Las definiciones y los ensayos utilizados en los Ejemplos se indican a continuación.

1. *Reometría*

Se utiliza un reómetro clásico con rotor oscilante tal como el descrito en la norma AFNOR-NF-T43-015 (Agosto 1975). Las medidas se efectúan a 110ºC.

La evolución del par reométrico en función del tiempo describe la evolución de la rigidización de la composición de caucho, como consecuencia de la reticulación de este último por el azufre bajo la acción del calor. El par reométrico máximo permite describir el rendimiento de esta reacción de reticulación.

Las características cinéticas de la cocción de las composiciones son apreciadas, de conformidad con la norma anteriormente citada, por los parámetros siguientes:

- ts(0,2): tiempo de inducción de la reacción

- t99: tiempo de cocción para alcanzar un grado de avance de la reticulación de 0,99, con la relación siguiente:

$$\frac{\text{(par reométrico en t99)}}{\text{(par reométrico máximo)}} = 0{,}99$$

- CRI : índice de velocidad de reticulación, con la relación siguiente:

$$CRI = 100/[t99 - ts(0{,}2)]$$

2. *Plasticidad Mooney*

La medida de la plasticidad Mooney se efectúa en un consistómetro oscilante, según el principio descrito en la norma AFNOR-NF-T 43-005 (Noviembre, 1980) y a la que se alude a continuación.

La composición cruda se moldea en un recinto cilíndrico calentado a 100ºC. Tras de un minuto de precalentamiento, se hace girar el rotor en el seno de la probeta a 2 revoluciones/minuto y se mide el par útil para mantener este movimiento después de 4 minutos de rotación.

La plasticidad Mooney se indica por tanto como ML(1+4). Se expresa en “unidades Mooney” (U.M): 1 U.M = 0,083 newton.metro (N.m).

La plasticidad Mooney permite seguir en el tiempo la evolución de la estabilidad de una composición cruda de caucho. A este objeto, para una composición dada, se determina la plasticidad Mooney ML(1+4) sobre la composición inicial y sobre la composición que ha sido sometida a un envejecimiento por almacenamiento a 40ºC durante 21 días.

Esta evolución viene dada entonces por el delta Mooney que está definido por la relación:

$$\text{delta Mooney} = ML(1+4)\ \text{después de almacenamiento} - ML(1+4)\ \text{inicial}$$

III. **Ejemplos**

En los Ejemplos que siguen, las composiciones son o bien según la invención o bien no según la invención. En las composiciones de estos ejemplos las cifras que corresponden a constituciones son partes en peso, salvo indicación diferente.

Ejemplo 1

El objeto de este Ejemplo es poner de manifiesto el buen compromiso reactividad/estabilidad de las composiciones.

Se prepara una mezcla de base que tiene la constitución siguiente:

Caucho natural	100
Negro de carbono	47
Aceite	15
Óxido de zinc	5
Ácido esteárico	1
Anti-oxidante (*)	2
(*) N-1,3-dimetil-N-fenil-parafenilendiamina	

A esta mezcla de base se añade azufre insoluble, aceleradores y activadores, de conformidad con la Tabla 1. El azufre insoluble utilizado es azufre CRYSTEX® OT20 de Kali-Chemie, Stauffer GmbH, que contiene 20% en peso de aceite nafténico.

Se obtienen de este modo cinco composiciones con los números de referencia 1.1 a 1.5.

TABLA 1

Composición	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
MBTS	1,1	0,6		0,32	1,1
MBT		0,5	0,6		
ZDEC					
TMTD	0,22				
TBZTD					0,5
ZBEC		0,11	1,35	1,44	
DPG	0,44			0,33	
Condensado BA		3			0,3
Azufre insoluble	2,75		3	3	2,75

La composición 1.1 contiene TMTD, precursor de dimetilnitrosamina cancerígena y por tanto reglamentada.

La composición 1.2 contiene ZDEC, precursor de dietilnitrosamina cancerígena y reglamentada.

La composición 1.3 no contiene activador amínico de vulcanización.

Las composiciones 1.4 y 1.5 están formuladas con asociaciones de aceleradores y de un activador amínico de vulcanización (MBTS/ZBEC/DPG o MBTS/TBZTD/Condensado BA).

Las características reométricas de las composiciones 1.1 a 1.5 a 110ºC están indicadas en la Tabla 2.

TABLA 2

Composición	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
ts(0,2) (min)	8,7	3,5	1,2	6,2	2,9
t99 (min)	35	31	78	28	24
CRI (min^{-1})	3,8	3,64	1,3	4,59	4,74
Par geométrico máximo (dN.m)	16,2	13,9	12,7	14,7	14,9

Las composiciones 1.1, 1.2, 1.4 y 1.5 permiten obtener cocciones a 110ºC rápidas con un elevado rendimiento de vulcanización.

La composición 1.3 cuece muy lentamente y alcanza un rendimiento de vulcanización mucho más pequeño.

Se comprueba que, con respecto a los sistemas 1.1 ó 1.2, la utilización de las asociaciones MBTS/ZBEC/DPG y MBTS/TBZTD/Condensado BA conduce a una disminución del tiempo de cocción (t99) y a un aumento de la velocidad (CRI).

Las composiciones 1.4 y 1.5 permiten, por tanto, cocciones más rápidas que las composiciones conocidas (composiciones 1.1, 1.2 y 1.3).

Como se ha indicado anteriormente en el párrafo 2 del capítulo II, la estabilidad de las composiciones de caucho en crudo es apreciada por la evolución de la plasticidad Mooney (delta Mooney) después de un envejecimiento efectuado por almacenamiento a 40ºC durante un período de 21 días.

Los resultados están agrupados en la Tabla 3.

TABLA 3

Composición	1.1	1.2	1.3	1.4	1.5
ML(1+4) inicial	40,3	48,5	48	45	42,5
ML(1+4) después de almacenamiento	53,5	80	52,8	49,3	49
delta Mooney	13,2	32	4,8	4,3	6,5

La evolución de la plasticidad (delta Mooney) de las composiciones 1.1 y 1.2 es muy importante, sobre todo en el caso de la composición 1.2.

La estabilidad en crudo está muy claramente mejorada en las composiciones 1.4 y 1.5.

La estabilidad de la composición 1.3 es también muy buena. No obstante, como se ha precisado anteriormente a propósito de la Tabla 2, el sistema de vulcanización de esta composición no es suficientemente reactivo para comunicar a la composición una cinética de cocción rápida a 110ºC.

Ejemplo 2

Este Ejemplo permite poner de manifiesto la influencia de las proporciones relativas de los compuestos b) y c) de la invención, siendo el compuesto b) el MBTS y el compuesto c) el TBZTD o el ZBEC.

A la mezcla de base del Ejemplo 1 se añade azufre insoluble, aceleradores y activadores, de conformidad con la Tabla 4. El azufre insoluble utilizado es el descrito en el Ejemplo 1.

Se obtienen de este modo seis composiciones a las que se da los números de referencia 2.1 a 2.6.

TABLA 4

Composición	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
MBTS		0,32	1,1	0,6	1,1	0,32
MBT	0,6					
ZDEC	0,5					
TBZTD					0,5	1,28
ZBEC		1,44	0,56	0,5		
DPG	0,11	0,33	0,33	0,33		
Condensado BA					0,3	0,3
Azufre insoluble	3	3	3	3	2,75	2,75

La composición 2.1 contiene ZDEC, precursor de dietilnitrosamina cancerígena y por tanto reglamentada.

Las composiciones 2.2 a 2.6 están formuladas con asociaciones MBTS/ZBEC/DPG o MBTS/TBZTD/Condensado BA, habiéndose modificado para cada una de estas asociaciones las proporciones de MBTS y de ZBEC o de TBZTD.

Las características reométricas a 110ºC de estas composiciones se indican en la Tabla 5.

TABLA 5

Composición	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
ts(0,2) (min)	3,5	6,2	11,6	15	2,9	8,5
t99 (min)	31	28	39,2	44,8	24	25,5
CRI (min^{-1})	3,64	4,59	3,62	3,35	4,74	5,88
Par reométrico máximo (dN.m)	13,9	14,7	16,6	15,1	14,5	14,2

Las composiciones 2.1 a 2.6 permiten obtener cocciones rápidas a 110ºC con un rendimiento elevado. Las asociaciones de MBTS/ZBEC/DPG o MBTS/TBZTD/Condensado BA, cualesquiera que sean las proporciones de aceleradores empleadas, permiten obtener velocidades de cocción (CRI) análogas a la de la composición conocida (composición 2.1), y aún más rápidas.

La evolución de la plasticidad Mooney a 100ºC de las composiciones 2.1 a 2.6 se indica en la Tabla 6.

TABLA 6

Composición	2.1	2.2	2.3	2.4	2.5	2.6
ML(1+4) inicial	48	45	42	42	42,5	38
ML(1+4) después de almacenamiento	80	49,3	46	45,1	49	47
delta Mooney	32	4,3	4	3,1	6,5	9

La evolución de la plasticidad de la composición 2.1 es muy importante.

La estabilidad en crudo de las composiciones 2.2 a 2.6 es claramente mejor que la de la composición 2.1.

Ejemplo 3

Este Ejemplo permite poner de manifiesto la influencia de la elección del compuesto b) (MBT o MBTS), cuando el compuesto c) es fijo (ZBEC).

A la mezcla de base del Ejemplo 1 se añade azufre insoluble, aceleradores y activadores, de conformidad con la Tabla 7. El azufre insoluble utilizado es el descrito en el Ejemplo 1.

Se obtienen de este modo cuatro composiciones, con los números de referencia 3.1 a 3.4, formuladas a partir de una asociación que emplea un derivado sulfurado del benzotiazol (MBT o MBTS) como compuesto b), ZBEC como compuesto c) y DPG como compuesto d).

TABLA 7

Composición	3.1	3.2	3.3	3.4
MBT	0,32		0,6	
MBTS		0,32		0,6
ZBEC	1,44	1,44	0,5	0,5
DPG	0,22	0,33	0,15	0,33
Azufre insoluble	3	3	3	3

Las características reométricas de estas cuatro composiciones medidas a 110ºC se indican en la Tabla 8.

TABLA 8

Composición	3.1	3.2	3.3	3.4
ts(0,2) (min)	4,5	6,2	5,8	15
t99 (min)	26	28	34	44,8
CRI (min^{-1})	4,65	4,59	3,54	3,35
Par geométrico máximo (dN.m)	14,3	14,7	14,3	15,0

Las composiciones 3.1 a 3.4 permiten obtener cinéticas de cocción a 110ºC rápidas junto con un elevado rendimiento de vulcanización.

La Tabla 9 indica la evolución de la plasticidad Mooney a 100ºC.

TABLA 9

Composición	3.1	3.2	3.3	3.4
ML(1+4) inicial	42	45	42	42
ML(1+4) después de almacenamiento	45,1	49,3	46	45,1
delta Mooney	3,1	4,3	4	3,1

En todos los casos, la estabilidad en crudo de las composiciones es excelente.

Ejemplo 4

El objeto de este Ejemplo es poner de manifiesto la influencia de la elección del compuesto d), activador de vulcanización amínico.

A la mezcla de base del Ejemplo 1 se añade azufre insoluble, aceleradores y activadores, de conformidad con la Tabla 10. El azufre insoluble empleado es el mismo que para el Ejemplo 1.

Se obtienen de este modo cuatro composiciones, con los números de referencia 4.1 a 4.4, que son formuladas a partir de una asociación de MBTS/ZBEC con un activador amínico de naturaleza química diferente: amina, guanidina, condensado de aldehído-amina y sal de amonio cuaternario.

TABLA 10

Composición	4.1	4.2	4.3	4.4
MBTS	0,32	0,32	0,32	0,32
ZBEC	1,44	1,44	1,44	1,44
DPG	0,33			
Condensado BA		0,15		
Aliquat® 336				0,15
Ciclohexilamina			0,3	
Azufre insoluble	3	3	3	3

Las características reométricas de estas composiciones, a 110ºC, se indican en la Tabla 11.

TABLA 11

Composición	4.1	4.2	4.3	4.4
ts(0,2) (min)	6,2	2,6	4,7	2,7
t99 (min)	28	24,6	32,7	18,6
CRI (min^{-1})	4,59	4,54	3,57	6,29
Par geométrico máximo (dN.m)	14,7	14,1	14,9	13,8

Cualquiera que sea el activador de vulcanización amínico empleado, los sistemas MBTS/ZBEC comunican a las composiciones cinéticas de cocción rápidas a 110ºC, con un elevado rendimiento de vulcanización.

La Tabla 12 pone de manifiesto la evolución de la plasticidad Mooney a 100ºC.

TABLA 12

Composición	4.1	4.2	4.3	4.4
ML(1+4) inicial	45	43,5	38	36,5
ML(1+4) después de almacenamiento	49,3	48,5	44	40,2
delta Mooney	4,3	5	6	3,7

Independientemente de la naturaleza del compuesto d) escogido, las composiciones 4.1 a 4.4 presentan una estabilidad en crudo muy buena.

Ejemplo 5

Se estudian en este Ejemplo composiciones que tienen, con respecto a los ejemplos anteriores, proporciones diferentes de negro de carbono y aceite.

Se prepara una mezcla de base que posee la constitución siguiente:

Caucho natural	100
Negro de carbono	30
Aceite	23
Óxido de zinc	5
Ácido esteárico	1
Antioxidante (*)	2
(*) N-1,3-dimetil-N-fenil-para-fenilendiamina	

A esta mezcla de base se añade azufre insoluble, aceleradores y activadores, de conformidad con la Tabla 13. El azufre insoluble empleado es el mismo que para el Ejemplo 1. Se obtienen de este modo cuatro composiciones con los números de referencia 5.1 a 5.4.

TABLA 13

Composición	5.1	5.2	5.3	5.4
MBT	0,6	0,6	0,6	
MBTS				0,32
ZDEC	0,5			
ZBEC		1,35	0,5	1,44
DPG	0,22		0,22	0,33
Azufre insoluble	3,5	3,5	3,5	3,5

La composición 5.1 contiene ZDEC, precursor de dietilnitrosamina cancerígena y por tanto reglamentada.

La composición 5.2 no contiene activador de vulcanización amínico d).

Las composiciones 5.3 y 5.4 están formuladas con asociaciones de aceleradores y un activador de vulcanización (MBT/ZBEC/DPG o MBTS/ZBEC/DPG).

La Tabla 14 proporciona las características reométricas a 110ºC de estas composiciones.

TABLA 14

Composición	5.1	5.2	5.3	5.4
ts(0,2) (min)	2,3	2,5	0,7	4,8
t99 (min)	24,6	46	27,5	21
CRI (min^{-1})	4,48	2,3	3,73	6,17
par geométrico máximo (dN.m)	9,3	8,6	8,5	8,5

La composición 5.2 cuece muy lentamente.

Las composiciones 5.1, 5.3 y 5.4 permiten obtener cocciones a 110ºC rápidas y un elevado rendimiento de vulcanización.

La Tabla 15 proporciona la evolución de la plasticidad Mooney a 100ºC.

TABLA 15

Composición	5.1	5.2	5.3	5.4
ML(1+4) inicial	27	24,3	25,2	25
ML(1+4) después de almacenamiento	64	25,5	28	27
delta Mooney	37	1,2	2,8	2

La evolución de la plasticidad de la composición 5.1 es muy importante. La estabilidad en crudo está, en cambio, muy claramente mejorada en las composiciones 5.3 y 5.4, de acuerdo con la invención.

La estabilidad de la composición 5.2, no de acuerdo con la invención, es, asimismo, muy buena. No obstante, como se ha indicado anteriormente a propósito de la Tabla 14, su sistema de vulcanización no es suficientemente reactivo para comunicar a la composición una cinética de cocción rápida a 110ºC.

Ejemplo 6

El objeto de este Ejemplo es poner de manifiesto que la invención se aplica a composiciones que contienen un elastómero diferente del caucho natural.

Se prepara una mezcla de base que posee la constitución siguiente:

SBR (*)	100
Negro de carbono	47
Aceite	15
Óxido de zinc	5
Ácido esteárico	1
Antioxidante (**)	2
(*) SBR: Copolímero de estireno/butadieno que comprende 25% de grupos estireno (**) N-1,3-Dimetil-N-fenil-parafenilendiamina	

A esta mezcla de base se añade azufre insoluble, aceleradores y activadores, de conformidad con la Tabla 16. El azufre insoluble utilizado es el mismo que en el Ejemplo 1. Se obtienen de este modo tres composiciones con los números de referencia 6.1 a 6.3.

TABLA 16

Composición	6.1	6.2	6.3
MBT	0,6		
MBTS		1,1	0,32
TBZTD		0,5	
ZBEC	1,35		1,44
DPG			0,33
Condensado BA		0,3	
Azufre insoluble	3	2,75	3

La composición 6.1 no contiene activador de vulcanización amínico,. Las composiciones 6.2 y 6.3 están formuladas con asociaciones MBTS/TBZTD/Condensado BA o MBTS/ZBEC/DPG.

La Tabla 17 proporciona las características reométricas de estas composiciones a 110ºC.

TABLA 17

Composición	6.1	6.2	6.3
ts(0,2) (min)	19,9	2,5	6,5
t99 (min)	82	30,3	30
CRI (min^{-1})	1,61	3,6	4,2
Par geométrico máximo (dN.m)	9,4	14,9	13,3

La composición 6.1 cuece muy lentamente y alcanza un rendimiento de vulcanización pequeño.

Las composiciones 6.2 y 6.3 proporcionan cinéticas de cocción a 110ºC rápidas con un elevado rendimiento de vulcanización.

La Tabla 18 indica la evolución de la plasticidad Mooney a 100ºC.

TABLA 18

Composición	6.1	6.2	6.3
ML(1+4) inicial	58,5	60	57,3
ML(1+4) después de almacenamiento	60,9	64	60
delta Mooney	2,4	4	2,7

La estabilidad en crudo de las tres composiciones es excelente.

Ejemplo 7

El objeto de este Ejemplo es poner de manifiesto la aplicación de la invención al recauchutado de una cubierta de neumático. Se formula la composición siguiente:

Caucho natural	100
Negro de carbono	47
Aceite	15
Óxido de zinc	5
Ácido esteárico	1
Resina de pegajosidad (*)	3
Antioxidante (**)	2
Azufre insoluble (***)	3
MBT	0,6
ZBEC	0,5
DPG	0,15
(*) Korésine (resina de alquil-fenol-acetileno) (**) N-1,3-dimetil-N-fenil-parafenilenodiamina (***) El azufre insoluble utilizado es el descrito en el Ejemplo 1.	

Esta composición se utiliza como goma de unión en el procedimiento de recauchutado por vulcanización en frío, procedimiento denominado igualmente recauchutado por banda premoldeada.

En este procedimiento, una cubierta de neumático para vehículos pesados de dimensiones 315/80 R 22,5, al final del primer período de vida, es desprovista de las capas. El armazón se limpia y se cepilla. Se aplica después sobre el armazón una banda de 1 mm de espesor de goma de unión cruda, realizada con la composición precedente. Por último se coloca sobre el armazón así preparado la banda de rodadura de reemplazo, previamente cocida y moldeada.

La cubierta recauchutada se introduce en una estufa a 110ºC, puesta bajo presión a 5 bares, durante 2 horas.

A la salida de esta cocción, la banda de rodadura se adhiere al armazón tan perfectamente como en el caso de una cubierta nueva.

Los Ejemplos anteriores muestran que la invención permite obtener, a la vez, las ventajas siguientes:

- se utilizan compuestos no cancerígenos o no precursores de productos cancerígenos; no están por tanto reglamentados;
- se obtiene una cocción rápida a baja temperatura, inferior a 140ºC, con un rendimiento de vulcanización excelente;
- la estabilidad en crudo de las composiciones durante el almacenamiento es excelente;
- esta buena estabilidad en crudo permite almacenar juntos los componentes del sistema de vulcanización, permitiendo además disponer de condiciones de transporte y de almacenamiento menos rigurosas que para las composiciones conocidas;
- gracias a la buena estabilidad en crudo, las composiciones retienen una velocidad de cocción importante, incluso después de períodos de tiempos de almacenamiento prolongados;

De preferencia la composición según la invención presenta, por lo menos, una de las características siguientes:

- contiene caucho natural o una mezcla de caucho natural y al menos otro caucho escogido entre el grupo constituido por poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de estireno-butadieno, estireno-isopreno y butadieno-isopreno, y terpolímeros de estireno-butadieno-isopreno;
- contiene al menos un aditivo escogido entre el grupo constituido por negros de carbono, aceites de extensión y agentes de pegajosidad;
- por 100 partes en peso de caucho o del conjunto de cauchos, la proporción de azufre está comprendida entre 0,5 y 5 partes en peso, y ventajosamente entre 1 y 3 partes en peso, la proporción del compuesto b) o del conjunto de los compuestos b), está comprendida entre 0,1 y 3 partes en peso, y ventajosamente entre 0,2 y 2 partes en peso, la proporción del compuesto c) o del conjunto de los compuestos c), está comprendida entre 0,2 y 3 partes en peso, y ventajosamente entre 0,4 y 2 partes en peso, y la proporción del compuesto d) o del conjunto de los compuestos d), está comprendida entre 0,05 y 1 parte en peso, y ventajosamente entre 0,1 y 0,5 partes en peso.

De preferencia, el procedimiento consiste en vulcanizar la composición según la invención a una temperatura comprendida entre 95ºC y 115ºC.

En el Ejemplo 7 anterior, el procedimiento ha sido puesto en práctica para recauchutar una cubierta de neumático usada, pero el procedimiento puede ser empleado también para fabricar cubiertas de neumáticos nuevas, por ejemplo para pegar una banda de rodadura previamente cocida sobre un armazón previamente cocido, o para reparar cubiertas de neumáticos, por ejemplo para taponar orificios, en especial en los flancos o en la banda de rodadura o en otros lugares de estas cubiertas. Por otra parte, la invención puede ser puesta en práctica a la vez para reparar y para recauchutar una misma cubierta de neumático usada.

En estos modos de realización, la composición vulcaniza por contacto con cauchos que pueden estar o bien totalmente prevulcanizados, o bien parcialmente prevulcanizados, produciéndose la vulcanización total de estos cauchos después, o bien durante la vulcanización de la composición según la invención, o bien con posterioridad.

La naturaleza de los cauchos con cuyo contacto vulcaniza la composición en las aplicaciones antes citadas puede ser cualquiera, pudiendo ser estos cauchos que vulcanizan con azufre o con otros sistemas de vulcanización, por ejemplo, pero no necesariamente, uno o varios cauchos escogidos entre el grupo formado por el caucho natural, el poliisopreno, el polibutadieno, los copolímeros de estireno-butadieno, estireno-isopreno y butadieno-isopreno, y los terpolímeros de estireno-butadieno-isopreno.

Por supuesto, la invención no se limita a los Ejemplos de realización anteriormente citados.

REIVINDICACIONES

1. Utilización en un procedimiento de vulcanización a una temperatura comprendida entre 95ºC y 140ºC de una composición desprovista de precursor de al menos una nitrosamina clasificada como cancerígena según la regla técnica de Alemania TRGS 552, y que comprende al menos un caucho escogido entre el grupo constituido por caucho natural, poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de estireno-butadieno, estireno-isopreno y butadieno-isopreno, y terpolímeros de estireno-butadieno-isopreno, que comprende como sistema de vulcanización:

a) entre 0,5 y 5 partes en peso de azufre;

b) entre 0,1 y 3 partes en peso de al menos un compuesto acelerador escogido entre al grupo constituido por el disulfuro de benzotiazilo y el mercaptobenzotiazol;

c) entre 0,2 y 3 partes en peso de al menos un compuesto ultra-acelerador escogido entre el grupo formado por el disulfuro de tetrabenciltiuram y el dibencilditiocarbamato de zinc; y

d) entre 0,05 y 1 parte en peso de al menos un activador amínico de vulcanización escogido entre el grupo formado por aminas, guanidinas, condensados de aldehídos y aminas, y sales de amonio cuaternario, estando las cantidades calculadas por cada cien partes en peso del caucho o del conjunto de cauchos,

como goma de unión de dos piezas de caucho crudas o prevulcanizadas para cubiertas de neumáticos.

2. Utilización según la reivindicación 1, **caracterizada** porque las dos piezas de caucho constituyen una parte de una cubierta de neumático nueva o recauchutada.

3. Utilización en un procedimiento de vulcanización a una temperatura comprendida entre 95ºC y 140ºC de una composición desprovista de precursor de al menos una nitrosamina clasificada como cancerígena según la regla técnica de Alemania TRGS 552, y que comprende al menos un caucho escogido entre el grupo constituido por caucho natural, poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de estireno-butadieno, estireno-isopreno y butadieno-isopreno, y terpolímeros de estireno-butadieno-isopreno, que comprende como sistema de vulcanización:

a) entre 0,5 y 5 partes en peso de azufre;

b) entre 0,1 y 3 partes en peso de al menos un compuesto acelerador escogido entre al grupo constituido por el disulfuro de benzotiazilo y el mercaptobenzotiazol;

c) entre 0,2 y 3 partes en peso de al menos un compuesto ultra-acelerador escogido entre el grupo formado por el disulfuro de tetrabenciltiuram y el dibencilditiocarbamato de zinc; y

d) entre 0,05 y 1 parte en peso de al menos un activador amínico de vulcanización escogido entre el grupo formado por aminas, guanidinas, condensados de aldehídos y aminas, y sales de amonio cuaternario, estando las cantidades calculadas por cada cien partes en peso del caucho o del conjunto de cauchos.

como goma de reparación de una pieza de caucho para cubiertas de neumáticos.

4. Utilización según la reivindicación 3, **caracterizada** porque la pieza de caucho constituye una parte de una cubierta de neumático usada.

5. Utilización según las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** porque la composición contiene caucho natural o una mezcla de caucho natural y al menos otro caucho escogido entre el grupo constituido por poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de estireno-butadieno, estireno-isopreno y butadieno-isopreno, y terpolímeros de estireno-butadieno-isopreno.

6. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** porque la composición contiene al menos un aditivo escogido entre el grupo constituido por negros de carbono, aceites de extensión y agentes de pegajosidad.

7. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada** porque, por cada 100 partes en peso del caucho o del conjunto de los cauchos, la proporción de azufre está comprendida entre 1 y 3 partes en peso.

8. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada** porque por cada 100 partes en peso del caucho o del conjunto de los cauchos, la proporción del compuesto b) o del conjunto de los compuestos b), está comprendida entre 0,2 y 2 partes en peso.

9. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada** porque, por cada 100 partes en peso del caucho o del conjunto de los cauchos, la proporción del compuesto c) o del conjunto de los compuestos c), está comprendida entre 0,4 y 2 partes en peso.

10. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada** porque, por cada 100 partes en peso del caucho o del conjunto de los cauchos, la proporción del compuesto d) o del conjunto de los compuestos d), está comprendida entre 0,1 y 0,5 partes en peso.

11. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada** porque la composición contiene difenilguanididina como compuesto d).

12. Utilización según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, **caracterizada** porque la vulcanización tiene lugar a una temperatura comprendida entre 95ºC y 115ºC.