



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 277 402**

51 Int. Cl.:
C08K 5/5398 (2006.01)
C08K 5/29 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 5/17 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **99110938 .0**
86 Fecha de presentación : **10.03.1998**
87 Número de publicación de la solicitud: **0945488**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **29.09.1999**

54 Título: **Composición de caucho.**

30 Prioridad: **11.03.1997 JP 9-56388**
26.05.1997 JP 9-135427

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.07.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.07.2007

73 Titular/es: **Bridgestone Corporation**
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP

72 Inventor/es: **Hojo, Masahiro**

74 Agente: **Curell Suñol, Marcelino**

ES 2 277 402 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho.

5 **Antecedentes de la invención****1. Campo de la invención**

10 La presente invención se refiere a una composición de caucho, y más particularmente, a una composición de caucho que presenta una excelente resistencia al calor o resistencia al envejecimiento térmico (particularmente una excelente resistencia al endurecimiento y excelentes propiedades de fractura).

2. Descripción de la técnica relacionada

15 Junto con el mayor rendimiento y mayores velocidades conseguidas por los automóviles, en los últimos años, se requiere cada vez más que los neumáticos, particularmente los componentes de la banda de rodamiento tengan mayor resistencia al calor o mayor resistencia al envejecimiento térmico y propiedades de fractura más excelentes que hasta ahora.

20 La utilización de disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM) que se han utilizado hasta ahora como agentes de reticulación resistentes al calor o aceleradores de vulcanización se está volviendo cada vez más difícil por varias razones. Como acelerador de vulcanización para sustituir estos compuestos, los ditiofosfatos de cinc y los disulfuros del ácido ditiofosfórico están atrayendo atención y algunos de estos compuestos se utilizan en la práctica.

25 En cuanto a los ditiofosfatos de cinc, se describe en las patentes US nº 1.288.616 y nº 3.426.003 (MONSANTO Co., US, que es FLEXSYS Co., actualmente) cómo las composiciones de caucho que comprenden un ditiofosfato de cinc presentan el efecto de prevenir la reversión de la vulcanización. En la solicitud de patente japonesa abierta al público nº Showa 54-85243 se describe cómo un ditiofosfato de cinc es eficaz como componente en la reticulación sin azufre. Los ditiofosfatos de cinc están descritos en muchas referencias. Como ejemplos típicos de dichas referencias, un artículo por GRAF, H. J. y JOHANSSON, A. H. en *Rubber World* 212(5), 30 (1995) demuestra que un ditiofosfato de cinc es utilizado como acelerador que no forma nitrosoamina, y un artículo de KEMPERMANN en *Theo; Rubber Chem. Technol.* 55(2) 391-406 (1982) demuestra que un ditiofosfato de cinc presenta el efecto de mejorar la resistencia térmica.

35 Las composiciones de caucho anteriores que comprenden un ditiofosfato de cinc o un disulfuro del ácido ditiofosfórico presentan mejor resistencia térmica. Sin embargo, el efecto de la mejora es limitado, y es evidente que estas composiciones de caucho no serán capaces de satisfacer mayores grados de requisito para la resistencia térmica esperada en el futuro.

40 Cuando se utiliza un disulfuro de tetraoctiltiuram o disulfuro de tetrabenciltiuram en lugar de un ditiofosfato de cinc como compuesto para sustituir a TMTD, la resistencia térmica obtenida permanece en el mismo nivel que la obtenida utilizando un ditiofosfato de cinc y no es satisfactoria.

45 Por otra parte, los ditiofosfatos de antimonio se han conocido como aditivos para el aceite lubricante pero nunca se han utilizado en las composiciones de caucho.

50 En la publicación de la patente japonesa Heisei 6-29342 se propone que una composición de caucho que comprende negro de humo y una combinación de un ditiofosfato metálico, bismaleimida y una sulfenamida presenta buena resistencia a la sobrevulcanización, prevención de la reversión de la vulcanización, resistencia a la degradación térmica y resistencia a la rotura por flexión y a la degradación. En los últimos años, cargas, tales como sílice e hidróxido de aluminio, han atraído la atención como cargas de refuerzo para el caucho aparte del negro de humo. Por consiguiente, los presentes inventores trataron de aplicar los ditiofosfatos de cinc a las composiciones de caucho que comprenden sílice. Sin embargo, una composición de caucho con resistencia mejorada al envejecimiento térmico no pudo obtenerse en la misma medida que las composiciones de caucho que comprenden negro de humo.

60 Por otra parte, el presente solicitante ha descubierto que una composición de caucho que presenta bajo desarrollo térmico puede obtenerse de acuerdo con una formulación que comprende sílice y una amina terciaria específica (solicitud de patente japonesa nº Heisei 8-166052). Sin embargo, la resistencia al envejecimiento térmico no se mejora cuando se utiliza esta amina terciaria en combinación con un mercaptobenzotiazol o una benzotiazilsulfenamida que se utiliza generalmente como acelerador de vulcanización para el caucho de dieno.

65 U. Eholzer *et al.* describen en "Verbesserung der Reversionsbeständigkeit durch nachvernetzende Beschleunigungssysteme". *KAUTSCHUK UND GUMMIKUNSTSTOFFE*, vol. 38, nº 8, 1985, páginas 710-720, XP-002070810, la utilización de sistemas de acelerador después de la reticulación. La post-reticulación se dice que compensa completamente, o por lo menos en gran medida, la reducción de la densidad de reticulación producida por el envejecimiento anaeróbico. El documento describe también algunos efectos ligados a la utilización de ditiofosfatos.

ES 2 277 402 T3

La patente GB n° 1.054.051 se refiere a un procedimiento de conservación de gomas sintéticas, específicamente cis-cauchos, que comprende la adición de un ditiofosfato metálico específico al cis-caucho.

El documento US n° 3.124.556 se refiere a la estabilización de cauchos de dieno sintéticos. El documento menciona ácidos fosforoditioicos específicos, que se utilizan preferentemente en forma de sus sales.

El documento FR-A-2.110.151 se refiere a un caucho de polímero de dieno sintético que comprende entre el 0,01 y el 5,0% en peso de un inhibidor específico de endurecimiento de ditiofosfato.

El documento EP 0 767 205 A1 describe composiciones de caucho vulcanizable que comprenden caucho natural o sintético, de 0,1 a 10% en peso de polisulfuro de ácido ditiofosfórico, de 0,5 a 8% en peso de alquilditiofosfato metálico y/o mercaptobenzotiazol, y opcionalmente aditivos convencionales.

Sumario de la invención

La presente invención se ha realizado basándose en los hechos anteriores. El primer objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una composición de caucho con resistencia al envejecimiento térmico que es mayor que la proporcionada por las tecnologías convencionales. El segundo objetivo de la presente invención consiste en proporcionar una composición de caucho con una resistencia mejorada al envejecimiento térmico (específicamente, una propiedad mejorada de suprimir el endurecimiento del caucho después del envejecimiento térmico, es decir, una resistencia mejorada al endurecimiento y propiedades de fractura mejoradas).

En la presente invención, extensos estudios centrados en ditiofosfatos metálicos distintos de ditiofosfatos de antimonio y varios tipos de aditivos en formulaciones que comprenden sílice, dieron como resultado el descubrimiento de que el problema de insuficiente resistencia al envejecimiento térmico podría resolverse por los siguientes métodos.

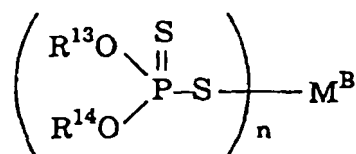
Por consiguiente, (1) la composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque la composición de caucho comprende:

100 partes en peso de un componente de caucho que comprende por lo menos un caucho seleccionado de entre el grupo constituido por caucho natural y cauchos de dieno sintéticos;

por 100 partes en peso del componente de caucho, 15 a 85 partes en peso de una carga inorgánica de refuerzo seleccionada de entre sílice e hidróxido de aluminio;

por 100 partes en peso de un componente de caucho, 0,1 a 5 partes en peso de por lo menos un tipo de ditiofosfato metálico representado por la fórmula general (V) siguiente:

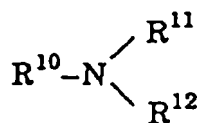
fórmula general (V)



en la que R¹³ y R¹⁴ representa cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo, M^B representa un átomo de cinc, un átomo de cobre, o un átomo de hierro, y n representa una valencia de M^B,

y, en una cantidad entre 0,5 y 15% en peso de la cantidad de la carga inorgánica de refuerzo, por lo menos un tipo de compuesto de amina terciaria representado por la fórmula general (VI) siguiente:

fórmula general (VI)



en la que R¹⁰, R¹¹ y R¹² representa cada uno independientemente un grupo metilo, un grupo alquilo que tiene de 8 a 36 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene de 8 a 36 átomos de carbono, un grupo ciclohexilo o un grupo bencilo.

ES 2 277 402 T3

(2) La composición de caucho de la presente invención está caracterizada porque, en la composición de caucho descrita en (1), R^{13} y R^{14} en la fórmula general (V) que representa el ditiofosfato metálico en (1) representa cada uno independientemente un grupo alquilo que presenta de 2 a 8 átomos de carbono, y M^B representa un átomo de cinc.

(3) La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque, en la composición de caucho descrita en (1), R^{13} y R^{14} en la fórmula general (V) que representa el ditiofosfato metálico en (1) representa cada uno independientemente un grupo alquilo que presenta de 3 ó 4 átomos de carbono.

(4) La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque, en la composición de caucho descrita en (1), el ditiofosfato metálico representado por la fórmula general (V) en (1) es ditiofosfato de cinc, y la composición de caucho comprende por lo menos un tipo de acelerador de vulcanización seleccionado de entre el grupo constituido por 2-benzotiazilsulfenamidas y 2-benzotiazilsulfenimidias.

(5) La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque, en la composición de caucho descrita en (1), la carga inorgánica de refuerzo es sílice.

(6) La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque la composición de caucho descrita en (5) comprende un agente de acoplamiento de silano en una cantidad comprendida entre 1 y 15% en peso de la cantidad de sílice.

(7) La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque la composición de caucho descrita en (1) comprende entre 5 y 80 partes en peso de negro de humo por 100 partes en peso del componente de caucho.

(8) La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque, en la composición de caucho descrita en (1), el compuesto de amina terciaria representado por la fórmula general (VI) en (13) tiene un peso molecular de 180 o más.

(9) La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque, en la composición de caucho descrita en (1), tanto R^{10} como R^{11} representan grupos metilo, y R^{12} representa un grupo alquilo que presenta de 12 a 36 átomos de carbono, representando en la fórmula general (VI) el compuesto de amina terciaria en (1).

(10) La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque, en la composición de caucho descrita en (1), el compuesto de amina terciaria es dimetilestearilamina.

(11) La composición de caucho de la presente invención se caracteriza porque, en la composición de caucho descrita en (1), R^{13} y R^{14} en la fórmula general (V) que representa el ditiofosfato metálico en (1) cada uno representa independientemente un grupo alquilo que presenta de 3 ó 4 átomos de carbono, el compuesto de amina terciaria es dimetilestearilamina, un agente de acoplamiento de silano está comprendido entre una cantidad de 1 a 15% en peso de la cantidad de sílice, y el negro de humo está comprendido en una cantidad entre 5 y 80 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho.

Descripción de las formas de realización preferidas

El componente de caucho utilizado en la presente invención es por lo menos un tipo de caucho seleccionado de entre el grupo constituido por caucho natural y cauchos sintéticos de dieno. Puede utilizarse un único tipo de cauchos o una mezcla de dos o más tipos de cauchos seleccionados de entre caucho natural y muchos tipos de caucho de dieno sintético. Ejemplos de caucho de dieno sintético incluyen el caucho de poliisopreno sintético (IR), el caucho de polibutadieno (BR), el caucho de estireno-butadieno (SBR) y el caucho de butilo (IIR).

En la presente invención, por ejemplo, se utilizan preferentemente SBR solo, mezclas de SBR y NR y mezclas de SBR, NR y BR entre estos componentes de caucho en vista de su efecto.

El ditiofosfato metálico utilizado en la presente invención está representado por la fórmula general (V) descrita anteriormente y puede utilizarse de manera individual o como una mezcla de dos o más tipos. En la fórmula, R^{13} y R^{14} representa cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo, preferentemente un grupo alquilo que presenta de 2 a 8 átomos de carbono, más preferentemente un grupo alquilo que presenta de 3 ó 4 átomos de carbono. En la fórmula, M^B representa un átomo de cinc, un átomo de cobre o un átomo de hierro, preferentemente un átomo de cinc. Más específicamente, se prefieren los ditiofosfatos de cinc porque presentan mayor resistencia al envejecimiento térmico. Los ditiofosfatos de cinc representados por la fórmula general (V) en la que R^{13} y R^{14} representa cada uno independientemente un grupo alquilo que presenta de 2 a 8 átomos de carbono son los más preferibles porque presentan mayor resistencia al envejecimiento térmico.

Ejemplos de ditiofosfato de cinc incluyen O,O-dibutilditiofosfato de cinc, O,O-diisopropil-ditiofosfato de cinc, O,O-dipropilditiofosfato de cinc, O,O-dietilditiofosfato de cinc, O,O-dimetilditiofosfato de cinc, O,O-bis(2-etilhexil) ditiofosfato de cinc, O,O-bis(4-metilpentil)-ditiofosfato de cinc y O,O-octadecilditiofosfato de cinc. Entre estos com-

ES 2 277 402 T3

puestos, son preferibles el O,O-dibutilditiofosfato de cinc, O,O-diisopropilditiofosfato de cinc y O,O-bis(2-etilhexil)ditiofosfato de cinc.

5 Ejemplos de ditiofosfato de cobre incluyen O,O-octadecilditiofosfato de cobre, O,O-dibutilditiofosfato de cobre, O,O-diisopropilditiofosfato de cobre, O,O-dipropilditiofosfato de cobre, O,O-dietilditiofosfato de cobre, O,O-dimetilditiofosfato de cobre, O,O-bis(2-etilhexil)ditiofosfato de cobre y O,O-bis(4-metilpentil)ditiofosfato de cobre.

10 Ejemplos de ditiofosfato de hierro incluyen O,O-dibutilditiofosfato de hierro, O,O-diisopropilditiofosfato de hierro, O,O-dipropilditiofosfato de hierro, O,O-dietilditiofosfato de hierro, O,O-dimetilditiofosfato de hierro, O,O-bis(2-etilhexil)ditiofosfato de hierro, O,O-bis(4-metilpentil)ditiofosfato de hierro y O,O-octadecilditiofosfato de hierro.

15 La cantidad de ditiofosfato metálico utilizada es de 0,1 a 5 partes en peso, y preferentemente de 0,2 a 2 partes en peso, por 100 partes en peso del componente de caucho. Cuando la cantidad es menor de 0,1 parte en peso, el efecto del ditiofosfato metálico es insuficiente. Cuando la cantidad excede de 5 partes en peso, el efecto del ditiofosfato metálico está saturado, y además, el tiempo de sobrevulcanización (tiempo antes de sobrevulcanizarse) del caucho disminuye produciendo inferior funcionabilidad. Por consiguiente, tales cantidades no son preferibles.

20 El procedimiento para la preparación del ditiofosfato metálico no está específicamente limitado. El ditiofosfato metálico se prepara generalmente añadiendo lentamente hidróxido de sodio en una solución acuosa de ácido ditiofosfórico para formar ditiofosfato de sodio *in situ*, añadiendo a continuación una solución en acetona de cloruro de antimonio, cinc, cobre o hierro gota a gota al sistema obtenido para obtener los precipitados correspondientes, seguido de purificación y secado de los precipitados obtenidos para obtener el ditiofosfato metálico correspondiente.

25 En la presente invención, el ditiofosfato metálico representado por la fórmula general (V) puede utilizarse aisladamente. Es preferible que el ditiofosfato metálico se utilice en combinación con por lo menos un tipo de acelerador de vulcanización seleccionado de entre el grupo constituido por derivados de benzotiazol utilizados como aceleradores de vulcanización, tales como 2-benzotiazilsulfenamidas y 2-benzotiazilsulfenimididas, porque el tiempo de sobrevulcanización de Money aumenta y puede obtenerse el mismo efecto que el obtenido mediante la utilización aislada del ditiofosfato metálico.

30 Ejemplos de derivado de benzotiazol incluyen 2-mercaptobenzotiazol, sulfuro de dibenzotiazilo, N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, N,N-diciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida, N,N-diisopropil-2-benzotiazilsulfenamida, N-t-butil-2-benzotiazilsulfenamida, N-t-butil-2-benzotiazilsulfenimida y N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenimida. Entre estos compuestos, son preferibles en vista del efecto N-t-butil-2-benzotiazilsulfenamida, N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida, N-t-butil-2-benzotiazilsulfenimida y N-t-butil-2-benzotiazilsulfenimida.

40 Ejemplos del compuesto de tiuram incluyen el disulfuro de tetramiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram, disulfuro de tetra(2-etilhexil)tiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram y disulfuro de tetraisobulttiuram. Entre estos compuestos, se prefieren en vista de su efecto disulfuro de tetra(2-etilhexil)tiuram, disulfuro de tetrabenciltiuram y disulfuro de tetraisobulttiuram.

45 Como carga de refuerzo que puede utilizarse en la presente invención, se utiliza por lo menos un tipo de carga seleccionada de entre sílice e hidróxido de aluminio. Entre estas cargas inorgánicas de refuerzo, es preferible la sílice. Puede utilizarse negro de humo corriente en combinación con la carga inorgánica de refuerzo.

50 La cantidad de sílice o de hidróxido de aluminio preferentemente está comprendida entre 15 y 85 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho. Cuando la cantidad es menor de 15 partes en peso, no puede obtenerse la propiedad de refuerzo a menos que esté presente el negro de humo. Cuando la cantidad excede de 85 partes en peso, empeora la funcionabilidad en los procesos tales como calentamiento y extrusión. Por consiguiente, no se prefieren tales cantidades. La cantidad es más preferentemente de 20 a 65 partes en peso en vista de las propiedades de refuerzo, bajo aumento térmico y funcionabilidad.

55 Como negro de humo, se utilizan preferentemente por ejemplo, SAF, ISAF, HAF, FEF y GPF. La cantidad de negro de humo es preferentemente de 5 a 80 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho. Cuando la cantidad excede de 80 partes en peso, el bajo aumento de calor y la funcionabilidad empeoran de forma notable, de tal manera que la cantidad no es preferible. Más preferentemente la cantidad está comprendida entre 25 y 60 partes en peso, en vista de las propiedades de refuerzo y bajo aumento de calor.

60 En la presente invención, se utiliza preferentemente un agente de acoplamiento de silano como carga de refuerzo.

65 Ejemplos del agente de acoplamiento de silano incluyen tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trietoxisililetilo), tetrasulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trimetoxisililetilo), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 2-mercaptopetiltrimetoxisilano, 2-mercaptopetiltriethoxisilano, 3-nitropropiltrimetoxisilano, 3-nitropropiltriethoxisilano, 3-cloropropiltrimetoxisilano, 3-cloro-propiltriethoxisilano, 2-cloroetiltrimetoxisilano, 2-cloroetiltriethoxisilano, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo,

ES 2 277 402 T3

tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 2-trietoxisililetil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazol, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropilbenzotiazol, monosulfuro de metacrilato de 3-trietoxisililpropilo, monosulfuro de metacrilato de 3-trimetoxisililpropilo, γ -aminopropiltrietsilano, N-fenil- γ -aminopropiltrimetoxisilano y N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano. Entre estos compuestos
5 son preferibles tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), 3-mercaptopropiltrietsilano, γ -aminopropiltrietsilano, N-fenil- γ -amino-propiltrimetoxisilano y N- β -(aminoetil)- γ -aminopropiltrimetoxisilano.

Otros ejemplos de agente de acoplamiento de silano incluyen tetrasulfuro de bis(3-dietoximetilsililpropilo), 3-mercaptopropildimetoximetilsilano, 3-nitropropildimetoximetilsilano, 3-cloropropildimetoximetilsilano, tetrasulfuro
10 de dimetoximetilsililpropil-N,N-ditiocarbamoilo y tetrasulfuro de dimetoximetilsililpropilbenzotiazol.

La cantidad de agente de acoplamiento de silano está comprendida preferentemente entre 1 y 15% en peso, y más preferentemente entre 5 y 12% en peso, de la cantidad de sílice. Cuando la cantidad de agente de acoplamiento de silano es menor del 1% en peso, el efecto de acoplamiento es pequeño. Cuando la cantidad excede del 15% en peso,
15 se forma gel. Por consiguiente, tales cantidades no son preferibles.

En la presente invención, se utiliza de manera ventajosa un compuesto de amina terciaria.

Como compuesto de amina terciaria utilizado en la presente invención, se utilizan de manera aislada o como
20 mezcla de dos o más tipos los compuestos representados por la fórmula general (IV) o (VI) descritos anteriormente. En las fórmulas, R¹⁰, R¹¹ y R¹², cada uno representa independientemente un grupo metilo, un grupo alquilo que tiene 8 a 36 átomos de carbono, un grupo alqueno que tiene 8 a 36 átomos de carbono, un grupo ciclohexilo o un grupo bencilo.

Entre estos compuestos, se prefieren los compuestos de amina terciaria en los que R¹⁰ y R¹¹ ambos representan
25 grupos metilo y R¹² representa un grupo alquilo que tiene de 12 a 36 átomos de carbono. Particularmente, es preferible la dimetilestearilamina en vista del punto de inflamación, bajo aumento de calor y mejora de la dispersión.

Los ejemplos de compuesto de amina terciaria incluyen trioctilamina, trilaurilamina, dimetilestearilamina, dime-
30 tildecilamina, dimetilmiristilamina, dilaurilmonoetilamina, dimetiloctadecenilamina y dimetilhexadecenilamina.

La cantidad del compuesto de amina terciaria anterior está comprendida entre 0,5 y 15% en peso, preferentemente
entre el 2 y el 10% en peso, de la cantidad de sílice o hidróxido de aluminio. Cuando la cantidad sea inferior al 0,5% en peso, no se presenta la mejora de la resistencia al envejecimiento térmico, que es el objetivo de la invención. Cuando
35 la cantidad excede del 15% en peso, el efecto está saturado, y la resistencia a la abrasión empeora porque el compuesto de amina terciaria anterior actúa como plastificante. Por consiguiente, tales cantidades no son preferibles.

El peso molecular del compuesto de amina terciaria utilizado en la presente invención es preferentemente 180 o
40 más. Cuando el peso molecular sea inferior a 180, el punto de inflamación llegará a ser de 100°C o inferior. Esto puede producir fuego en el proceso, y dicho peso molecular no es preferible.

La composición de caucho de la presente invención puede comprender, cuando sea necesario, ingredientes de
45 compuestos adecuados utilizados generalmente en la industria del caucho, tales como ablandadores, antioxidantes, agentes vulcanizadores y aceleradores de vulcanización, además de los componentes anteriores.

La composición de caucho de la presente invención puede obtenerse mezclando el componente utilizando un
mezclador, tales como rodillos, un mezclador interno o un mezclador Banbury, y se utilizan ventajosamente para
50 bandas de rodadura y laterales de neumáticos después de la formación y vulcanización. La composición del caucho puede también aplicarse a cualquier otro producto de caucho, tales como soporte para motores, cintas transportadoras y mangueras.

A continuación se describe el mecanismo de la presente invención.

El mecanismo de la mejora de la resistencia al envejecimiento térmico se describe a continuación.

55 Los ditiofosfatos metálicos se han utilizado como antioxidantes en el aceite lubricante desde hace tiempo. El mecanismo de reacción se investigó con detalle en S. AL-MALAIKA *et al.* (Atmospheric Oxidation and Antioxidants, vol. I, 195 (1993), G. SCOTT, editor, ELSEVIER Co.). Es sabido que los ditiofosfatos metálicos tienen capacidad para descomponer peróxidos.

60 Se confirma en S. K. MANDEL, R. N. DATTA, D. K. BASU, *et al.* (*Rubber Chem. Technol.*, 62, 569 (1989)) que el disulfuro del ácido ditiofosfórico aumenta de forma notable el enlace monosulfuro en la estructura en red de los vulcanizados de las composiciones que contienen NR.

65 A partir de dicho conocimiento del pasado, los ditiofosfatos metálicos se considera que proporcionan excelente resistencia al envejecimiento térmico para las composiciones vulcanizadas que contienen negro de humo descritas anteriormente porque los ditiofosfatos metálicos presentan (i) un efecto como antioxidantes y (ii) un efecto de formación del enlace monosulfuro térmicamente estable. Los ditiofosfatos metálicos presentan un efecto menos notable

ES 2 277 402 T3

en las composiciones vulcanizadas que contienen una carga de refuerzo, particularmente solo la sílice o el hidróxido de aluminio, que el efecto sobre las composiciones vulcanizadas que contienen negro de humo. La razón se cree que es la adsorción de los ditiofosfatos metálicos a la superficie de la sílice y del hidróxido de aluminio. En la presente invención, el excelente efecto de aumentar la resistencia al envejecimiento térmico por los ditiofosfatos metálicos puede considerarse que se obtiene debido a que el compuesto de amina terciaria específico utilizado en la composición enmascara las partes periféricas de la sílice y suprime la adsorción de los ditiofosfatos metálicos a la sílice, por ejemplo.

Ejemplos

La presente invención se describe a continuación de manera más específica con relación a los ejemplos. Sin embargo, la presente invención no se limita a los ejemplos.

En los Ejemplos y Ejemplos Comparativos la resistencia térmica de los vulcanizados se midió según el procedimiento siguiente.

Se utilizó una temperatura de reventón como índice de resistencia térmica. La temperatura de reventón es la temperatura a la que aparecen las primeras burbujas en el interior del neumático en la medición que utiliza un medidor de reventón de esfuerzo fijo descrito en Rubber World, 214, n° 6, 24 (1996) a una temperatura de partida de 80°C, un esfuerzo fijo de 25 kgf y una frecuencia de 25 Hz. Por consiguiente, cuanto mayor es la temperatura de reventón, mejor es la evaluación de la resistencia térmica.

La temperatura de reventón no puede medirse cuando el esfuerzo de tracción a una elongación fija varía en extremo. Por consiguiente, la medición se realizó mientras el esfuerzo a la tracción a 200% de elongación (M200) se mantuvo en el intervalo entre 4 y 7 MPa. Se midió M200 según el procedimiento de la norma industrial japonesa K6301 (1975).

II. Ejemplos de la presente invención se presentan en los Ejemplos 17 a 36 y en los Ejemplos Comparativos 15 a 24.

Las propiedades físicas se miden según los procedimientos siguientes.

Propiedad de fractura inicial

La medición se realizó según el procedimiento de la Norma Industrial Japonesa K 6301 (1975) utilizando las muestras antes del envejecimiento térmico. Se midió en primer lugar la dureza (Hd, Japanese Industrial Standard A hardness) y a continuación se realizó el ensayo de tracción para obtener la resistencia a la tracción (Tb), la elongación a la rotura (Eb) y el esfuerzo a la tracción a 200% de elongación (M200).

Propiedades de fractura después del envejecimiento térmico

El envejecimiento térmico de las muestras se realizó en una estufa de utillaje a 100°C durante 48 horas. Las muestras se extrajeron a continuación de la estufa, se dejaron en reposo a temperatura ambiente durante 6 horas y se utilizaron para la prueba para obtener Hd, Tb, Eb y M200. También se obtuvieron los cambios en los valores de Hd, Tb, Eb y M200 después del envejecimiento térmico durante 48 horas a partir de los valores originales correspondientes. Cuanto más próximo es el cambio al valor del 100%, mejor es la evaluación.

Ejemplos 17 a 36 y ejemplos comparativos 15 a 24

Se prepararon composiciones de caucho mezclando componentes según la formulación básica mostrada en la Tabla 7 y formulaciones individuales presentadas en las Tablas 8 a 12 utilizando un mezclador Banbury corriente. Las composiciones de caucho obtenidas se vulcanizaron a 145°C durante un periodo de tiempo equivalente a 1,5 a 2,0 veces el valor T90 que se obtuvo por medición utilizando un MDR2000 (fabricado por FLEXSIS Co., USA, anteriormente MONSANTO Co.) a 145°C. La propiedad de fractura inicial y el envejecimiento después de calentamiento y los cambios en los valores de las propiedades de los vulcanizados obtenidos se midieron. Los resultados se presentan en las Tablas 8 a 12.

ES 2 277 402 T3

TABLA 7

	Componentes de formulación	Partes en peso
5	material de caucho	100
	sílice	variadas
	negro de humo ¹⁾	variadas
	aceite aromático	20
	ácido esteárico	2
10	agente de acoplamiento de silano ²⁾	variadas
	compuesto de amina terciaria	variadas
	óxido de cinc	3
	antioxidante ³⁾	2
15	acelerador de vulcanización ⁴⁾	variadas
	ditiofosfato de cinc	variadas
	azufre	1,5

- 1) SEAST 3H (fabricado por TOKAI CARBON Co., Ltd.)
 2) Si69 (marca registrada, fabricado por DEGUSSA AG.) tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo)
 3) N-fenil-p-fenilendiamina
 4) N-t-butilbenzotiazilsulfenamida.

TABLA 8

Ejemplo	17	18	19	20	21	22
30	Formulación (partes en peso)					
	SBR	100	100	100	100	100
	NR	-	-	-	-	-
	BR	-	-	-	-	-
	negro de humo	40	40	40	40	40
35	sílice	40	40	40	40	40
	hidróxido de aluminio ¹⁾	-	-	-	-	-
	agente de acoplamiento de silano	4	4	4	4	4
	acelerador de vulcanización	2	1,5	1	0,5	0,2
40	amina terciaria X	1	1	1	1	1
	amina terciaria Y	-	-	-	-	-
	amina terciaria Z	-	-	-	-	-
	ditiofosfato de cinc A	0,2	0,5	1	1,5	2
45	ditiofosfato de cinc B	-	-	-	-	1,1
	ditiofosfato de cinc C	-	-	-	-	-
	Propiedades físicas					
	inicial					
	Hd (°)	60	60	61	61	62
50	Tb (MPa)	17,9	17,6	16,3	15,8	15,6
	Eb (%)	495	457	394	364	341
	M200 (MPa)	5	5,5	6,4	7,1	7,8
	después de envejecimiento a 100°C					
55	durante 48 horas					
	Hd (°)	67	66	66	67	67
	Tb (MPa)	15,2	15,1	15,0	13,6	13,6
	Eb (%)	361	334	315	273	246
60	M200 (MPa)	7,4	7,9	8,6	8,9	9,7
	cambio en el valor (%)					
	Hd	111	110	108	110	108
	Tb	85	86	92	86	87
	Eb	73	73	80	75	72
65	M200	148	144	135	125	137

- 1) HIGILITE 43M (marca registrada, fabricado por SHOWA DENKO, Co., Ltd.).

ES 2 277 402 T3

TABLA 9

Ejemplo	23	24	25	26	27	28	29
Formulación (partes en peso)							
SBR	100	100	100	100	100	100	100
NR	-	-	-	-	-	-	-
BR	-	-	-	-	-	-	-
negro de humo	40	40	40	40	40	40	40
silíce	40	40	40	40	40	40	40
hidróxido de aluminio ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-
agente de acoplamiento de silano	4	4	4	4	4	4	4
acelerador de vulcanización	1	1	1	1	1	1	1
amina terciaria X	1	0,2	0,5	2	3	-	-
amina terciaria Y	-	-	-	-	-	1	-
amina terciaria Z	-	-	-	-	-	-	1
ditiofosfato de cinc A	-	1	1	1	1	1	1
ditiofosfato de cinc B	-	-	-	-	-	-	-
ditiofosfato de cinc C	1,54	-	-	-	-	-	-
Propiedades físicas							
inicial							
Hd (°)	58	60	61	60	60	61	60
Tb (MPa)	16,9	17	16,9	17,8	17,2	17,1	17
Eb (%)	442	421	430	424	410	402	404
M200 (MPa)	5,3	6,1	6,2	6,4	6,3	6,4	6,1
después de envejecimiento a 100°C durante 48 horas							
Hd (°)	62	65	67	67	66	66	65
Tb (MPa)	15,7	15,3	14,5	15,8	15,1	14,7	15,5
Eb (%)	336	337	340	331	324	306	303
M200 (MPa)	7,4	8,4	8,3	8,5	8,3	8,8	8,2
cambio en el valor (%)							
Hd	107	109	110	111	110	109	109
Tb	93	90	86	89	88	86	91
Eb	76	80	79	78	79	76	75
M200	140	138	134	133	132	137	135

1) HIGILITE 43M (marca registrada, fabricado por SHOWA DENKO, Co., Ltd.).

ES 2 277 402 T3

TABLA 10

Ejemplo	30	31	32	33	34	35	36
Formulación (partes en peso)							
SBR	65	45	100	100	100	100	100
NR	35	35	-	-	-	-	-
BR	-	20	-	-	-	-	-
negro de humo	40	40	-	-	10	60	60
sílice	40	40	40	70	70	20	-
hidróxido de aluminio ¹⁾	-	-	-	-	-	-	15
agente de acoplamiento de silano	4	4	4	7	7	2	-
acelerador de vulcanización	1	1	1	1	1	1	1
amina terciaria X	1	1	1	2	2	1	1
amina terciaria Y	-	-	-	-	-	-	-
amina terciaria Z	-	-	-	-	-	-	-
ditiofosfato de cinc A	1	1	1	1	1	1	1
ditiofosfato de cinc B	-	-	-	-	-	-	-
ditiofosfato de cinc C	-	-	-	-	-	-	-
Propiedades físicas							
inicial							
Hd (°)	62	62	52	57	57	60	56
Tb (MPa)	18,9	17,2	15,1	15,3	16,1	17,1	14,8
Eb (%)	445	430	579	445	445	365	336
M200 (MPa)	6,9	6,3	3,7	4,9	5,2	6,9	5,3
después de envejecimiento a 100°C							
durante 48 horas							
Hd (°)	67	68	56	61	62	65	61
Tb (MPa)	16,1	14,1	12,7	13,2	13,5	15,2	12,7
Eb (%)	316	284	428	343	329	285	262
M200 (MPa)	8,8	8,4	5,3	6,5	7,3	9,0	7,2
cambio en el valor (%)							
Hd	108	109	107	107	108	108	109
Tb	85	82	84	86	84	89	86
Eb	71	66	74	77	74	78	78
M200	127	133	143	133	140	131	135

1) HIGILITE 43M (marca registrada, fabricado por SHOWA DENKO, Co., Ltd.)

ES 2 277 402 T3

TABLA 11

Ejemplo Comparativo	15	16	17	18	19
Formulación (partes en peso)					
SBR	100	100	100	65	45
NR	-	-	-	35	35
BR	-	-	-	-	20
negro de humo	40	40	40	40	40
sílice	40	40	40	40	40
hidróxido de aluminio ¹⁾	-	-	-	-	-
agente de acoplamiento de silano	4	4	4	4	4
acelerador de vulcanización	2,2	1	2,2	2,2	2,2
amina terciaria X	-	-	1	-	-
ditiofosfato de cinc A	-	1	-	-	-
Propiedades físicas					
inicial					
Hd (°)	63	62	63	64	63
Tb (MPa)	16,9	16	16,4	19,3	17,8
Eb (%)	339	402	389	451	421
M200 (MPa)	6,7	6,5	7	7,2	6,9
después de envejecimiento a 100°C durante 48 horas					
Hd (°)	70	68	69	72	71
Tb (MPa)	15,4	14,1	14,8	16,8	14,8
Eb (%)	279	269	268	280	248
M200 (MPa)	10,4	9,6	10,8	10,7	10,5
cambio en el valor (%)					
Hd	111	109	110	113	112
Tb	91	88	90	87	83
Eb	70	67	69	62	59
M200	155	147	154	148	152

1) HIGILITE 43M (marca registrada, fabricado por SHOWA DENKO, Co., Ltd.)

ES 2 277 402 T3

TABLA 12

Ejemplo Comparativo	20	21	22	23	24
Formulación (partes en peso)					
SBR	100	100	100	100	100
NR	-	-	-	-	-
BR	-	-	-	-	-
negro de humo	-	-	10	60	60
sílice	40	70	70	20	-
hidróxido de aluminio ¹⁾	-	-	-	-	15
agente de acoplamiento de silano	4	7	7	2	-
acelerador de vulcanización	2,2	2,2	2,2	2,2	2,2
amina terciaria X	-	-	-	-	-
ditiofosfato de cinc A	-	-	-	-	-
Propiedades físicas					
inicial					
Hd (°)	53	58	58	61	57
Tb (MPa)	15	16,1	16	17,1	14,7
Eb (%)	580	470	440	365	336
M200 (MPa)	3,6	5,1	5,6	6,9	5,3
después de envejecimiento a 100°C durante 48 horas					
Hd (°)	58	64	64	68	63
Tb (MPa)	12,8	14,2	14,2	15,2	12,5
Eb (%)	394	329	304	259	212
M200 (MPa)	5,8	7,8	8,5	10,6	8,3
cambio en el valor (%)					
Hd	109	110	111	112	110
Tb	85	88	89	89	85
Eb	68	70	69	71	63
M200	161	153	152	153	157

1) HIGILITE 43M (marca registrada, fabricado por SHOWA DENKO, Co., Ltd.).

Los componentes del caucho y los ingredientes de la mezcla en las Tablas 8 a 12 son los siguientes.

- 1) SBR: SBR1500 (fabricado por JAPAN SYNTHETIC RUBBER Co., Ltd.)
- 2) BR: BR01 (fabricado por JAPAN SYNTHETIC RUBBER Co., Ltd.)
- 3) Sílice: NIPSIL AQ (fabricado por NIPPON SILICA KOGYO Co., Ltd.)
- 4) Amina terciaria X: dimetilestearilamina
- 5) Amina terciaria Y: dimetildecilamina
- 6) Amina terciaria Z: trioctilamina
- 7) Ditiofosfato de cinc A: O,O-diisopropilditiofosfato de cinc
- 8) Ditiofosfato de cinc B: O,O-dibutilditiofosfato de cinc
- 9) Ditiofosfato de cinc C: O,O-bis(2-etilhexil)-ditiofosfato de cinc.

Los resultados en las Tablas 8 a 12 pueden resumirse de la forma siguiente.

ES 2 277 402 T3

Cuando se utilizaba aisladamente un ditiófosfato de cinc (Ejemplo Comparativo 16) o dimetilestearilamina (Ejemplo Comparativo 17), el aumento en M200 permanecía aproximadamente igual y la elongación a la rotura no mejoraba en comparación con el resultado en el Ejemplo Comparativo 15 (referencia). En cambio, cuando se utilizaba en combinación un ditiófosfato de cinc y una dimetilestearilamina (Ejemplo 19), es evidente que el aumento de M200 después del envejecimiento térmico mejoraba en no menos del 15% y la elongación a la rotura después del envejecimiento térmico mejoraba el 10%. El efecto del ditiófosfato de cinc se manifestaba por su utilización en una cantidad de 0,2 partes en peso cuando se utilizaba ditiófosfato de cinc en combinación con la amina, y el efecto se saturaba aproximadamente cuando la cantidad aumentaba en aproximadamente 2 partes en peso (Ejemplos 17 a 21). Similares efectos se obtuvieron cuando se utilizaba O,O-diisopropilditiófosfato de cinc, O,O-dibutilditiófosfato de cinc u O,O-bis(2-etilhexil)-ditiófosfato (Ejemplos 19, 22 y 23). El efecto de mejora de la resistencia al envejecimiento térmico por la utilización combinada de un ditiófosfato de cinc y una amina terciaria se confirmó también cuando se cambiaba el componente del caucho de SBR por una mezcla de SBR y NR, y por una mezcla de SBR, NR y BR (Ejemplos Comparativos 18 y 19 y Ejemplos 30 y 31), cuando se cambiaba la cantidad de sílice (Ejemplos 32 a 33) y cuando se utilizaba hidróxido de aluminio en la formulación (Ejemplo 36). Se confirmó también el mismo efecto de la utilización combinada de un tío fosfato metálico y una amina terciaria cuando se cambiaba la amina terciaria dentro del intervalo reivindicado por la presente invención (Ejemplos 23 a 27), cuando se cambiaba el tipo de amina terciaria (Ejemplos 28 y 29), cuando se cambiaba la relación de polímeros mezclados (Ejemplo 30 y Ejemplo Comparativo 18; Ejemplo 31 y Ejemplo Comparativo 19), cuando se cambiaba la cantidad de sílice o carbono (Ejemplos 32 a 35 y Ejemplos Comparativos 20 a 23) y cuando se utilizaba hidróxido de aluminio en lugar de sílice (Ejemplo 36 y Ejemplo Comparativo 24).

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

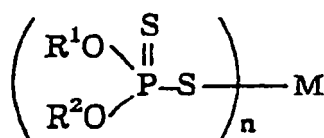
1. Composición de caucho que comprende:

100 partes en peso de un componente de caucho que comprende por lo menos un caucho seleccionado de entre el grupo constituido por caucho natural y cauchos de dieno sintéticos;

por 100 partes en peso del componente de caucho, de 15 a 85 partes en peso de una carga inorgánica de refuerzo que es sílice e hidróxido de aluminio;

y, por 100 partes en peso de un componente de caucho, de 0,1 a 5 partes en peso de por lo menos un tipo de ditiofosfato metálico representado por la fórmula general (I) siguiente:

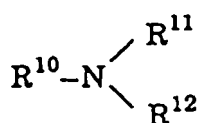
fórmula general (I)



en la que R¹ y R² representa cada uno independientemente un grupo alquilo o un grupo cicloalquilo, M representa un átomo de cinc, un átomo de cobre, o un átomo de hierro, y n representa una valencia de M;

y, en una cantidad comprendida entre 0,5 y 15% en peso de la cantidad de la carga inorgánica de refuerzo, por lo menos un tipo de compuesto de amina terciaria representado por la fórmula general (VI) siguiente:

fórmula general (VI)



en la que R¹⁰, R¹¹ y R¹² representa cada uno independientemente un grupo metilo, un grupo alquilo que presenta de 8 a 36 átomos de carbono, un grupo alqueno que presenta de 8 a 36 átomos de carbono, un grupo ciclohexilo o un grupo bencilo.

2. Composición de caucho según la reivindicación 1, en la que R¹ y R² en la fórmula general (I) que representa el ditiofosfato metálico en la reivindicación 1 representa cada uno independientemente un grupo alquilo que presenta de 2 a 8 átomos de carbono, y M representa un átomo de cinc.

3. Composición de caucho según la reivindicación 1, en la que R¹ y R² en la fórmula general (I) que representa el ditiofosfato metálico en la reivindicación 1, representa cada uno independientemente un grupo alquilo que presenta de 3 ó 4 átomos de carbono.

4. Composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el ditiofosfato metálico representado por la fórmula general (I) en la reivindicación 1 es ditiofosfato de cinc, y la composición de caucho comprende por lo menos un tipo de acelerador de vulcanización seleccionado de entre el grupo constituido por 2-benzotiazilsulfenamidas y 2-benzotiazilsulfenimidias.

5. Composición de caucho según la reivindicación 1, en la que la carga inorgánica de refuerzo es sílice.

6. Composición de caucho según la reivindicación 5, que comprende un agente de acoplamiento de silano en una cantidad comprendida entre 1 y 15% en peso de la cantidad de sílice.

7. Composición de caucho según la reivindicación 1, que comprende entre 5 y 80 partes en peso de negro de humo por 100 partes en peso del componente de caucho.

8. Composición de caucho según la reivindicación 1, en la que R¹ y R² en la fórmula general (I) que representa el ditiofosfato metálico en la reivindicación 1 cada uno representa independientemente un grupo alquilo que presenta de 3 ó 4 átomos de carbono, un agente de acoplamiento de silano está comprendido entre una cantidad de 1 a 15% en peso de la cantidad de sílice, y el negro de humo está comprendido en una cantidad de entre 5 y 80 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho.