

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 369 922**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/06** (2006.01)

**C08L 7/00** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

**C08K 3/38** (2006.01)

**C08K 5/092** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **05805509 .6**

96 Fecha de presentación: **02.11.2005**

97 Número de publicación de la solicitud: **1816156**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **08.08.2007**

54 Título: **COMPOSICIÓN DE CAUCHO Y RUEDA NEUMÁTICA QUE USA DICHA COMPOSICIÓN.**

30 Prioridad:  
**25.11.2004 JP 2004340477**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**09.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**09.12.2011**

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

72 Inventor/es:  
**KANEKO, Satoshi**

74 Agente: **de Elizaburu Márquez, Alberto**

ES 2 369 922 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 y rueda neumática que usa dicha composición.

Esta invención se refiere a una composición de caucho para una rueda y para una rueda neumática que usa dicha composición de caucho, y más particularmente a una composición de caucho capaz de mejorar la estabilidad de la dirección de un neumático y que tiene un excelente rendimiento de vulcanización y facilidad de trabajo en la extrusión.

Se demanda una rueda que tenga una baja resistencia a la rodadura para reducir el consumo de combustible de un automóvil. Con respecto a esto, existen composiciones de caucho propuestas que usan una carga inorgánica tal como sílice o similar como carga o que usan una carga inorgánica con negro de carbono (véanse los documentos JP-A-2000-80205 y JP-A-2002-179841). Las ruedas que usan dicha composición de caucho en una banda de rodadura tienen una baja resistencia a la rodadura y excelente bajo consumo de combustible sino también estabilidad de la dirección en una carretera mojada como se tipifica por la resistencia al derrape en suelo mojado. En la rueda, sin embargo, existe el problema de que la estabilidad de la dirección en condiciones secas es inferior debido a que la resistencia al desgaste es pobre y el módulo de elasticidad es bajo.

Como causa del deterioro de la resistencia al desgaste, del módulo de elasticidad, etcétera del neumático cuando se usa la composición de caucho compuesta de la carga inorgánica tal como sílice o un compuesto similar, en la banda de rodadura de la rueda, se considera que la afinidad de la carga inorgánica para un caucho de dieno conjugado como un componente del caucho de la banda de rodadura es baja comparada con el negro de carbono usualmente utilizado como la carga y, por lo tanto, la dispersibilidad de la carga inorgánica en el caucho a base de dieno conjugado es mala y no se puede conseguir suficiente efecto de refuerzo.

Por el contrario, se han desarrollado y usado diversos agentes de acoplamiento de silano para mejorar la afinidad de la carga inorgánica para el caucho a base de dieno conjugado, pero la dispersibilidad de la carga inorgánica en el caucho a base de dieno conjugado es todavía insuficiente y se puede mejorar.

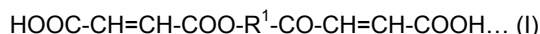
Por otra parte, en el documento JP-A-2003-176378 se describe una composición de caucho en la que se mejora la dispersibilidad de la carga inorgánica en el caucho a base de dieno conjugado para mejorar el módulo de almacenamiento usando un compuesto que tienen en su molécula al menos un grupo reactivo a para el componente de caucho y dos o más grupos de adsorción b para la carga inorgánica.

Sin embargo, el inventor ha estudiado adicionalmente y ha encontrado que el compuesto que tiene al menos un grupo reactivo a para el componente de caucho y dos o más grupos de adsorción b para la carga inorgánica en la misma molécula retrasa el ritmo de vulcanización de la composición de caucho y, como consecuencia, se deteriora el rendimiento de vulcanización de la rueda. Por el contrario, si se pretende mantener el ritmo de vulcanización mediante el ajuste con un acelerador de vulcanización como en el método convencional, se deteriora la resistencia al quemado superficial de la composición de caucho y se deteriora también la facilidad de trabajo en la extrusión, de manera que se encuentra que no se puede compensar el rendimiento de vulcanización mediante el ajuste con el acelerador de vulcanización.

Por lo tanto, es un objeto de la invención proporcionar una composición de caucho capaz de mejorar la estabilidad de la dirección de la rueda y que tenga un excelente rendimiento de vulcanización y facilidad de trabajo en la extrusión. También, es otro objeto de la invención proporcionar una rueda neumática que use dicha composición de caucho y que tenga excelentes estabilidad de la dirección y rendimiento.

El inventor ha realizado diversos estudios con el fin de conseguir los anteriores objetivos y ha descubierto que se puede mejorar el ritmo de vulcanización de la composición de caucho sin deteriorar la facilidad de trabajo en la extrusión de dicha composición de caucho usando la carga inorgánica, un compuesto específico que tiene una excelente compatibilidad con el componente de caucho y afinidad para la carga inorgánica, y borato sódico en la composición de caucho, y se puede mejorar notablemente el rendimiento de vulcanización de la rueda usando la composición de caucho en la rueda y como resultado de tales estudios se ha llevado a cabo la invención.

Es decir, la composición de caucho para una rueda según la invención comprende un componente de caucho compuesto de al menos un caucho natural y cauchos sintéticos a base de dieno, una carga que contienen al menos una carga inorgánica, un compuesto representado por la siguiente fórmula (I)



[en la que  $R^1$  es un grupo representado por una fórmula de  $-R^2O-$  {en la que  $R^2$  es un grupo alquileo o un grupo alquenileno que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 36 o un grupo hidrocarbonado aromático bivalente }, un grupo representado por una fórmula de  $-(R^3O)_s-$  {en la que  $R^3$  es un grupo alquileo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 4; y s es un número de 1 a 60 que representa un número medio de moles de un grupo oxialquileo añadido} un grupo representado por una fórmula de  $-\text{CH}_2\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{O}-$  o un grupo representado por una fórmula de  $-(R^4O-\text{COR}^5-\text{COO-})_t\text{R}^4\text{O}-$  {en la que  $R^4$  es un grupo alquileo o un grupo alquenileno que tiene un

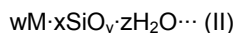
número de átomos de carbono de 2 a 18, un grupo hidrocarbonado aromático bivalente o un grupo representado por una fórmula  $-(R^6O)_uR^6-$  (en la que  $R^6$  es un grupo alquileo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 4; y u es un número de 1 a 30 que representa un número medio de moles de un grupo oxialquileo añadido);  $R^5$  es un grupo alquileo o un grupo alquenileno que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 18 o un grupo hidrocarbonado aromático bivalente; y t es un número de 1 a 30 como valor medido ] y borato sódico.

En la composición de caucho según la invención, una cantidad del borato sódico añadido es 5 a 80% en peso, preferiblemente 20 a 50% en peso basado en el compuesto representado por la fórmula (I). En este caso, se puede mejorar el rendimiento de la vulcanización mientras se mantiene la facilidad de trabajo en la extrusión.

En una realización preferida de la composición de caucho según la invención, al menos el 30% en peso de la carga es la carga inorgánica.

En otra realización preferida de la composición de caucho según la invención, el componente de caucho comprende 30 a 100% en peso de caucho de copolímero de estireno-butadieno que tiene un contenido de estireno enlazado de 35 a 50%. En este caso, el componente de caucho más preferido tiene un contenido medio de estireno enlazado no inferior a 26,5%.

En la invención, la carga inorgánica es sílice o un compuesto inorgánico representado por la siguiente fórmula (II):



[en la que M es la menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un metal de aluminio, magnesio, titanio, calcio o zirconio, óxidos e hidróxidos de estos metales, sus hidratos y carbonatos de estos metales; w es un número entero de 1-5, x es un número entero de 0-10, y es un número entero de 2 a 5, y z es un número entero de 0-10]. En este caso, la sílice tiene particular y preferiblemente una superficie específica de adsorción de nitrógeno ( $N_2SA$ ) de 180 a 270  $m^2/g$ .

La composición de caucho según la invención contiene además preferiblemente un agente de acoplamiento de silano en una relación de 1 a 20% en peso basado en la carga inorgánica. En este caso, el agente de acoplamiento de silano es más preferiblemente un compuesto representado por la siguiente fórmula (III):



[en la que A es  $C_e H_{2e+1} O$  (en la que e es un número entero de 1 a 3) o un átomo de cloro; B es un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 3; X es un grupo alquileo saturado o insaturado que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 9 o un grupo arileno que tienen un número de átomos de carbono de 7 a 15; c es un número entero de 1 a 3; y d es un número entero de 1 o más y puede tener una distribución tal que cuando c sea 1, dos grupos Bs puedan ser iguales o diferentes, y cuando c sea 2 ó 3, dos o tres grupos As pueden ser iguales o diferentes].

Además, la rueda neumática según la invención se caracteriza por usar la composición de caucho en cualquier parte de la rueda. La parte de la rueda es preferiblemente una banda de rodadura. Además, la rueda neumática según la invención es preferiblemente una rueda para vehículos de pasajeros.

Según la invención, se puede proporcionar una composición de caucho capaz de mejorar la estabilidad de la dirección de la rueda y que tenga excelentes rendimiento de vulcanización y facilidad de trabajo en la extrusión componiéndola con borato sódico además de la carga inorgánica y el compuesto de la fórmula (I). También, se puede proporcionar una rueda neumática que usa la composición de caucho que tienen excelentes estabilidad de la dirección y productividad.

La invención se describirá en detalle a continuación. La composición de caucho para una rueda según la invención comprende el componente de caucho compuesto de al menos un caucho natural y cauchos sintéticos a base de dieno, conteniendo la carga al menos la carga inorgánica, el compuesto representado por la fórmula (I) y borato sódico. Puesto que la composición de caucho según la invención contiene la carga inorgánica tal como sílice o compuestos similares, la estabilidad de la dirección en condiciones de mojado es buena, y la resistencia a la rodadura es baja, y el consumo bajo de combustible es excelente. También, el compuesto de la fórmula (I) tiene excelente compatibilidad con el componente de caucho debido a que tienen dos o más enlaces dobles carbono-carbono unidos a un grupo carboxilo y a un grupo oxicarbonilo, y también excelente afinidad para la carga inorgánica debido a que tiene dos grupos carboxilo. Por lo tanto, la dispersibilidad de la carga inorgánica en el componente de caucho se puede mejorar para conseguir una alta elasticidad de la composición de caucho añadiendo el compuesto de la fórmula (I) en el componente de caucho junto con la carga inorgánica, y como consecuencia, se puede mejorar la estabilidad de la dirección en condiciones secas de la rueda usando la composición de caucho. Además, la composición de caucho de la invención contiene borato sódico además del compuesto de la fórmula (I); de manera que no se origina quemado superficial en la extrusión y se mejora el ritmo de vulcanización. Por lo tanto, la composición de caucho tienen excelente facilidad de trabajo en la extrusión y la rueda que usa la composición de caucho tiene excelente rendimiento de vulcanización.

Como el componente de caucho en la composición de caucho según la invención se mencionan caucho natural (NR) y cauchos sintéticos a base de dieno. Como el caucho sintético a base de dieno se mencionan caucho de polibutadieno (BR), caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR); caucho de poliisopreno (IR), caucho de butilo (IIR), etcétera. Estos componentes de caucho se pueden usar solos o en combinación con dos o más.

5 También, el componente de caucho comprende preferiblemente 30 a 100% en peso de caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR) que tiene un contenido de estireno enlazado de 35 a 50%, y un contenido medio de estireno enlazado del componente de caucho es más preferiblemente no inferior a 26,5%. Cuando el contenido medio de estireno enlazado del componente de caucho no es inferior a 26,5%, se puede mejorar en gran medida la estabilidad de la dirección en condiciones secas sin perjudicar la estabilidad de la dirección en condiciones de

10 mojado y el bajo consumo de combustible. Esto es debido al hecho de que cuando se usan el compuesto de la fórmula (I), el caucho de copolímero de estireno-butadieno que tiene un contenido de estireno enlazado no inferior a 35% y la carga inorgánica, la afinidad entre los tres ingredientes llega a ser alta y se pueden establecer simultáneamente una alta elasticidad y control del deterioro de consumo bajo de combustible (el control del aumento de la resistencia a la rodadura).

15 Se requiere que la carga en la composición de caucho según la invención contenga al menos la carga inorgánica, y contenga preferiblemente la carga inorgánica en una cantidad no inferior a 30% en peso. Como la carga se mencionan negro de carbono y compuestos similares además de la carga inorgánica. La rueda que utiliza la composición de caucho incluido la carga inorgánica tiene baja resistencia a la rodadura y excelente bajo consumo de combustible, y también excelente estabilidad de la dirección en las condiciones de mojado. La carga inorgánica es

20 preferiblemente sílice o el compuesto inorgánico representado por la fórmula (II). En la fórmula (II), M es al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un metal de aluminio, magnesio, titanio, calcio o zirconio, óxidos e hidróxidos de estos metales, sus hidratos y carbonatos de estos metales; w es un número entero de 1 a 5, x es un número entero de 0 a 10, y es un número entero de 2 a 5, y z es un número entero de 0 a 10. Cuando tanto x como z son 0 en la fórmula (II), el compuesto inorgánico es al menos un metal seleccionado del grupo que consiste en

25 aluminio, magnesio, titanio, calcio y zirconio, un óxido o un hidróxido del metal.

Como el compuesto inorgánico representado por la fórmula (II) se puede usar alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) tal como

γ-alúmina, α-alúmina o compuestos similares; monohidrato de alúmina [ $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ] tal como bohemita, diáspora o compuestos similares; hidróxido de aluminio [ $\text{Al}(\text{OH})_3$ ] tal como gibsita, bayerita o compuestos similares; carbonato de aluminio [ $\text{Al}_2(\text{CO}_3)_3$ ], hidróxido de magnesio [ $\text{Mg}(\text{OH})_2$ ], óxido de magnesio (MgO), carbonato de magnesio

30 ( $\text{MgCO}_3$ ), talco ( $3\text{MgO} \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ), atapulgita ( $5\text{MgO} \cdot 8\text{SiO}_2 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$ ), blanco de titanio ( $\text{TiO}_2$ ), negro de titanio ( $\text{TiO}_{2n-1}$ ), óxido cálcico (CaO), hidróxido cálcico [ $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ], óxido de aluminio y magnesio ( $\text{MgO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ ), arcilla ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2$ ), caolín ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), pirofilita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), bentonita ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ), silicato de aluminio ( $\text{Al}_2\text{SiO}_5$ , ( $\text{Al}_4\text{SiO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ , etcétera), silicato de magnesio ( $\text{Mg}_2\text{SiO}_4$ ,  $\text{MgSiO}_3$ , etcétera), silicato cálcico ( $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$ , etcétera), silicato de aluminio y calcio ( $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2$ , etcétera), silicato de magnesio y calcio ( $\text{CaMgSiO}_4$ ),

35 carbonato cálcico ( $\text{CaCO}_3$ ), óxido de zirconio ( $\text{ZrO}_2$ ) hidróxido de zirconio [ $\text{ZrO}(\text{OH})_2 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ], carbonato de zirconio [ $\text{Zr}(\text{CO}_3)_2$ ], y aluminosilicatos cristalinos que contienen hidrógeno compensador de carga, metal alcalino o metal alcalinotérreo tales como zeolitas. También, M en la fórmula general (II) es preferiblemente al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en metal aluminio, óxido e hidróxido de aluminio, sus hidratos, y carbonato de aluminio. Estos compuestos inorgánicos representados por la fórmula (II) se pueden usar solos o en combinación

40 con dos o más. Además, estos compuestos inorgánicos se pueden usar también en combinación con sílice.

La carga inorgánica es preferiblemente un polvo que tiene un tamaño de partículas de 0,01 a 10 μm. Cuando el tamaño de partículas es inferior a 0,01 μm, el esfuerzo de molienda se deteriora aunque no se espera una mejora en la fuerza de agarre, mientras que cuando sobrepasa 10 μm, el módulo de almacenamiento disminuye enormemente y la resistencia al desgaste se deteriora. En vista de estos efectos, el tamaño de partículas está más preferiblemente

45 dentro del intervalo de 0,05 a 5 μm.

Como la carga inorgánica se usa preferiblemente una carga que tiene una superficie específica de 80 a 300 m<sup>2</sup>/g medido mediante un método de penetración de mercurio. La dispersión de la carga inorgánica en el componente de caucho se mejora llevando la superficie específica dentro del intervalo 80 a 300 m<sup>2</sup>/g, como consecuencia, la

50 facilidad de trabajo y la resistencia al desgaste de la composición de caucho llegan a ser buenas. En vista del balance entre la propiedad de refuerzo, la facilidad de trabajo y la resistencia al desgaste etcétera, la superficie específica está más preferiblemente dentro de un intervalo de 100 a 250 m<sup>2</sup>/g. La superficie específica ( $S_{\text{Hg}}$ ) se calcula a partir de  $S_{\text{Hg}}$  (m<sup>2</sup>/g) =  $2V/r$  [V= volumen total de poros (m<sup>3</sup>/g) y r = radio medio de los poros (m)] asumiendo que los poros son cilíndricos.

Entre las cargas inorgánicas, se prefiere la sílice. Particularmente, se prefiere sílice que tiene una superficie específica de absorción de nitrógeno ( $\text{N}_2\text{SA}$ ) de 180 a 270 m<sup>2</sup>/g. Cuando la  $\text{N}_2\text{SA}$  es inferior a 180 m<sup>2</sup>/g, el efecto de mejorar la pérdida de histéresis de la rueda para mejorar la resistencia al desbastado es baja, mientras que cuando supera 270 m<sup>2</sup>/g., la viscosidad de la composición de caucho se eleva para deteriorar notablemente la

55 facilidad de trabajo en la molienda.

La cantidad de la carga añadida no está particularmente limitada, pero es preferiblemente de 5 a 120 partes en peso, más preferiblemente de 30 a 100 partes en peso, y lo más preferido de 40 a 100 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente de caucho.

5 La composición de caucho según la invención contiene además preferiblemente un agente de acoplamiento de silano. La resistencia al desgaste de la rueda se puede mejorar adicionalmente y tan  $\delta$  se disminuye adicionalmente añadiendo el agente de acoplamiento de silano. En la composición de caucho se incluye el agente de acoplamiento de silano en una relación de preferiblemente 1 a 20% en peso, más preferiblemente de 3 a 15% en peso basado en la carga inorgánica. Cuando el contenido de agente de acoplamiento de silano es inferior al 1% en peso basado en la carga inorgánica, el efecto de añadir el agente de acoplamiento de silano puede no desarrollarse suficientemente, mientras que cuando supera 20% en peso, el efecto no mejora adicionalmente provocando un aumento del coste.

10 Como el agente de acoplamiento de silano se pueden usar un cualquiera de los agentes de acoplamiento de silano conocidos convencionalmente. Entre éstos, se usa preferiblemente al menos uno seleccionado de los compuestos representados por la fórmula (III). Como el compuesto representado por la fórmula (III) se mencionan bis(3-trietoxisililpropil) tetrasulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil) tetrasulfuro, bis(3-metildimetoxisililpropil) tetrasulfuro, bis(3-trietoxisililetil) tetrasulfuro, bis(3-trietoxisililpropil) disulfuro, bis(3-trimetoxisililpropil) disulfuro, bis(3-trietoxisililpropil) trisulfuro, etcétera, y se pueden usar productos comercialmente disponibles. Estos agentes de acoplamiento de silano se pueden usar solos o en combinación con dos o más.

15 Se requiere que la composición de caucho según la invención contenga el compuesto representado por la fórmula (I). La cantidad del compuesto de la fórmula (I) añadida es preferiblemente 0,5 a 20 partes en peso, más preferiblemente 0,5 a 10 partes en peso, y lo más preferido de 1 a 5 partes en peso basado en 100 partes en peso del componente de caucho. Cuando la cantidad del componente de la fórmula (I) añadida es inferior a 0,5 partes en peso, el efecto de mejorar el módulo elástico de la composición de caucho es pequeño y no se pueden mejorar suficientemente la estabilidad de la dirección en condiciones secas y la resistencia al desgaste, mientras que cuando supera 20 partes en peso, el módulo elástico llega a ser demasiado alto y también se aumenta el coste.

20 En la fórmula (I),  $R^1$  es un grupo representado por la fórmula de  $-R^2O-$ , un grupo representado por la fórmula  $-(R^3O)_s-$ , un grupo representado por la fórmula de  $-CH_2CH(OH)CH_2O-$  o un grupo representado por la fórmula  $-(R^4O-COR^5-COO-)_tR^4O-$ . En este caso,  $R^2$  es un grupo alquileo o un grupo alquenileno que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 36 o un grupo hidrocarbonado aromático bivalente, preferiblemente un grupo alquileo que tienen un número de átomos de carbono de 2 a 18 o un grupo fenileno, y más preferiblemente un grupo alquileo que tiene un número de átomos de carbono de 4 a 12. También,  $R^3$  es un grupo alquileo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 4, preferiblemente un grupo etileno o un grupo propileno, y s es un número de 1 a 60, preferiblemente de 2 a 40, más preferiblemente de 4 a 30 que representan un número medio de moles de un grupo oxialquileo añadido.  $R^4$  es un grupo alquileo o un grupo alquenileno que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 18, un grupo hidrocarbonado aromático bivalente o un grupo representado por la fórmula  $-(R^6O)_uR^6-$  ( en el que  $R^6$  es un grupo alquileo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 4; y u es un número de 1 a 30, preferiblemente 1 a 20, y más preferiblemente 2 a 15, que representa un número medio de moles de un grupo oxialquileo añadido).  $R^5$  es un grupo alquileo o un grupo alquenileno que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 18 o un grupo hidrocarbonado aromático bivalente, preferiblemente un grupo alquileo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 12 o un grupo fenileno, y más preferiblemente un grupo alquileo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 8. También, t es un número de 1 a 30, preferiblemente de 1 a 20, y más preferiblemente de 1 a 15 como valor medio.

25 Como el compuesto representado por la fórmula (I) se mencionan dimaleatos de alquilendiolos tales como dimaleato de glicerina, dimaleato de 1,4-butanodiol, dimaleato de 1,6-hexanodiol y compuestos similares; difumaratos de alquilendiolos tales como difumarato de 1,6-hexanodiol y compuestos similares; dimaleatos de polioxialquilenglicoles tales como dimaleato de PEG 200, dimaleato de PEG 600 y compuestos similares ( en los que cada PEG 200 y PEG 600 representa polietilenglicol que tiene un peso molecular medio de 200 o 600); poliésteres de polialquilenglicol/ácido maleico de tipo ácido carboxílico en ambos grupos terminales, tales como maleato de polibutileno que tiene grupos carboxilo en ambos grupos terminales, maleato de poli(PEG200) que tiene grupos carboxilo en ambos grupos terminales y compuestos similares; maleato de adipato de polibutileno que tiene grupos carboxilo en ambos grupos terminales, difumaratos de polioxialquilenglicoles tales como difumarato de PEG 600 y compuestos similares; y poliésteres de polialquilenglicol/ácido fumárico de tipo ácido carboxílico en ambos grupos terminales tal como fumarato de polibutileno que tiene grupos carboxilo en ambos grupos terminales, fumarato de poli(PEG 200) que tiene grupos carboxilo en ambos grupos terminales y compuestos similares.

30 El compuesto que tiene la fórmula (I) tiene un peso molecular preferiblemente no inferior a 250, más preferiblemente de 250 a 5000, y particularmente preferiblemente de 250 a 3000. Cuando el peso molecular está dentro del anterior intervalo, no sólo es preferible desde el punto de vista de la seguridad debido a un elevado punto de inflamabilidad sino también es preferible desde el punto de vista del ambiente de trabajo debido a que se originan menos gases. Estos compuestos de la fórmula (I) se pueden usar solo o en combinación con dos o más compuestos.

Se requiere que la composición de caucho de la invención contenga además borato sódico. Como el borato sódico se mencionan ortoborato sódico ( $\text{Na}_3\text{BO}_3$ ), diborato sódico ( $\text{Na}_4\text{B}_2\text{O}_5$ ), metaborato sódico ( $\text{NaBO}_2$ ), tetraborato sódico ( $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ ), pentaborato sódico ( $\text{Na}_4\text{B}_{10}\text{O}_{17}$ ), octaborato sódico ( $\text{Na}_2\text{B}_8\text{O}_{13}$ ), etcétera. Entre ellos, se prefiere el tetraborato sódico. El tetraborato sódico se puede denominar piroborato o bórax e incluye decahidrato, pentahidrato y anhídrido e incluso si se usa cualquiera de ellos, se proporciona el efecto. La cantidad de borato sódico añadida a la composición de caucho según la invención es de 5 a 80% en peso, preferiblemente de 20 a 50% en peso basado en el compuesto de la fórmula (I). Cuando la cantidad de borato sódico usada es inferior al 5% en peso basado en el compuesto de la fórmula (I), el efecto de mejorar el rendimiento de la vulcanización es bajo, mientras que cuando sobrepasa el 80% en peso, la resistencia al quemado superficial en la extrusión se deteriora y como consecuencia se deteriora la facilidad de trabajo en la extrusión.

En la composición de caucho de la invención se pueden añadir adecuadamente aditivos usualmente usados en la industria del caucho tales como un ablandador, un antioxidante, un agente de vulcanización, un acelerador de vulcanización y compuestos similares además del componente de caucho, la carga, el agente de acoplamiento de silano, el compuesto de la fórmula (I) y el borato sódico anteriores según la finalidad del uso. Como estos aditivos se pueden usar preferiblemente los aditivos comercialmente disponibles. Además, la composición de caucho se puede producir añadiendo el componente de caucho con la carga inorgánica, el compuesto de la fórmula (I) y el borato sódico, y si fuese necesario, los aditivos apropiadamente seleccionados, y moliendo, calentando, extruyendo etcétera.

La rueda neumática según la invención es adecuada para una rueda de un vehículo de pasajeros debido a que la composición de caucho capaz de mejorar la estabilidad de la dirección de la rueda como se mencionó anteriormente se aplica a una parte de la rueda. La rueda según la invención tiene la estructura convencionalmente conocida y no está particularmente limitada y se puede producir mediante el método usual. Como gas de relleno en la rueda neumática de la invención se pueden usar aire normal o aire que tiene una presión parcial de oxígeno regulada pero también un gas inerte tal como nitrógeno, argón, helio o similares.

Los siguientes ejemplos se dan para ilustrar la invención y no se pretende que la limiten.

Se prepara una composición de caucho que tiene una receta de composición como la mostrada en la Tabla 1, y luego se evalúan la viscosidad Mooney, la resistencia al quemado superficial y el ritmo de vulcanización mediante los siguientes métodos. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(1) Viscosidad Mooney y resistencia al quemado superficial

La viscosidad Mooney  $\text{ML}_{1+4}$  (130°C) a 130°C y el tiempo de quemado superficial Mooney ( $t_5$ ) a 130°C se miden según la norma JIS K6300-1 usando un viscosímetro Mooney, las cuales se presentan mediante un índice basado en que la viscosidad Mooney y el tiempo de quemado superficial Mooney de la composición de caucho en el Ejemplo Comparativo 1 son 100. Con respecto a la viscosidad Mooney, cuanto más pequeño sea el valor del índice más baja es la viscosidad Mooney. Con respecto al tiempo de quemado superficial Mooney, cuanto mayor es el valor del índice más difícilmente se produce el quemado superficial y mejor es la resistencia al quemado superficial. Además, se evalúa la facilidad de trabajo en la extrusión de la composición de caucho a partir de estos resultados. En la Tabla 1, O significa buena facilidad de trabajo,  $\Delta$  significa que la facilidad de trabajo está algo deteriorada y X significa que la facilidad de trabajo está deteriorada.

(2) Ritmo de vulcanización

Se ensayan las características de vulcanización a 160°C para cada composición de caucho según la norma JIS K600-2 usando un reómetro Concretamente, cuando un valor máximo de un torque es  $F_{\text{max}}$  y un valor mínimo del torque es  $F_{\text{min}}$ , se determina un tiempo ( $T_{0,9}$ ) para alcanzar un torque de  $\{(F_{\text{max}}-F_{\text{min}}) \times 0,9 + F_{\text{min}}\}$  y se representa mediante un índice basado en que  $T_{0,9}$  de la composición de caucho en el Ejemplo Comparativo 1 es 100. Cuanto más pequeño es el valor del índice, más alto y mejor es el ritmo de vulcanización. Además, se evalúa el rendimiento de vulcanización de la composición de caucho a partir de los resultados. En la Tabla 1, O significa buen rendimiento,  $O \sim \Delta$  significa que el rendimiento está ligeramente deteriorado y X significa que el rendimiento está deteriorado.

Luego, se prepara una rueda para vehículo de pasajeros (presión interior: 196 Kpa) que tienen un tamaño de rueda de 195/60R15 usando la composición de caucho anterior en la banda de rodadura y vulcanizándola bajo condiciones normales de vulcanización, y se evalúa la estabilidad de la dirección en condiciones secas mediante el siguiente método. Los resultados se muestran en la Tabla 1.

(3) Estabilidad de la dirección en condiciones secas

Se hace funcionar realmente un vehículo sobre una superficie de carretera seca en un recorrido de ensayo para evaluar exhaustivamente el rendimiento de conducción, rendimiento de frenado, respuesta de manejo y capacidad de control en la dirección, en el que O significa bueno y X significa malo.

Tabla 1

Componente de caucho	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo Comparativo 4
Componente de caucho	137,5	137,5	137,5	137,5	137,5	137,5	137,5
Carga	20	20	20	20	20	20	20
Negro de carbono (N234)*2	60	60	60	60	60	60	60
Silice *3	1	1	1	1	1	1	1
Antioxidante 6PPD*4	2	2	2	2	2	2	2
Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2
Cera	3	3	3	3	3	3	3
Blanco de zinc	1,5	1,5	1,2	1,5	1,5	1,5	1,5
Acelerador de vulcanización CZ* 5	1,5	1,5	1,8	1,5	1,5	1,5	1,5
Acelerador de vulcanización DPG*6	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Azufre	6	6	6	6	6	6	6
Agente de acoplamiento de silano *7	-	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Compuesto (Z) *8	-	-	-	0,5	1	2	3
Borato sódico*9	-	0	0	20	40	80	120
Borato sódico/Compuesto (Z)	100	85	85	87	84	85	89
Viscosidad Mooney (ML1+4)	100	110	80	105	98	92	82
Tiempo de quemado superficial Mooney (t5)	100	120	110	104	96	88	76
Ritmo de vulcanización (T0,9)	X	O	O	O	O	O	O
Estabilidad de la dirección en condiciones secas	Δ	O	X	O	O	Δ	X
Facilidad de trabajo en la extrusión	O	X	Δ	O~Δ	O	O	O
Rendimiento de vulcanización							

## ES 2 369 922 T3

\*1 SBR#1721 fabricado por Amerypol Synpol, [contenido de estireno enlazado = 40%, prolongado con aceite por 37,5 partes en peso de aceite aromático basado en 100 partes en peso de un componente de caucho]

\*2 SHOWBLACK N234 fabricado por Showa Cabot,  $N_2SA=123 \text{ m}^2/\text{g}$ .

\*3 Nipsil AQ fabricado por Nippon Silica Industrial Co., Ltd.,  $N_2SA=212 \text{ m}^2/\text{g}$ .

5 \*4 N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendamina, NOCRAC 6C fabricado por OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

\*5 N-ciclohexil-2-benzotiazil sulfonamida, NOCCALER CZ fabricado por OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

\*6 1,3-difenil guanidina NOCCALER D-P fabricado por OUCHISHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

10 \*7 Tetrasulfuro de Bis(3-trietoxisililpropilo), Si69 fabricado por Degussa.

\*8 Poliéster de maleato de Poli(PEG 200), [un compuesto de la fórmula (I) en el que  $R^1$  es el grupo representado por  $-(R^4O-COR^5-COO-)_tR^4O-$ ;  $R^4$  es  $-(R^6O)_uR^6-$  (en el que  $R^6$  es un grupo etileno, y  $u=3,5$ ;  $R^5$  es  $-\text{CH}=\text{CH}-$ ; y  $t=4$ ].

\*9 Decahidrato de tetraborato sódico

15 Como se puede observar de la Tabla 1, se mejora la estabilidad de la dirección en condiciones secas de al rueda usando en la banda de rodadura la composición de caucho formada con el compuesto (Z). Sin embargo, la composición de caucho en la que el compuesto (Z) forma parte pero el borato sódico no forma parte tiene bajo ritmo de vulcanización y mal rendimiento de vulcanización. Además, se trata de mejorar el ritmo de vulcanización en la composición de caucho del Ejemplo Comparativo 3 disminuyendo la cantidad de acelerador de vulcanización CZ y aumentando la cantidad del acelerador de vulcanización DPG comparado con la composición de caucho del Ejemplo

20 Comparativo 2, pero en este caso el tiempo de quemado superficial Mooney llega a ser muy corto, el quemado superficial se produce fácilmente y se deteriora la facilidad de trabajo en la extrusión.

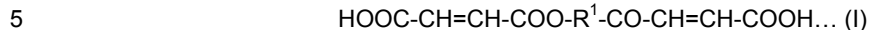
Por otra parte, en las composiciones de caucho formadas con el compuesto (Z) y el borato sódico de los Ejemplos 1 a 3, el ritmo de vulcanización es alto, el rendimiento de vulcanización es alto, el tiempo de quemado superficial Mooney es suficientemente alto, y se elimina el deterioro de la facilidad de trabajo en la extrusión. Además, la

25 composición de caucho del Ejemplo Comparativo 4 tiene un elevado ritmo de vulcanización, pero un tiempo de quemado superficial Mooney corto y una mala facilidad de trabajo en la extrusión debido a que la cantidad de borato sódico añadida es excesivamente grande basada en el compuesto (Z).



## REIVINDICACIONES

1.- Una composición de caucho para una rueda que comprende un componente de caucho compuesto de al menos un caucho natural y cauchos sintéticos a base de dienos, una carga que contiene al menos una carga inorgánica, un compuesto representado por la siguiente fórmula (I)



[en la que R<sup>1</sup> es un grupo representado por una fórmula de -R<sup>2</sup>O- {en la que R<sup>2</sup> es un grupo alquileo o un grupo alqueniilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 36 o un grupo hidrocarbonado aromático bivalente}, un grupo representado por una fórmula de -(R<sup>3</sup>O)<sub>s</sub>- {en la que R<sup>3</sup> es un grupo alquileo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 4; y s es un número de 1 a 60 que representa un número medio de moles de un grupo oxialquileo añadido} un grupo representado por una fórmula de -CH<sub>2</sub>CH(OH)CH<sub>2</sub>O- o un grupo representado por una fórmula de -(R<sup>4</sup>O-COR<sup>5</sup>-COO-)<sub>t</sub>R<sup>4</sup>O- { en la que R<sup>4</sup> es un grupo alquileo o un grupo alqueniilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 18, un grupo hidrocarbonado aromático bivalente o un grupo representado por una fórmula de -(R<sup>6</sup>O)<sub>u</sub>R<sup>6</sup>- (en la que R<sup>6</sup> es un grupo alquileo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 4; y u es un número de 1 a 30 que representa un número medio de moles de un grupo oxialquileo añadido); R<sup>5</sup> es un grupo alquileo o un grupo alqueniilo que tiene un número de átomos de carbono de 2 a 18 o un grupo hidrocarbonado aromático bivalente; y t es un número de 1 a 30 como valor medido }} y borato sódico;

en la que una cantidad de borato sódico añadida es de 5 a 80% en peso basado en el compuesto representado por la fórmula (I).

20 2.- Una composición de caucho para una rueda según la reivindicación 1, en la que la cantidad de borato sódico añadida es 20 a 50% en peso basado en el compuesto representado por la fórmula (I).

3.- Una composición de caucho para una rueda según la reivindicación 1 ó 2, en la que al menos 30% en peso de la carga es la carga inorgánica.

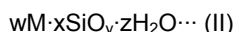
25 4.- Una composición de caucho para una rueda según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el componente de caucho comprende 30 a 100% en peso de caucho de copolímero de estireno-butadieno que tiene un contenido de estireno enlazado de 35 a 50%.

5.- Una composición de caucho para una rueda según la reivindicación 4, en la que el componente de caucho tiene un contenido medio de estireno enlazado no inferior a 26,5%.

6.- Una composición de caucho para una rueda según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que la carga inorgánica es sílice.

30 7.- Una composición de caucho para una rueda según la reivindicación 6, en la que la sílice tiene una superficie específica de adsorción de nitrógeno (N<sub>2</sub>SA) de 180 a 270 m<sup>2</sup>/g.

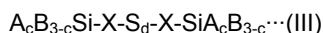
8.- Una composición de caucho para una rueda según cualquier de las reivindicaciones 1 a 5, en el que la carga inorgánica es un compuesto inorgánico representado por la siguiente fórmula (II)



35 [en la que M es al menos un grupo seleccionado del grupo que consiste en un metal de aluminio, magnesio, titanio, calcio o zirconio, óxidos e hidróxidos de estos metales, sus hidratos y carbonatos de estos metales; w es un número entero de 1-5, x es un número entero de 0-10, y es un número entero de 2 a 5, y z es un número entero de 0-10].

9.- Una composición de caucho para una rueda según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, que contiene además un agente de acoplamiento de silano en una relación de 1 a 20% en peso basado en la carga inorgánica.

40 10.- Una composición de caucho para una rueda según la reivindicación 9, en la que el agente de acoplamiento de silano es un compuesto representado por la siguiente fórmula (III)



45 [en la que A es C<sub>e</sub>H<sub>2e+1</sub>O (en la que e es un número entero de 1 a 3) o un átomo de cloro; B es un grupo alquilo que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 3; X es un grupo alquileo saturado o insaturado que tiene un número de átomos de carbono de 1 a 9 o un grupo arileno que tienen un número de átomos de carbono de 7 a 15; c es un número entero de 1 a 3; y d es un número entero de 1 o más y puede tener una distribución tal que cuando c es 1, dos grupos Bs pueden ser iguales o diferentes, y cuando c es 2 ó 3, dos o tres grupos As pueden ser iguales o diferentes].

50 11.- Una rueda neumática que usa una composición de caucho para una rueda según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10 en una parte de la rueda.

## ES 2 369 922 T3

12.- Una rueda neumática según la reivindicación 11, que es una rueda para vehículos de pasajeros.

13.- Una rueda neumática según la reivindicación 11, en la que la parte de la rueda es una banda de rodadura.