

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 376 767**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

C08K 5/18 (2006.01)

C11B 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **07755507 .6**

96 Fecha de presentación: **13.04.2007**

97 Número de publicación de la solicitud: **2013273**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **14.01.2009**

54 Título: **Mezclas antiozonantes**

30 Prioridad:
02.05.2006 US 416980

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2012

73 Titular/es:
**CHEMTURA CORPORATION
199 BENSON ROAD
MIDDLEBURY, CT 06749, US**

72 Inventor/es:
**HANNON, Martin, J. ;
MALZ, Russell, E. y
STIEBER, Joseph, F.**

74 Agente/Representante:
Zea Checa, Bernabé

ES 2 376 767 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

Mezclas antiozonantes

5 1. Campo de la invención

[0001] La presente invención se refiere a antiozonantes. Más particularmente, la presente invención se refiere a mezclas de ciertas *p*-fenilendiaminas N,N'-disustituidas que son útiles como antiozonantes para caucho.

10 2. Descripción de la técnica relacionada

[0002] El caucho insaturado está sometido al ataque y la degradación por el ozono ambiental, que ataca y rompe los enlaces de carbono-carbono insaturados de la cadena polimérica. Esto da como resultado la formación de grietas que, en última instancia, provocan que el artículo de caucho falle. El caucho también se degrada por la acción del calor y del oxígeno ambiental, lo que causa el debilitamiento y fallo del caucho. Además, los artículos de caucho que se usan en aplicaciones dinámicas, en las que se flexionan repetidamente, pueden fallar de forma prematura debido al agrietamiento provocado por la flexión repetida.

[0003] Los materiales que son particularmente útiles para la protección del caucho son los que combinan la actividad antiozonante, antioxidantes y agentes antifatiga, y que proporcionan un alto nivel de actividad en cada una de estas áreas. Hace tiempo que se sabe que pueden usarse para-fenilendiaminas N,N'-disustituidas para proteger a polímeros de caucho insaturados de los efectos perjudiciales del ozono y del oxígeno. Los ejemplos de dichos antiozonantes en uso común incluyen N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina; N-isopropil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina; N-(1,4-dimetil-pentil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina; N-(1-metilheptil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina; N-ciclohexil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina; diaril-*p*-fenilendiaminas mixtas; N,N'-difenil-*p*-fenilendiamina; N,N'-di-beta-naftil-*p*-fenilendiamina; N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-*p*-fenilendiamina; N,N'-bis(-etil-3-metilpentil)-*p*-fenilendiamina; N,N'-bis(1-metilheptil)-*p*-fenilendiamina; y N-fenil-N'-*p*-toluenosulfonil-*p*-fenilendiamina.

[0004] Además, ciertas para-fenilendiaminas pueden proteger al caucho del agrietamiento y fallo debidos a una flexión repetida. Estos materiales también pueden poseer ciertas propiedades indeseables, tales como una tendencia a reducir la seguridad de Scorch del caucho, o a producir una fea eflorescencia en la superficie del artículo de caucho. Los materiales más útiles serán los que contribuyan mínimamente a estas propiedades indeseables al tiempo que mantengan un alto nivel de actividad antidegradante. Se sabe que materiales tales como N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-*p*-fenilendiamina, (6-PPD) y N,N'-ditolil-*p*-fenilendiamina proporcionan una buena protección al caucho. Estos materiales se usan ampliamente en la industria del caucho, pero experimentan los problemas descritos anteriormente. En particular, la 6-PPD formará una eflorescencia marrón rojiza en la superficie de artículos de caucho en los que se use. La N,N'-ditolil-*p*-fenilendiamina tiene sólo una solubilidad limitada en el caucho, lo que limita su nivel de utilidad a aproximadamente dos partes por cien partes de caucho.

[0005] Se han propuesto varias mezclas de *p*-fenilendiaminas con el objetivo de mejorar la actividad antiozono. Estas se describen en las Patentes de Estados Unidos N° 3.530.076; 3.645.966; y 3.663.505.

[0006] Las Patentes de Estados Unidos N° 3.530.076 y 3.645.966 describen mezclas antiozonantes sinérgicos de aproximadamente el 25% a aproximadamente el 75% en peso de N-isopropil-N'-fenil-*p*-fenilendiamina y, en la misma medida, de aproximadamente el 75% a aproximadamente el 25% en peso de N,N'-di-sec-alkuil-*p*-fenilendiamina que contiene de 3 a 10 átomos de carbono en cada alquilo, y el uso de las mismas en caucho.

[0007] La Patente de Estados Unidos N° 3.663.505 describe composiciones antiozonantes para su uso en caucho que comprenden una mezcla de N,N'-di-alkuil-*p*-fenilendiamina donde cada alquilo contiene de 6 a 10 átomos de carbono, N-fenil-N'-alkuil-*p*-fenilendiamina, donde el alquilo contiene de 3 a 6 átomos de carbono, y N-fenil-N'-alkuil-*p*-fenilendiamina, donde el alquilo contiene de 7 a 10 átomos de carbono.

[0008] Las mezclas descritas en estas patentes contienen todas diversas cantidades de N,N'-dialquil-*p*-fenilendiaminas. Aunque los compuestos están protegidos, esta mezcla es menos deseable puesto que se sabe que las N,N'-dialquil-*p*-fenilendiaminas provocan una disminución en el tiempo de Scorch de los compuestos de caucho en los que se usan. También tienden a ser menos persistentes, puesto que se oxidan más fácilmente por el aire. (Véase Kuczkowski, J., Oxidation Inhibition In Organic Materials, Vol. 1, Cap. 8, Parte VII., Ed. Pospisil, J., & Klemchuk, P.P., CRC Press, 1990, págs. 276-281). También se usan mezclas en las que se desean las propiedades particulares de dos o más parafenilendiaminas en un solo producto.

[0009] La Solicitud de Patente Europea N° 084.527 describe un procedimiento para preparar una mezcla de dos o más parafenilendiaminas N,N'-disustituidas diferentes mediante la alquilación reductora de un compuesto que contiene nitrógeno seleccionado de 4-nitrodifenilamina, 4-aminodifenilamina, paranitroanilina y fenilendiamina con dos o más cetonas, donde las cetonas se cargan secuencialmente y cada cetona se hace reaccionar esencialmente a término antes de cargar la siguiente.

5 **[0010]** Las Patentes de Estados Unidos N° 6.706.216 y 6.706.217 describen mezclas líquidas antiozonantes obtenidas a partir del procedimiento que comprende hacer reaccionar simultáneamente al menos un compuesto de parafenilendiamina sustituida y/o no sustituida con una mezcla de compuesto de carbonilo que comprende acetona y al menos otro compuesto de carbonilo seleccionado del grupo que consiste en cetonas que contienen de 4 a aproximadamente 12 átomos de carbono, aldehídos que contienen de 1 a aproximadamente 12 átomos de carbono y mezclas de los mismos en presencia de un catalizado de alquilación reductora. También se describen composiciones de caucho que contienen las mezclas líquidas antiozonantes.

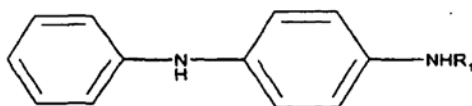
10 **[0011]** Además, se ha descubierto que las p-fenilendiaminas N,N'-disustituidas son útiles como antioxidantes para hidrocarburos distintos de caucho. Se sabe que ciertas p-fenilendiaminas N,N'-disustituidas funcionan como antioxidantes para aceites lubricantes. La Patente de Estados Unidos N° 5.232.614 describe composiciones de aceite lubricante para su uso en entornos en los que puede tener lugar una oxidación catalizada por hierro, que contienen N-alquil-N'-fenil-p-fenilendiaminas, en las que los grupos alquilo contienen hasta 20 átomos de carbono.

15 **[0012]** Las descripciones de lo anterior se incorporan en la presente memoria como referencia en su totalidad.

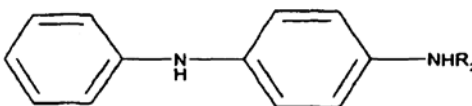
DESCRIPCIÓN RESUMIDA DE LA INVENCION

20 **[0013]** Se ha descubierto ahora que mezclas de ciertas para-fenilendiaminas N,N'-disustituidas son muy activas como antiozonantes y antioxidantes y, en particular, como agentes antifatiga. También proporcionan una persistencia mejorada de la actividad después del envejecimiento. Estos materiales no tienen efectos perjudiciales sobre la capacidad de procesamiento del caucho, y no modifican otras propiedades de vulcanización de ningún modo indeseable.

25 **[0014]** Más particularmente, la presente invención se refiere a una mezcla antiozonante que comprende al menos dos compuestos, al menos uno de los cuales es de estructura



30 y al menos otro de los cuales es de estructura

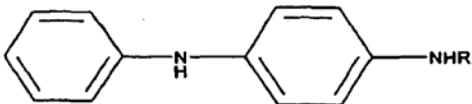


en la que

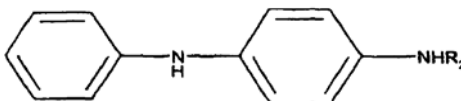
35 R₁ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico que comprende de tres a siete átomos de carbono, y R₂ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico que comprende al menos once átomos de carbono.

[0015] En otro aspecto, la presente invención se refiere a una composición estabilizada que comprende:

40 (A) un caucho, y
(B) una mezcla antiozonante que comprende al menos dos compuestos, al menos uno de los cuales es de estructura



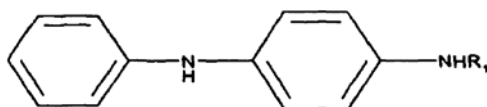
y al menos otro de los cuales es de estructura



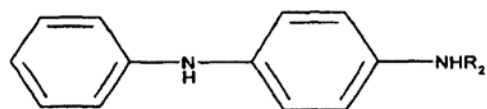
45 en la que

R₁ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico que comprende de tres a siete átomos de carbono, y R₂ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico que comprende al menos once átomos de carbono.

50 **[0016]** En otro aspecto más, la presente invención se refiere a un método para estabilizar un caucho que comprende mezclar con el mismo una cantidad estabilizante de una mezcla antiozonante que comprende al menos dos compuestos, al menos uno de los cuales es de estructura



y al menos otro de los cuales es de estructura

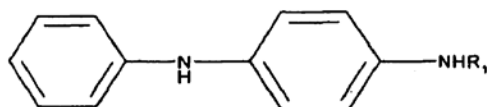


5 en la que

R₁ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico que comprende de tres a siete átomos de carbono, y R₂ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico que comprende al menos once átomos de carbono.

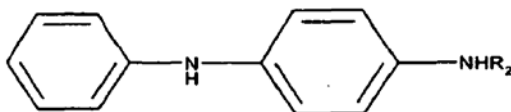
10 DESCRIPCIÓN DE LAS REALIZACIONES PREFERIDAS

[0017] Como se ha señalado anteriormente, las mezclas antiozonantes de la presente invención comprenden al menos dos compuestos, al menos uno de los cuales es de estructura



15

y al menos otro de los cuales es de estructura



en la que

20 R₁ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico que comprende de tres a siete átomos de carbono, y R₂ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificada o cíclico que comprende al menos once átomos de carbono.

[0018] Con respecto al grupo alquilo R₁, puede ser, por ejemplo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, isómeros de los anteriores, tales como, por ejemplo, isopropilo, terc-butilo, neopentilo, y similares, o un grupo cíclico, tal como ciclopropilo, ciclobutilo, ciclopentilo, ciclohexilo, cicloheptilo, metilciclohexilo y similares.

25

[0019] Con respecto al grupo alquilo R₂, puede ser, por ejemplo, undecilo, docecilo, tridecilo, tetradecilo, pentadecilo, hexadecilo, octadecilo, nonadecilo, eicosilo, heneicosilo, docosilo, tricosilo, tetracosilo, pentacosilo, triacontilo, pentatriacontilo, tetracontilo, pentacontilo, hexacontilo, dohexacontilo, tetrahexacontilo, heptacontilo, isómeros de los anteriores, y similares, o un grupo cíclico, tal como, 2-terc-butilciclohexilo, 4-terc-butilciclohexilo, ciclododecilo, 3,3,5,5-tetrametilciclohexilo, cicloundecilo, 4-terc-amilciclohexilo, y similares.

30

[0020] Fue sorprendente e inesperado descubrir que estas mezclas de para-fenilendiaminas tienen una actividad antifatiga sinérgica. La actividad antifatiga de la mezcla es en realidad superior a la de una cantidad equivalente de cualquier componente individual de la mezcla. Las mezclas de para-fenilendiaminas que muestran estas propiedades mejoradas están compuestas por dos o más componentes. Al menos uno de los componentes de la mezcla es una N-alquil-N'-fenil-p-fenilendiamina donde el grupo alquilo contiene de tres a siete átomos de carbono, (Tipo A), y al menos uno de los componentes de la mezcla es una N-alquil-N'-fenil-p-fenilendiamina donde el grupo alquilo contiene once o más átomos de carbono, (Tipo B). La mezcla puede contener cualquier cantidad de componentes de tipo A o de tipo B, pero debe tener al menos uno de cada. Opcionalmente, la mezcla puede contener otras N-alquil-N'-fenil-p-fenilendiaminas en las que los grupos alquilo tienen más o menos que el número de carbonos especificado. La ventaja particular de estas mezclas de materiales es que los compuestos de caucho que las contienen tienen una resistencia superior al agrietamiento por flexión, particularmente después de envejecerse. Al mismo tiempo, los artículos de caucho que comprenden los agentes antiozono de la presente invención tienen una buena resistencia al ataque por ozono y a los efectos perjudiciales del calor y del oxígeno, resistencia que es aproximadamente equivalente a la de artículos producidos con agentes antiozono convencionales.

35

40

45

[0021] Los compuestos que pueden usarse como componente A de la mezcla incluyen, por ejemplo: N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-sec-butil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-isobutil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,2-dimetil)propil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(3-pentil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclopentil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(2-hexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-

50

fenilendiamina, N-(1,4-dimetilpentil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, y similares.

[0022] Los compuestos que pueden usarse como componente B de la mezcla incluyen, por ejemplo: N-(1-metildecil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(2-terc-butilciclohexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(4-terc-butilciclohexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclododecil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(3,3,5,5-tetrametilciclohexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-decil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(2-decil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(3-decil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(4-decil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-undecil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-cicloudecil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(4-terc-amilciclohexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-pentilhexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclododecil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(4-etil-1-metiloctil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, y similares.

[0023] Las mezclas antiozonantes de la presente invención pueden añadirse al caucho a niveles de 0,5 phr (partes por cien de caucho), hasta 8 phr o más, dependiendo de las cantidades relativas de los componentes en la mezcla particular utilizada y del polímero de caucho o la mezcla de polímeros. Los niveles más útiles varían de 1,0 a 4 phr. Preferentemente, todos los componentes B se añaden a un nivel total combinado de 0,05 a 6 phr, más preferentemente a un nivel total combinado de 0,50 a 3,0 phr.

[0024] Las proporciones de los componentes de tipo A y de los componentes de tipo B pueden variar de acuerdo con la aplicación de uso final particular del artículo de caucho y el tipo de polímero o polímeros de caucho usados. Las mezclas útiles tendrán más de aproximadamente el 10% en peso y menos de aproximadamente el 90% en peso de componentes de tipo B. Las mezclas más útiles tendrán entre aproximadamente el 30 y aproximadamente el 70% en peso de componentes de tipo B.

[0025] Las mezclas antiozonantes de esta invención se usan con polímeros de caucho insaturados que están sometidos a ataque por ozono. Dichos polímeros de caucho incluyen caucho natural, copolímeros de estireno-butadieno, polibutadieno, poliisopreno, policloropreno, poliisobutileno, copolímeros de acrilonitrilo-butadieno y mezclas de estos polímeros. Las mezclas antiozonantes serán útiles para cauchos que estén sometidos a tensión dinámica durante el servicio. Las composiciones de caucho que contienen las mezclas antiozonantes son particularmente útiles cuando se forman como, por ejemplo, neumáticos, bancadas de motor, casquillos de caucho, correas de transmisión de energía, rodillos de impresión, tacones y suelas de zapatos de caucho, baldosas de caucho, ruedas orientables, sellados y juntas elastoméricas, cubiertas de cintas transportadoras, escurridores, fundas de batería de caucho duro, alfombrillas de automóviles, guardabarros de camiones, revestimientos de molinos de bolas, rasquetas de limpiaparabrisas y similares. Preferentemente, las composiciones de caucho que contienen la mezcla antiozonante de esta invención se usan ventajosamente en un neumático como componente de cualquiera de las partes que contienen caucho termoendurecible del neumático. Estas incluyen las partes de banda de rodadura, flancos y carcasa de, por ejemplo, un neumático de coche, neumático de camión, neumático de pasajero, neumático de vehículo de campo, neumático de alta velocidad y similares, que también contienen muchas capas de refuerzo diferentes en los mismos. Estos componentes contienen típicamente más de un polímero de caucho termoendurecible en una mezcla que debe estar protegida de la degradación por ozono así como del ataque oxidativo. Las mezclas serán especialmente útiles en caucho natural y mezclas de caucho natural usadas para fabricar neumáticos, particularmente flancos.

[0026] Las mezclas pueden añadirse al caucho como parte de las operaciones de mezcla normales, por ejemplo, usando una mezcladora interna o un molino abierto. Los agentes químicos que componen la mezcla pueden añadirse al caucho como ingredientes separados o pueden premezclarse y añadirse como una mezcla. Opcionalmente, pueden fabricarse como una composición mixta. Típicamente, se mezclan con el caucho o cauchos en una etapa de mezcla no productiva después de la incorporación de cargas.

[0027] Las mezclas pueden usarse junto con los ingredientes de preparación de compuestos habituales, tales como aceites diluyentes y ceras. También pueden incluirse cargas, tales como negro de humo, sílice, alúmina o arcilla. El caucho puede vulcanizarse con los ingredientes vulcanizantes habituales, tales como óxido de cinc, ácido esteárico o su sal de cinc, aceleradores y azufre o donadores de azufre.

[0028] Los componentes de las mezclas antiozonantes empleadas en la práctica de la presente invención pueden prepararse por técnicas bien conocidas por los expertos en la materia. Algunos de dichos componentes pueden obtenerse de fuentes comerciales, mostrándose a continuación ejemplos de los mismos.

[0029] Los siguientes ejemplos describen procedimientos usados para preparar algunos de los otros materiales que se usan en esta invención. A menos que se indique otra cosa, todas las partes son en peso.

Ejemplo 1

Preparación de N-(1-metildecil)-N'-fenil-p-fenilendiamina

[0030] Se cargó para-aminodifenilamina (184 gramos, 1,00 moles), 2-undecanona (221 gramos, 1,30 moles) y 6,0 gramos (peso seco) de catalizador de sulfuro de platino en soporte de carbono en un autoclave agitado de un litro. El

recipiente se selló, se presurizó primero con nitrógeno y después con gas hidrógeno, se agitó y se calentó a 120°C hasta completarse la reacción, como indicaba el cese de la absorción de hidrógeno. El recipiente se enfrió, se purgó y se retiró el contenido. El catalizador se eliminó por filtración y se separó el agua. El exceso de reactivo de cetona se eliminó por calentamiento al vacío.

5

Ejemplo 2

Preparación de una mezcla de N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina y N-(1-metildecil)-N'-fenil-p-fenilendiamina

10

[0031] Se cargó para-aminodifenilamine (184 gramos, 1,00 moles), 2-undecanona (63,0 gramos, 0,37 moles), metil isobutil cetona (37,1 gramos, 0,37 moles), acetona (21,5 gramos, 0,37 moles) y 12,0 gramos (peso seco) de catalizador de sulfuro de platino en soporte de carbono en un autoclave agitado de un litro. El recipiente se selló, se presurizó primero con nitrógeno y después con gas hidrógeno, se agitó y se calentó a 130°C hasta completarse la reacción, como indicaba el cese de la absorción de hidrógeno. El recipiente se enfrió, se purgó y se retiró el contenido. El catalizador se eliminó por filtración y se separó el agua. El exceso de reactivo de cetona se eliminó por calentamiento al vacío.

15

20

[0032] Los ejemplos siguientes ilustran la utilidad de esta invención. Los materiales usados en las evaluaciones se enumeran a continuación.

Caucho natural, SMR CV60, Standard Malaysian Rubber

Polibutadieno BR 1203

Negro de humo, N339, N660

Aceite diluyente, Calsol 8240

25

Óxido de cinc, producido por la Zinc Corporation of America

Ácido esteárico, producido por Monson Chemical.

6-PPD, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, Flexzone® 7P, producido por la Chemtura Corporation

IPPD, N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, Flexzone® 3C, producido por la Chemtura Corporation

Azufre, Crystex® al 80 %

30

TBBS, N-terc-butilbenzotiazolil-2-sulfonamida, Delac® NS, producido por la Chemtura Corporation

35

[0033] Los polímeros de caucho, las cargas de negro de humo y el aceite se mezclan in una mezcladora interna Banbury 1 A para preparar una mezcla madre. Se tomaron porciones de esta mezcla madre y se mezcló óxido de cinc, ácido esteárico y el material de ensayo antiozonante en una mezcladora de laboratorio Brabender. Los componentes de caucho se extendieron en láminas en un molino caliente y se mezcló azufre y un acelerador en una mezcladora de laboratorio Brabender. Los componentes de caucho se extendieron en láminas en un molino caliente y se cortaron trozos de ensayo y se vulcanizaron en una prensa calentada a las temperaturas y tiempos mostrados en las Tablas.

40

Se usaron métodos de ensayo ASTM convencionales para la medición de la viscosidad de Mooney (D3346-90), las características de vulcanización ODR (D2084-92), la tensión-presión (D412-92), la resistencia a rotura (D624-91) y la dureza Shore A (D2240-91).

45

[0034] El envejecimiento por calor se llevó a cabo en hornos de aire caliente a las temperaturas y condiciones de tiempo mostradas en las Tablas.

50

[0035] La resistencia al ozono se ensayó mediante trozos de ensayo de flexión, de aproximadamente 0,080 pulgadas de espesor, a 40°C, en una cámara de ozono a una concentración de ozono de 20 pphm a 20 ciclos por minuto. La resistencia al ozono también se ensayó mediante especímenes de ensayo vulcanizantes en una correa y flexionando de forma continua la correa en una cámara de ozono a 40°C en una concentración de ozono de 50 pphm.

55

[0036] Los ensayos de fatiga en flexión hasta el fallo Monsanto se ejecutaron a temperatura ambiente usando una # 14 cam, (presión 100%).

[0037] La mezcla madre mostrada a continuación se usó en todos los ejemplos siguientes.

SMR CV60	55,00
BR 1203	45,00
N339	30,00
N660	20,00
Aceite	7,00
Mezcla madre 1 total	157,00

[0038] Los ingredientes siguientes se añadieron en la segunda etapa no productiva.

Mezcla madre 1	157,00
Óxido de cinc	3,00
Ácido esteárico	1,00
Agente antiozono	Como se muestra
Mezcla madre 2 total	161,00

5 **[0039]** Los agentes vulcanizantes se añadieron en la última etapa de mezcla productiva.

Mezcla madre 2	161,00
Azufre	2,00
TBBS	1,00
Total	164,00

Ejemplo 3

10 **[0040]** En este ejemplo, el grado de protección proporcionado por una mezcla que contiene cantidades molares aproximadamente equivalentes de dos componentes de tipo A y un componente de tipo B, (Material de ensayo 2) se compara con el grado de protección proporcionado por cada uno de los componentes individuales.

15 **[0041]** Los compuestos de ensayo se prepararon por incorporación de los agentes antiozono a los niveles en partes mostrados en la Mezcla madre 1, descrita anteriormente, junto con las cantidades indicadas de óxido de cinc y ácido esteárico, para preparar la Mezcla madre 2. Los agentes vulcanizantes se incorporaron en una tercera etapa de mezcla, y los especímenes se extendieron en láminas en un molino y se vulcanizaron en una prensa calentada a las temperaturas y tiempos indicados. Lo mismo puede decirse de las propiedades de tensión-presión de los compuestos vulcanizados. Los datos muestran que las propiedades de los compuestos vulcanizados preparados con la mezcla son al menos equivalentes a las de compuestos preparados con componentes individuales. En la
20 tabla a continuación, el Ej. 1 y el Ej. 2, respectivamente, se refieren a los productos de los Ejemplos 1 y 2 anteriores.

	A	B	C	D	E
	Blanco	6-PPD	IPPD	Ej. 1	Ej. 2
Agente antiozono, phr		2	1,69	2,52	2,05
Propiedades de procesamiento					
Reómetro - ODR 2000 a 160°C					
ML, en lb.	4,6	5,0	4,9	4,6	4,9
MH, en lb.	40,8	41,0	40,3	39,7	40,1
ts2, minutos	5,1	4,5	4,4	4,5	4,5
t50, minutos	7,1	6,3	6,0	6,2	6,2
t90, minutos	8,7	7,7	7,5	7,6	7,7
Tensión/Presión					
Tiempo de vulcanización a 160°C	12,5'	12,5'	12,5'	12,5'	12,5'
Módulo del 100%, Mpa	2,4	2,3	2,2	2,2	2,2
Módulo del 300%, Mpa	11,1	10,5	10,2	10,3	10,2
Tracción, Mpa	13	13,6	13,9	13,1	11,8
% Elongación	336	361	374	355	330
Dureza, Shore A	59	59	58	57	57

	A	B	C	D	E
	Blanco	6-PPD	IPPD	Ej. 1	Ej. 2
Resistencia a ozono dinámica – Correa de ozono, 50 pphm 03 40°C					
Clasificación a 24 horas	10	10	10	10	10
Clasificación a 48 horas	9	10	10	10	10
Clasificación a 168 horas	4	10	9	10	10
Clasificación a 216 horas	4	9	9	9	10
Clasificación a 264 horas	4	9	9	9	9
Clasificación a 336 horas	3	8	9	7	8
Fatiga hasta el fallo Monsanto # 14 cam, kilociclos hasta el fallo					
No envejecido	58,6	204,2	212,8	235,7	297,3
Envejecido dos semanas a 70°C	5,6	81,6	79,6	86,5	100,6

5 **[0042]** Los datos mostrados en este ejemplo demuestran que la mezcla antiozonante usada de acuerdo con esta invención produce un compuesto de caucho que es al menos equivalente al producido por agentes antiozono convencionales usados individualmente. Como se muestra por los datos de reómetro, el grado de vulcanización, como se indica por el par de torsión, y el tiempo de vulcanización del material experimental, Compuesto E, son prácticamente indistinguibles de los de los agentes antiozono individuales usados en la mezcla.

10 **[0043]** La resistencia al ozono dinámica del compuesto de caucho preparado con la mezcla también es al menos equivalente a la de los compuestos preparados con componentes individuales. En este ensayo particular, se proporciona una clasificación numérica a las muestras expuestas. Un alto número indica ausencia de grietas o un pequeño número de grietas pequeñas. Un bajo número indica un gran número de grietas grandes.

15 **[0044]** La resistencia al agrietamiento por flexión como se muestra en el ensayo de fatiga hasta el fallo muestra la ventaja de la mezcla. La resistencia inicial al fallo por fatiga del Compuesto E es espectacularmente superior a la de los componentes individuales, Compuestos B, C y D. El que la resistencia de la mezcla sea superior a la de los componentes, usados en la misma cantidad molar, indica una sinergia de actividad inesperada tanto antes como después del envejecimiento.

20 **Ejemplo 4**

25 **[0045]** En este ejemplo, el grado de protección proporcionado por una mezcla que contiene cantidades molares aproximadamente equivalentes de dos componentes de tipo A y un componente de tipo B (Material de ensayo 2) se compara con el grado de protección proporcionado por 6-PPD, un material comercial ampliamente usado, y con el componente de tipo B puro.

30 **[0046]** Como se ha observado en el ejemplo anterior, las propiedades de procesamiento según se miden por el reómetro son las mismas para todos los compuestos que contienen agentes antiozono. Las propiedades de tensión/presión de los compuestos no envejecidos también son las mismas para todos los compuestos que contienen agentes antiozono. Los datos sobre los compuestos que se envejecieron a 70°C durante dos semanas en aire muestran que la mezcla antiozonante protege al caucho frente a la degradación, así como al producto de un solo componente comercial.

35 **[0047]** El ensayo de fatiga hasta el fallo muestra una vez más que la mezcla tiene una actividad antifatiga aumentada en comparación con componentes individuales.

	Blanco	6-PPD	Ej. 1	Ej.2
PHR		2,00	2,52	2,05
Reómetro - ODR 2000 a 160°C				
ML	6,2	6,5	6,2	6,2
MH	39,7	38,3	37,3	37,6
ts2	4,6	3,8	3,8	3,8

ES 2 376 767 T3

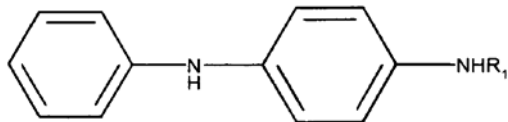
t50	7,3	6,2	6,0	5,9
t90	9,0	7,7	7,5	7,4
Tensión/Presión				
Tiempos de vulcanización a 160°C	12,5'	12,5'	12,5'	12,5'
Módulo del 300%, Mpa	11,6	10,2	9,6	10,3
Tracción, Mpa	20,2	22,7	22,3	22,8
% Elongación	470	530	550	540
Dureza, Shore A	63	60	60	60
Tensión/Presión – Envejecido dos semanas a 70°C				
Módulo del 300%, Mpa		15,5	14,6	15,1
Tracción, Mpa	9,1	19,7	18,6	19,3
% Ret. de tracción	45	87	83	85
% Elongación	180	370	370	380
% Ret. de elongación	38	70	67	70
Dureza, Shore A	66	67	67	68
Resistencia a flexión dinámica - Fatiga hasta el fallo Monsanto # 14 cam, kilociclos hasta el fallo				
No envejecido	63,3	217,6	185,4	228,4
Envejecido dos semanas a 70°C	24,7	120,7	112,7	135,8

[0048] En vista de los muchos cambios y modificaciones que pueden hacerse sin alejarse de los principios subyacentes a la invención, debería hacerse referencia a las reivindicaciones adjuntas para un entendimiento del alcance de la protección que proporcionará la invención.

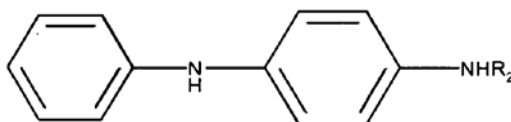
REIVINDICACIONES

1. Una mezcla antiozonante que comprende al menos dos compuestos,

5 (A) al menos uno de los cuales es de estructura



y
(B) al menos otro de los cuales es de estructura



10

donde

R₁ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico que comprende de tres a siete átomos de carbono,

y

15 R₂ es un grupo alquilo de cadena lineal, ramificado o cíclico que comprende al menos once átomos de carbono.

2. La mezcla de la reivindicación 1 en la que B comprende más del 10% en peso y menos del 90% en peso de dicha mezcla.

20 3. La mezcla de la reivindicación 2 en la que B comprende del 30 al 70% en peso de dicha mezcla.

4. La mezcla de la reivindicación 1 en la que el compuesto A se selecciona del grupo que consiste en N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-sec-butil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-isobutil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,2-dimetil)propil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(3-pentil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclopentil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(2-hexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclohexil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1,4-dimetilpentil)-N'-fenil-p-fenilendiamina y mezclas de los mismos.

25

5. La mezcla de la reivindicación 1 en la que el compuesto B se selecciona del grupo que consiste en N-(1-metildecil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(2-terc-butilciclohexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(4-terc-butilciclohexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclododecil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(3,3,5,5-tetrametilciclohexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-decil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(2-decil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(3-decil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(4-decil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-undecil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-cicoundecil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(4-terc-amilciclohexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(1-pentilhexil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-ciclododecil-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-(4-etil-1-metiloctil)-N'-fenil-p-fenilendiamina y mezclas de los mismos.

30

35

6. La mezcla de la reivindicación 1 en la que A comprende N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina y N-(1,3-dimetil-butil)-N'-fenil-p-fenilendiamina y B comprende N-(1-metildecil)-N'-fenil-p-fenilendiamina.

7. Una composición estabilizada, que comprende:

40

(I) un caucho, y

(II) una mezcla antiozonante de acuerdo con las reivindicaciones 1-6.

8. La composición de la reivindicación 7 en la que la mezcla antiozonante se añade a un nivel de 0,5 a 8 phr.

45

9. La composición de la reivindicación 7 en la que todos los componentes B se añaden a un nivel total combinado de 0,05 a 6 phr.

10. Un método para estabilizar un caucho que comprende mezclar con el mismo una cantidad estabilizante de una mezcla antiozonante de acuerdo con las reivindicaciones 1-6.

50

11. El método de la reivindicación 10 en el que la mezcla antiozonante se añade a un nivel de 0,5 a 8 phr.

12. El método de la reivindicación 10 en el que todos los componentes B se añaden a un nivel total combinado de 0,05 a 6 phr.

55

REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

5 *Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad en este sentido.*

Documentos de patentes citados en la descripción

- 10
- US 3530076 A [0005] [0006]
 - US 3645966 A [0005] [0006]
 - US 3663505 A [0005] [0007]
 - EP 084527 A [0009]
 - US 6706216 B [0010]
 - US 6706217 B [0010]
 - US 5232614 A [0011]

Literatura diferente de patentes citadas en la descripción

- 15
- **KUCZKOWSKI, J.** Oxidation Inhibition In Organic Materials. CRC Press, 1990, vol. 1, 276-281 [0008]