

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 381 316**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08254196 .2**

96 Fecha de presentación: **31.12.2008**

97 Número de publicación de la solicitud: **2082900**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **29.07.2009**

54 Título: **Jabones de metal incorporados a composiciones de caucho y el método para incorporar tales jabones en composiciones de caucho**

30 Prioridad:
31.12.2007 US 18006 P

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
25.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
25.05.2012

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

72 Inventor/es:
**Wang, Xiaorong y
Foltz, Victor J.**

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 381 316 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

Jabones de metal incorporados a composiciones de caucho y el método para incorporar tales jabones en composiciones de caucho

Campo de la invención

5 La tecnología descrita en la presente invención se refiere en general a los aditivos para composiciones de caucho.

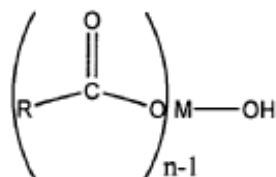
Antecedentes

10 En la industria del neumático, las composiciones de goma están diseñadas para tener un equilibrio de propiedades; por ejemplo, durabilidad (por ejemplo, resistencia a la tracción y resistencia al desgarro), resistencia a la rodadura, y a la tracción. Por lo general, modificar una composición para mejorar una o más de estas cualidades puede hacer que sea difícil mantener al menos la calidad de las otras. Si bien las mejoras en la tracción y en la durabilidad son altamente deseables, también es muy importante mantener una baja resistencia a la rodadura, sobre todo con el aumento de los precios del combustible y de otros problemas en los últimos años. Así, son altamente deseables aquellos aditivos que mejoren las características de tracción y/o de durabilidad de los neumáticos pero que también mantengan un nivel comparable de resistencia a la rodadura.

15 En los Documentos de Patente de números WO 90/08170, GB 695.113, EP 0535642, EP0570159, US 4.450.254, EP0864606, JP 1287154, US 2599553 y en el artículo de internet de referencia XP-002524032 de Nora et al., "Metallic Soaps", de fecha 15 de Septiembre de 2001, se describen varios aditivos para composiciones de caucho.

Resumen

20 En un aspecto de la tecnología descrita en la presente invención, un neumático incluye un caucho de dienos y un jabón de metal de la siguiente fórmula:



Siendo M un metal con un estado de oxidación de +3 ó +4, RCOO- un grupo de ácido graso de C₆ a C₅₀, y n representando la valencia de M. En otro ejemplo, M puede ser de hierro, titanio, aluminio, o cobalto.

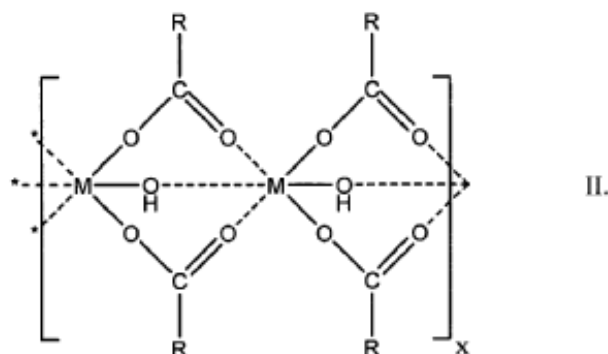
25 En otro aspecto de la tecnología descrita en la presente invención, un método de fabricar una composición de caucho de neumático incluye la preparación de un jabón de metal por el método siguiente. Combinar un disolvente polar, una base y un ácido carboxílico de C₆ a C₅₀, y mezclar éstos para formar una Disolución A. Se añade una fuente de iones de metal en disolución a la Disolución A y se mezcla para formar un Producto A, por lo cual el Producto A incluye un jabón de metal de la fórmula anterior, seleccionando los iones de metal del grupo que consiste en metales con un estado de oxidación de +3 ó +4. Se aísla el Producto A de la disolución, y luego se combina con una composición de caucho de dienos. En otro ejemplo, M puede ser hierro, titanio, aluminio, o cobalto.

En otro aspecto de la tecnología descrita en la presente invención las composiciones y los procedimientos descritos anteriormente contienen jabones de metal en los que R comprende una cadena de alquilo con uno o más enlaces dobles.

35 Debe entenderse que el término "un" significa "uno o más". También debe entenderse que el uso de más de un disolvente polar, base, ácido carboxílico, metal de transición, etc., puede usarse de acuerdo con la invención, a menos que se indique lo contrario. Por di-jabón se entiende un jabón con dos grupos de ácido carboxílico. En consecuencia, los mono- y tri-jabones son jabones con uno y tres grupos de ácido carboxílico. Las composiciones descritas en la presente invención y las composiciones fabricadas por los métodos descritos en la presente invención se pueden incorporar a una banda de rodadura de un neumático, a la pared lateral, o a otra parte del neumático.

Breve descripción de los dibujos

La Figura 1 es un gráfico de las propiedades G' y tanδ de las composiciones de caucho en un intervalo de temperaturas.



Ejemplos concretos de metales que pueden formar y/o que ser capaces de formar la estructura de la Fórmula II u otras estructuras de tipo racimo, son aluminio, hierro y titanio. Otros metales que pueden ser capaces de formar esta estructura son los metales con un estado de oxidación +3 ó +4. Ejemplos particulares de grupos R incluyen cadenas de hidrocarburos lineales o ramificados de C_6 a C_{50} , incluyendo a los hidrocarburos lineales o ramificados que incluyen varios grupos funcionales orgánicos o inorgánicos. Ejemplos específicos de ácidos incluyen al ácido láurico y al ácido etil-hexanoico. El grupo $M(O_2CR)_n$ puede, por ejemplo, ser el jabón de aluminio del ácido diláurico, o el jabón de aluminio del ácido dietil-hexanoico. El número de grupos R, representados por el carácter "n" puede ser, por ejemplo, 1, 2, 3, 4, 5 ó 6, dependiendo de los elementos de metal usados. Cuando M es aluminio, n-1 sería 2. El di-jabón de aluminio es el único jabón de aluminio que se sepa que se organiza en la estructura de la Fórmula II. Cuando M es titanio, n-1 podría ser de 2 ó 3.

Se ha encontrado que los jabones de metal que incluyen un grupo ácido O_2CR que contiene uno o más enlaces dobles en el grupo R son particularmente eficaces cuando se combinan con una matriz de caucho y se vulcanizan. Sin pretender imponer ninguna teoría, se cree que el enlace doble contribuye a una reticulación mejorada con las matrices de caucho de dienos. El ácido contiene al menos una unidad de insaturación. Por ejemplo, el ácido puede ser un ácido graso monoinsaturado de C_6 a C_{22} , o ácidos grasos monoinsaturados superiores tales como C_{23} a C_{50} . Un ejemplo específico es el ácido oleico. El ácido también puede contener múltiples enlaces dobles tales como dos o tres enlaces dobles en la cadena de alquilo. El enlace doble o los enlaces dobles deben ser enlaces dobles curables con azufre. En los ejemplos que incluyen múltiples enlaces dobles, los enlaces dobles pueden estar conjugados. Al menos un enlace doble o todos los enlaces dobles pueden estar entre dos átomos de carbono no terminales en la cadena de alquilo. Por ejemplo, el enlace doble puede estar en o cerca de la mitad de la cadena de alquilo, tal como en el ácido oleico.

Sin pretender imponer ninguna teoría, la reticulación mejorada atribuida al enlace doble en el grupo R tiene como resultado unas mejoradas resistencia a la tracción a 25° y 100 °C, resistencia al desgarro a 170 °C, y propiedades de tracción en húmedo mientras que se mantiene buena resistencia a la rodadura.

Se encontró que los jabones de metal descritos anteriormente, que no eran solubles en agua, eran solubles en composiciones de caucho de dienos. Los cauchos de dienos pueden, por ejemplo, ser de uno o más dienos conjugados, tales como caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno, caucho de isopreno, o caucho natural. El caucho de dienos puede, por ejemplo, comprender cualquier materia prima de caucho empleada de forma convencional. Tales cauchos son bien conocidos por los expertos en la técnica e incluyen, pero no se limitan a, caucho natural, caucho sintético de poliisopreno, caucho de estireno-butadieno (SBR, del inglés styrene-butadiene rubber), caucho de estireno-isopreno, caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de isopreno-butadieno, caucho de polibutadieno (BR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR, del inglés acrylonitrile-butadiene rubber), caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho de etileno acrílico, caucho de etileno propileno (EPR, del inglés ethylene propylene rubber), caucho de monómero de etileno propileno dieno (EPDM, del inglés ethylene propylene diene monomer rubber), caucho de butilo, policloropreno, caucho de nitrilo hidrogenado, y sus mezclas.

El jabón de metal puede estar presente en la composición del caucho en cantidades de 1 a 200 phr (del inglés, parts per hundred rubber – partes por 100 partes de caucho), tal como 5 - 100 phr, 10 - 100 phr, 5 - 30 phr, ó 15 - 50 phr, por ejemplo. Estas cantidades contrastan con los jabones de zinc que se han usado durante años en la industria del caucho. Tales jabones de zinc son solubles sólo hasta aproximadamente 4 phr en los cauchos típicos de dieno. Por encima de aproximadamente 4 phr los jabones de zinc suben a la superficie del caucho en un efecto conocido como "eflorescencia". Los jabones de metal descritos en la presente invención se usan preferentemente en cantidades de hasta 200 phr, que evitan cualquier "eflorescencia".

La composición de caucho puede incluir otros aditivos conocidos por los expertos en la técnica. Una composición de caucho de dienos ilustrativa que incluye un aditivo de jabón de metal también incluye (a) un aceite de proceso opcional, y (b) uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en negro de humo, sílice, agente de vulcanización, agente acelerante de la vulcanización, resina adherente, antioxidante, ácidos grasos, cera,

peptizante, agente retardante de la vulcanización, agente activante, aditivo de proceso, plastificante, pigmentos y antiozonizante.

5 Un método general ejemplar de hacer una composición de caucho incluye la preparación de un jabón de metal de la siguiente forma. Combinar un disolvente polar, una base y un ácido carboxílico y mezclar éstos para formar una Disolución A. Se añade una fuente de iones de metal en disolución a la Disolución A y se mezclan para formar el Producto A. El metal, por ejemplo, tiene un estado de oxidación de +3 ó +4, o en otras realizaciones puede ser un metal del grupo III (grupo 13 de la IUPAC) o un metal de transición excluyendo zinc, níquel y cobre. El metal se puede seleccionar del grupo que consiste de aluminio, hierro, titanio y cobalto. El Producto A se aísla de la disolución, y luego se combina con una composición de caucho de dienos.

10 Un método ejemplar más específico de hacer una composición de caucho incluye sintetizar un jabón de metal y combinarlo con un caucho de dienos. En una etapa ejemplar, se mezclan un disolvente polar, una base, y una especie orgánica que contiene un grupo de ácido carboxílico para formar una Disolución A. Se añade la base para neutralizar al ácido, lo que facilita la disolución. La base se puede añadir de forma que el pH de la Disolución A antes de añadir la fuente de iones de metal en disolución sea básico. Ejemplos de disolventes polares incluyen, pero no se limitan a, agua, THF, acetona, acetonitrilo, DMF, DMSO, ácido acético, n-butanol, isopropanol, n-propanol, etanol o metanol. Bases ejemplares incluyen, pero no se limitan a, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, carbonato de potasio, carbonato de calcio, y amoníaco. Especies ejemplares que contienen un grupo ácido carboxílico se corresponden con aquellas descritas anteriormente en la discusión del jabón de metal, que incluyen ácidos grasos de C₆ a C₂₂, o ácidos grasos superiores, tales como ácidos de C₂₃ a C₅₀. Ejemplos específicos incluyen ácido láurico y ácido etil-hexanoico.

En otra etapa del método ejemplar, se prepara una fuente de iones de metal en disolución. Esto puede hacerse mediante la adición de una fuente de tales iones de metal a un disolvente polar tal como agua y formar una Disolución B. La fuente de los iones de metal puede, por ejemplo, responder a la fórmula:



25 Con M siendo un metal tal como el descrito anteriormente; y donde Z se selecciona del grupo que consiste en sulfato, hidróxido, sulfato y fosfato de potasio, y l y m son independientemente números enteros de 1 a 20. Por ejemplo, el sulfato de aluminio y potasio es conocido por ser una fuente barata y efectiva de iones de metal de aluminio.

30 La Disolución A y la Disolución B se mezclan entonces para formar el Producto A. Se puede usar agitación y calentamiento para inducir a los iones de metal de la Disolución B a asociarse con la especie que contienen el grupo del ácido carboxílico, creando así un jabón de metal que es insoluble en el disolvente polar. El Producto A incluye el jabón de metal, y puede incluir otros residuos de reacción tales como sulfato de potasio y/o agua.

35 Cabe señalar que el jabón de metal se puede sintetizar de una manera tal que promueva que un alto porcentaje de moléculas se conformen en una estructura de tipo racimo, tal como la estructura de tipo micelar o la estructura de la Fórmula II. Por ejemplo, en los jabones de aluminio, el di-jabón es la molécula que se cree que forma la estructura de la Fórmula II. Sin embargo, los jabones de mono- y tri-aluminio no se disponen en estas estructuras. Así, en este sentido es una ventaja maximizar la formación del di-jabón de aluminio. Para los otros jabones de metal en general representados por la Fórmula I, se prefiere un sólo grupo OH pendiente del ion de metal con las valencias restantes llenas de restos orgánicos.

40 Se puede fomentar la formación de moléculas de di-jabón de aluminio mediante la adición lenta de la Disolución B a la Disolución A, en lugar de combinar una forma rápida las dos disoluciones. Variando la temperatura y la concentración de la Disolución A y B son otras maneras de afectar a la formación de los mono-, di-, o tri-jabones. El número de grupos (O₂CR) también se puede controlar variando las cantidades relativas de los iones de metal y de las moléculas de O₂CR. Por ejemplo, se puede fomentar la formación del di-jabón de aluminio añadiendo una fuente de aluminio y una fuente de moléculas de O₂CR en una proporción de aproximadamente 1:2 de iones de aluminio a moléculas de O₂CR, tal como 1:1,5 a 1: 2,5.

50 En una etapa adicional del método ejemplar, se aísla el Producto A del disolvente. Por ejemplo, para el jabón de aluminio del ácido diláurico, el jabón de aluminio del ácido dietil-hexanoico, y el jabón de aluminio del ácido dioleico se pueden aislar lavando el Producto A con agua y secándolo, resultando de ese modo un producto en forma de polvo de aproximadamente una pureza del 99 %. Todos los residuos de otras reacciones en el Producto A se lavan con agua.

55 En otra etapa del método ejemplar, el jabón de metal aislado se disuelve en un disolvente no polar para formar una Disolución X. El disolvente no polar, por ejemplo, puede ser hexano, benceno, ciclohexano o tolueno. Se pueden usar la agitación y el calentamiento para fomentar la disolución. Las moléculas de jabón de metal descritas anteriormente, se pueden conformar en una estructura de tipo racimo, por ejemplo, como la estructura mostrada en la Fórmula II en el disolvente no polar básico, y tiene como resultado la formación de un material elástico altamente viscoso.

En una etapa adicional con el método de ejemplar, la Disolución X se combina con una composición de caucho de dienos. Se puede seleccionar cualquiera de los cauchos de dienos mencionados anteriormente. Una vez más, se pueden usar la agitación y el calentamiento para fomentar la disolución de la disolución del jabón de metal en la composición del caucho.

5 El caucho y el jabón de metal se pueden combinar por métodos generalmente conocidos en la técnica de la combinación de cauchos, tales como la mezcla del material polímero de matriz de caucho y el jabón de metal con cantidades convencionales de diferentes materiales aditivos de uso común, usando equipo y procedimientos estándar de mezcla de caucho. Los aditivos comunes incluyen, por ejemplo, agentes de curado, activadores, agentes retardantes y acelerantes, aditivos de procesamiento, tales como aceites, resinas, que incluyen resinas adhesivas, plastificantes, pigmentos, materiales de relleno adicionales, ácidos grasos, óxido de zinc, ceras, antioxidantes, anti-antiozonizantes, y agentes peptizantes. Como saben los expertos en la técnica, dependiendo del uso previsto de la composición de caucho, se seleccionan los aditivos mencionados anteriormente y se usan comúnmente en cantidades convencionales, además de otros aditivos de caucho convencionales que incluyen, por ejemplo, otros materiales de relleno, plastificantes, antioxidantes, agentes de curado y similares, usando un equipo y procedimientos estándar de mezcla de caucho. Por ejemplo, la composición de caucho de dienos se puede preparar por emulsión, disolución, o polimerización en masa según métodos adecuados conocidos. En general, la mezcla de los componentes se lleva a cabo en un mezclador interno tal como un mezclador Brabender o mezclador de pequeño tamaño Banbury, y debido a las fuerzas de cizalla involucradas, el proceso de formulación generalmente es exotérmico y son normales las altas temperaturas.

20 En una realización, se prepara una composición de caucho por las etapas de (a) mezclar a una temperatura de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 200 °C (temperatura de gota) en la ausencia de azufre añadido y de agentes de curado, un elastómero, un material de relleno de refuerzo que comprende sílice o una mezcla del mismo con negro de humo, (b) permitir que la mezcla se enfríe por debajo de la temperatura de la mezcla; (c) mezclar la mezcla obtenida en la etapa (b) a una temperatura menor de una temperatura de vulcanización, con un agente de curado y una cantidad efectiva de azufre para lograr un curado satisfactorio; y (d) curar la mezcla obtenida en la etapa (c). El compuesto se cura generalmente a aproximadamente 140 °C a aproximadamente 190 °C durante aproximadamente 5 a aproximadamente 120 minutos. La temperatura de gota para mezclar los componentes también se puede ser aproximadamente 145 °C a aproximadamente 190 °C o aproximadamente 155° C a aproximadamente 180 °C.

30 La etapa de mezcla inicial puede incluir al menos dos sub-etapas. Es decir, la etapa de mezcla inicial puede comprender las sub-etapas de (i) mezclar a una temperatura de aproximadamente 130 °C a aproximadamente 180 °C, el elastómero, al menos una porción del material de relleno, (ii) enfriar la mezcla por debajo de la temperatura de mezcla, y (iii) mezclar la mezcla obtenida en la etapa (ii) con el resto del material de relleno, si lo hubiere. Las temperaturas alcanzadas por al menos dos sub-etapas pueden ser iguales o diferentes entre sí, dentro del intervalo de temperaturas.

35 El método puede incluir además un etapa de reprocesado en la que no se añaden ingredientes a la primera mezcla, se añaden ingredientes de no curado, a fin de reducir la viscosidad del compuesto y mejorar la dispersión del material de relleno de refuerzo. El jabón de metal se puede añadir en la etapa de reprocesado. La temperatura de gota de la etapa de reprocesado es por lo general aproximadamente 130 °C a aproximadamente 175 °C, tal como aproximadamente 145 °C a aproximadamente 165 °C.

40 La última etapa del proceso de mezcla es la adición de los agentes de curado a la mezcla, que incluyen una cantidad efectiva de azufre para lograr un curado satisfactorio del compuesto final. La temperatura a la que la mezcla final se mezcla debe estar por debajo de la temperatura de vulcanización para evitar pre-curados indeseados del compuesto. Por lo tanto, la temperatura de la etapa de mezcla final no debe superar aproximadamente 120 °C y por lo general es aproximadamente 40 °C a aproximadamente 120 °C, convenientemente aproximadamente 60 °C a aproximadamente 110 °C y, especialmente, aproximadamente 75 °C a aproximadamente 100 °C.

45 Una composición de caucho ilustrativa que comprende los jabones de metal descritos anteriormente también incluye (a) una matriz de caucho, (b) un aceite opcional, y (c) uno o más componentes seleccionados del grupo que consiste en negro de humo, sílice, agente de vulcanización, agente acelerante de la vulcanización, resina adhesiva, antioxidante, ácidos grasos, cera, peptizante, agente retardante de la vulcanización, activador, aditivo de proceso, plastificante, pigmentos y antiozonizante. En base a esta composición se pueden fabricar diversos productos de caucho tales como neumáticos y correas de transmisión.

55 Ejemplos de agentes de vulcanización incluyen azufre y compuestos donantes de azufre. La cantidad del agente de vulcanización usada en la composición de caucho ser de 0,1 a 10 partes en peso, o de 1 a 5 partes en peso por 100 partes en peso del componente de caucho. Ejemplos específicos incluyen 1,5, 1,7, 1,87 y 2,0.

El agente acelerante de la vulcanización no está particularmente limitado. En la técnica se conocen numerosos agentes acelerantes e incluyen, pero no se limitan a, difenil guanidina (DPG, del inglés diphenyl guanidine), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD, del inglés tertametylthiuram disulfide), 4,4'-ditiodimorfolina (DTDM, del inglés 4,4'-dithiodimorpholine), disulfuro de tetrabutiltiuram (TBTD, del inglés tetrabutylthiuram disulfide), disulfuro de benzotiazilo

(MBTS, del inglés benzothiazyl disulfide), 2-(morfolinotio) benzotiazol (MBS, del inglés 2-(morpholinotio) benzotiazyl). Ejemplo de cantidades de agentes acelerantes incluyen 0,25, 0,5, 1,0, 1,5, 1,65 y 2,0. También se pueden usar más de un agente acelerante.

5 El aceite se ha usado tradicionalmente como agente de ayuda en la formulación de composiciones en las composiciones de caucho. Ejemplos de aceite incluyen, pero no se limitan a, aceites de procesado aromáticos, nafténicos y/o parafínicos. En algunas aplicaciones, puede ser preferente usar aceites policíclicos aromáticos inferiores (PCA, del inglés polycyclic-aromatic), en particular aceites que tengan un contenido de PCA de menos del 3 %. Una cantidad típica de aceite en una composición en términos generales puede variar de aproximadamente 0 phr a aproximadamente 100 phr, de aproximadamente de 0 phr a aproximadamente 70 phr, o de aproximadamente mayor de 0 phr a aproximadamente 50 phr, tal como 15 phr, 20 phr, ó 30 phr, en base a una matriz de caucho de 100 phr en la composición de caucho. En una realización ejemplar, se usa el jabón de metal para sustituir una parte del aceite, o se usa para sustituir la totalidad del aceite en un compuesto de caucho. Por ejemplo, del 1 % al 100 %, 5 % al 50 %, ó 10% al 40% del aceite se puede sustituir por el jabón de metal.

15 El material de relleno se puede seleccionar del grupo que consiste en negro de humo, sílice, y sus mezclas. La cantidad total de material de relleno puede ser de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 phr, o de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 phr, o de aproximadamente 40 a 70 phr, tal como 50, 60, 70, ó 80 phr de material de relleno.

20 Negros de humo adecuados incluyen cualquiera de los negros de humo comúnmente disponibles y producidos comercialmente, pero son preferentes aquellos que tienen una área superficial de al menos 20 m²/g y, o preferentemente, al menos 35 m²/g hasta 200 m²/g, o mayores. Entre los negros de humo útiles están los negros de horno, negros de canal, y negros de lámpara. Se puede usar una mezcla de dos o más de los negros anteriores. Negros de humo ejemplares incluyen, pero no están limitados a, N-110, N-220, N-339, N-330, N-352, N-550, N-660, según lo señalado por la norma ASTM D-1765-82a.

25 Ejemplos de materiales de relleno de refuerzo de sílice que se pueden usar incluyen sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro), silicato de calcio, y similares. Entre ellos, son preferentes las sílices hidratadas de precipitados amorfos de proceso en húmedo. La sílice se puede emplear en una cantidad de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 phr, o en una cantidad de aproximadamente 5 a 80 phr, o en una cantidad de aproximadamente 30 a aproximadamente 80 phr. El intervalo superior útil está limitado por la alta viscosidad impartida por los materiales de relleno de este tipo. Algunas de las sílices comercialmente disponibles que se pueden usar incluyen, pero no se limitan a, HiSil® 190, HiSil® 210, HiSil® 215, HiSil® 233, HiSil® 243, y similares, producidas por PPG Industries (Pittsburgh, Pa). Una serie de categorías comerciales útiles de diferentes sílices también están disponibles de DeGussa Corporation (por ejemplo, VN2, VN3), Rhone Poulenc (por ejemplo, Zeosil® 1165MP0), y J. M. Huber Corporation.

35 Si se usa sílice como material de relleno, puede ser conveniente usar un agente de acoplamiento para unir la sílice al polímero. Se conocen numerosos agentes de acoplamiento, que incluyen pero no se limitan a polisulfuros de organosilanos. Se puede usar cualquier polisulfuro de organosilano. Polisulfuros de organosilano adecuados incluyen, pero no se limitan a, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil) octasulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) tetrasulfuro, 2,2'-bis(trietoxisililetil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) trisulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) trisulfuro, 3,3'-bis(tributoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) hexasulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) octasulfuro, 3,3'-bis(trioctoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(trihexoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(tri-2"-etilhexoxisililpropil) trisulfuro, 3,3'-bis(triisooctoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(tri-t-butoxisililpropil) disulfuro, 2,2'-bis(metoxidietoxisililetil) tetrasulfuro, 2,2'-bis(tripropoxisililetil) pentasulfuro, 3,3'-bis(tricicloneoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(triciclopentoxisililpropil) trisulfuro, 2,2'-bis(tri-2"-metilciclohexoxisililetil) tetrasulfuro, bis(trimetoxisililmetil) tetrasulfuro, 3-metoxietoxipropoxisilil 3'-dietoxibutoxi-sililpropil tetrasulfuro, 2,2'-bis(dimetilmetoxisililetil) disulfuro, 2,2'-bis(dimetilsecbutoxisililetil) trisulfuro, 3,3'-bis(metilbutiletoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(di t-butilmetoxisililpropil) tetrasulfuro, 2,2'-bis(fenilmetilmetoxisililetil) trisulfuro, 3,3'-bis(difenilisopropoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(difenilciclohexoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(dimetiletilmercaptosililpropil) tetrasulfuro, 2,2'-bis(metildimetoxisililetil) trisulfuro, 2,2'-bis(metiletoxipropoxisililetil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(dietilmetoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(etildi-secbutoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(propildietoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(butildimetoxisililpropil) trisulfuro, 3,3'-bis(fenildimetoxisililpropil) tetrasulfuro, 3'-trimetoxisililpropil tetrasulfuro, 4,4'-bis(trimetoxisililbutil) tetrasulfuro, 6,6'-bis(trietoxisililhexil) tetrasulfuro, 12,12'-bis(triisopropoxisilil dodecil) disulfuro, 18,18'-bis(trimetoxisililoctadecil) tetrasulfuro, 18,18'-bis(tripropoxisililoctadecenil) tetrasulfuro, 4,4'-bis(trimetoxisililbuten-2-il) tetrasulfuro, 4,4'-bis(trimetoxisililciclohexileno) tetrasulfuro, 5,5'-bis(dimetoximetilsililpentil) trisulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisilil-2-metil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(dimetoxifenilsilil-2-metil) disulfuro, y 3-octanoiltio-1 propiltrietsililano (NXT). Se pueden usar mezclas de diversos compuestos de polisulfuros de organosilano.

La cantidad de agente de acoplamiento en la composición se basa en el peso de la sílice en la composición. La cantidad de agente de acoplamiento presente en la composición puede ser de aproximadamente 0,1 % a aproximadamente 20 % en peso de sílice, o de aproximadamente 1 % a 15 % en peso de sílice, o de

aproximadamente 1 % a aproximadamente 10 % en peso de sílice. Por ejemplo, cantidades típicas de agentes de acoplamiento incluyen 4, 6, 8 y 10 phr.

5 También se pueden utilizar ciertos materiales de relleno adicionales, que incluyen materiales de relleno minerales, tales como arcilla, talco, hidrato de aluminio, hidróxido de aluminio y mica. Los materiales de relleno adicionales anteriores son opcionales y se pueden utilizar en la cantidad de aproximadamente 0,5 phr a aproximadamente 40 phr.

Los antioxidantes también se puede usar en cantidades que incluyen 0,5, 1, 1.5, 2.0 y 2.5 phr. Se puede usar más de un tipo de antioxidante en conjunto.

10 Se puede producir un producto de caucho vulcanizado a partir de la composición de caucho que incluye al jabón de metal descrito anteriormente y otros aditivos por elaboración y curado del compuesto. Las composiciones de caucho ilustrativas descritas en la presente invención se pueden usar para diversos fines. Por ejemplo, se pueden usar para diversos productos de caucho, tales como una banda de rodadura de neumáticos, la pared lateral u otros compuestos de componentes de neumáticos. Estos productos se pueden construir, perfilar, moldear y curar por 15 varios métodos que se conocen y que son evidentes por los expertos en la técnica. En una realización, un neumático moldeado, sin vulcanizar se carga en un molde de vulcanización y luego se vulcaniza para producir un neumático.

Los siguientes ejemplos se incluyen para proporcionar orientación adicional a los expertos en la técnica en llevar a la práctica la invención reivindicada. Los ejemplos proporcionados son meramente representativos de la obra que contribuyen a la enseñanza de la presente solicitud. En consecuencia, estos ejemplos no pretenden limitar la invención, tal como se define en las reivindicaciones juntas, de ninguna manera.

20 **Ejemplos**

Ejemplo 1

25 A una botella de vidrio de 1,9 L se añaden 2.000 mL de agua y 40 g (1 mol) de hidróxido de sodio (99 +% de pureza, de Aldrich). Después de que el hidróxido de sodio se disuelve por completo, se añaden 201 g de ácido láurico (99 % de pureza, de Aldrich). Luego, se mezcla vigorosamente la mezcla a 75 °C durante una hora hasta que la disolución es completamente transparente. Esta disolución se conoce como Disolución-A.

En otra botella de vidrio de 1,9 L se añaden 2.000 ml de agua y 238 g de sulfato de aluminio y potasio (99 +% de pureza, de Aldrich). Luego se mezcla vigorosamente la mezcla a 75 °C durante una hora hasta que la disolución es completamente transparente. Esta disolución se conoce como Disolución-B.

30 A continuación, las disoluciones A y B todavía calientes se combinan, y con agitación vigorosa, la combinación produce un material de tipo gel. En este caso, la Disolución B se añade lentamente a la Disolución A, a una velocidad de aproximadamente de 0,38 L/min. Este material se lava con agua desionizada ocho veces, después se seca al vacío a 65 °C durante toda la noche. El producto final es un polvo blanco, y está listo para ser disuelto en tolueno o mezclado con cauchos de dienos.

Ejemplo 2

35 Se repite en líneas generales el procedimiento del Ejemplo 1 con las siguientes modificaciones. En este ejemplo, se añaden 2.000 mL de agua y 40 g (1 mol) de hidróxido de sodio (99 +% de pureza, de Aldrich) a la botella de 1,9 L. Después de que el hidróxido de sodio se disolviera por completo, se añaden 144 g de ácido 2-etilhexanoico (99 +% de pureza, de Aldrich). Esta combinación de sustancias químicas comprende la Disolución A. La Disolución B, tal como se define en el Ejemplo 1, se añade lentamente a la Disolución-A a una velocidad de 100 mL/min con 40 agitación vigorosa y a una temperatura de 85 °C. Una vez más, la combinación produce un material de tipo gel.

Ejemplos 1 y 2 Empleados en las Composiciones de Caucho

45 Se preparan dos composiciones de caucho de control (Control 1 y Control 2) según la formulación mostrada en las Tablas 1 y 2. También se preparan dos composiciones de prueba (Prueba 1 y Prueba 2) usando el material sintetizado de los Ejemplos 1 y 2 para sustituir parte del aceite aromático en la formulación del compuesto de las Tablas 1 y 2. En cada ejemplo, se amasa una mezcla de los ingredientes por el método que figura en la Tabla 3. El producto final se lamina y se moldea a 165 °C durante 15 minutos.

Tabla 1. Composición para el Lote Maestro	(Partes por cien de caucho)
SBR ¹	100,00
Material de relleno de sílice precipitada ²	70,00
Aceite aromático ³	30,00
Cera ⁴	1,50

ES 2 381 316 T3

Tabla 1. Composición para el Lote Maestro	(Partes por cien de caucho)
Ácido Esteárico ⁵	2,00
Santoflex 13 (antioxidantes) ⁶	0,95
Si 69 (Agente de Acoplamiento de Silano) ⁷	8.00

Tabla 2. Composición para el Lote Final	
Azufre	1.70
N-(ciclohexiltio) ftalimida (agente retardante)	0,25
Óxido de Zinc	2,50
Ciclohexil-benzotiazol sulfonamida (agente acelerante)	1,50
Difenilguanidina (agente acelerante)	0,50

Tabla 3. Condiciones de Mezcla	
Mezcladora: 300g Brabender	Velocidad de Agitación: 60 rpm
Temperatura Inicial	110 °C
0 min	Carga de polímeros
0,5 min	Carga de aceite y material de relleno
5,0 min	Parada
Etapa de Reprocesado	
Temperatura Inicial	110 °C
0 min	Carga de materias primas (y jabón de aluminio en las Composiciones Comparativas y de Prueba)
5,0 min	Parada
Etapa del Lote Final	
Temperatura Inicial	75 °C
0 segundos	Carga de la materia prima de lote maestro
30 segundos	Carga del agente de curado y de los agentes acelerantes
75 segundos	Parada
<p>1. Estireno al 23,5 %, disolución polimerizada, viscosidad Mooney a 100 °C = 55 unidades Mooney, 11 % contenido de vinilo; disponible de Firestone Synthetic (Akron, OH).</p> <p>2. Comprado a PPG (Pittsburgh, PA) como sílice amorfa hidratada, nombre comercial Hi Sil 190G.</p> <p>3. Comprado a Mobil (Fairfax, VA) bajo el nombre comercial Mobilisol 90</p> <p>4. Comprado a Aston Wax Corp. (Tilusville, PA)</p> <p>5. Comprado a Sherex Chemical (Dublin, OH)</p> <p>6. Nombre químico: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-<i>p</i>-fenilendiamina, comprado a Monsanto (St. Louis, MO) bajo el nombre comercial 6PPD</p> <p>7. Nombre químico: bis-(3-trietoxi-sililo propil) tetrasulfuro; comprado a Degussa (Parsippany, NJ).</p>	

Para las composiciones resultantes de caucho vulcanizado, la medida de la resistencia a la tracción, resistencia al desgarro y la pérdida de histéresis da los resultados mostrados en la Tabla 4. La medida de la resistencia a la tracción se basa en las condiciones de la norma ASTM-D 412 a 22 °C. La geometría de la muestra del ensayo se toma en la forma de un anillo de una anchura de 120 mm (0,05 pulgadas) y de un espesor de 19 mm (0,075

ES 2 381 316 T3

5 pulgadas). La muestra se ensaya a una longitud de referencia específica de 254 mm (1,0 pulgada). La medida de la resistencia al desgarro se basa en las condiciones de la norma ASTM-D 624 a 170 °C. La geometría de la muestra del ensayo es en la forma de un anillo con muescas (ASTM-624-C). La muestra se ensaya a la longitud de referencia específica de 445 mm (1,750 pulgadas). Las propiedades dinámicas se evalúan de nuevo con un Analizador Dinámico de Cizalla Oscilante - ARIS. La geometría de la muestra de ensayo se toma en la forma de una tira de una longitud de 33 mm y una anchura de 15 mm. Se emplean las siguientes condiciones de ensayo: frecuencia 5 Hz, 0,5 % deformación.

Tabla 4	Identificación del Material:	Control 1	Prueba 1
SBR		100	100
Material de relleno de sílice		70	70
Aceite Aromático		30	15
Jabón diláurico de Aluminio			15
MOONEY (130 °C)	ML ₁₊₄ (MU):	54	59,7
	t ₅ (min):	53,67	26,3
Anillo-Desgarro (170 °C) ¹	Fuerza (N/mm)	16,8	17,3
	Viaje (%)	295	331
Anillo-Tracción (100 °C) ²	M50	1,11	1,13
	M300	6,18	7,14
	Tb ⁴ (MPa)	6,54	8,89
	Eb ⁵ (%)	317,1	358,2
Anillo-Tracción (23 °C)	M50	1,3	1,48
	M300	7,55	8,47
	Tb (MPa)	16,95	20,23
	Eb (%)	545,6	573,1
Barrido de Temperatura ³	G' (MPa) a 60 °C	8,06	8,07
0,5 %, 5 Hz	G'' (MPa) a 60 °C	1,10	1,07
	tan δ a 60 °C	0,136	0,132
Tracción Sobre Mojado	Stanley de Londres	56,3	59,1

¹ Las medidas de Anillo-Desgarro indican la resistencia al desgarro del compuesto.
² Las medidas de Anillo-Tracción indican la resistencia a la tracción.
³ El Dato de Barrido de Temperatura indica la resistencia a la rodadura.
⁴ Tb significa resistencia a la rotura.
⁵ Eb significa alargamiento a la rotura.
⁶ G' es el módulo de almacenamiento.
⁷ G'' es el módulo de pérdida.

Tabla 5	Identificación del Material	Control 2	Prueba 2
SBR		100	100
Material de relleno de sílice		70	70
Jabón de aluminio del dietilhexanoico			15
Aceite Aromático		30	15
MOONEY (130 °C)	ML ₁₊₄ (MU):	48	67,3
Anillo-Desgarro (170 °C)	Fuerza (N/mm)	15,4	15
	Viaje (%)	305,4	247,5
Anillo-Tracción (100 °C)	M50	0,88	1,33
	M300	5,38	
	Tb (MPa)	6,93	7,98
	Eb (%)	367	285
Anillo-Tracción (23 °C)	M50	1,07	1,59
	M300	6,48	10,42
	Tb (MPa)	16,13	17,53
	Eb (%)	565	448
Barrido de Temperatura	G' (MPa) a 60 °C	5,657	9,145
0,5 %, 5 Hz	G'' (MPa) a 60 °C	0,818	1,223
	tan δ a 60 °C	0,145	0,134
Tracción Sobre Mojado	Stanley de Londres	54,4	58,5

5 Como se puede observar en las Tablas 4 y 5, las composiciones de prueba muestran unas propiedades físicas bien equilibradas. En particular, los compuestos de prueba muestran una mayor Tb y Eb a 25 °C y 100 °C, alta resistencia al desgarro, mejorada tracción sobre mojado, y mantienen el mismo nivel o mejor de resistencia a la rodadura como lo demuestran los valores de barrido de temperatura. La Figura 1 muestra una representación gráfica de los datos de barrido de temperatura para las muestras de control y de prueba.

10 Es preferente una mejora en la tracción sobre mojado, pero no limitada a, al menos un aumento del 1 % en el valor de Stanley de Londres, en comparación con la misma composición de caucho sin el jabón de metal o con el jabón de metal sustituyendo una parte equivalente del aceite aromático. Es preferente una resistencia a la tracción mejorada, pero no limitada a, al menos un aumento del 5 % en la Tb medida usando el método de la norma ASTM-D 412 a 23 °C. Además, es preferente una resistencia al desgarro mejorada, pero no limitada a, al menos un aumento del 1 % en N/mm, medida usando el método de la norma ASTM-624-C. Además, es preferente el mismo nivel o mejor de resistencia a la rodadura, como se indica por la tan δ a 60 °C, un valor menor o el mismo valor.

Ejemplo 3

15 Se sigue de nuevo el procedimiento del Ejemplo 1, y se obtiene un segundo jabón de aluminio del diláurico para usarlo como un ejemplo comparativo para el Ejemplo 4.

Ejemplo 4

20 Se repite en líneas generales el procedimiento del Ejemplo 1 con las siguientes modificaciones. En este ejemplo, se forma una Disolución A por la adición de 2.000 mL de agua y 40 g (1 mol) de hidróxido de sodio (99 +% de pureza, de Aldrich) a una botella de 1,9 L. A continuación, después de que el hidróxido de sodio se disolviera por completo, se añaden 313 g de ácido oleico (90 % de pureza, de Aldrich) a la botella. A continuación, la Disolución-B se añade

lentamente a la Disolución-A a una velocidad de 100 mL/min con agitación vigorosa. Una vez más, la combinación produce un material de tipo gel.

Ejemplos 3 y 4 Empleados en las Composiciones de Caucho

5 Se prepara una composición de caucho de control (Control 3) que no contiene jabón de metal según a la formulación mostrada en las Tablas 1 y 2. Se prepara una composición de prueba (Prueba 3) usando el material sintetizado del Ejemplo 4 (jabón de aluminio del ácido dioleico) para sustituir parte del aceite aromático en la formulación del compuesto de las Tablas 1 y 2. También se prepara una composición comparativa (Comparativa A) usando el material sintetizado del Ejemplo 3 (jabón de aluminio del ácido diláurico) para sustituir parte del aceite aromático en la formulación del compuesto de las Tablas 1 y 2. En cada ejemplo, se amasa una mezcla de los ingredientes por el método que figura en la Tabla 3. El producto final se lamina y se moldea a 165 °C durante 15 minutos.

TABLA 6	Identificación del Material:	Control 3	Comparativa A	Prueba 3
SBR		100	100	100
Sílice		70	70	70
Aceite Aromático		30	15	15
Ejemplo 3			15	
Ejemplo 4				15
MOONEY (130 °C)	ML ₁₊₄ (MU):	55,6	57,8	63,1
	t ₅ (min):	49,57	24,37	29,23
Anillo-DESGARRO (170 °C)	Fuerza (N/mm)	15,6	14,6	17,1
	Viajes (%)	331	372	488
Anillo-TRACCION (100 °C)	M50	1,03	0,99	0,84
	M300	6,54	6,57	5,73
	Tb (MPa)	7,55	8,98	10,05
	Eb (%)	339	375	434
Anillo-TRACCION (23 °C)	M50	1,38	1,35	1,25
	M300	8,18	8,23	6,84
	Tb (MPa)	19,7	20,1	20,68
	Eb (%)	572	561	633
BARRIDO DE TEMP. 0,5 %, 5 Hz	G'(MPa) a 60 °C	7,61	6,89	5,09
	G'' (MPa) a 60 °C	1,01	0,91	0,68
	tan δ a 60 °C	0,132	0,132	0,134
TRACCION SOBRE MOJADO	Stanley de Londres	64	67	67

La medida de la resistencia a la tracción se basa en las condiciones de la norma ASTM-D 412 a 22 °C. La geometría de la muestra de ensayo de Anillo-Desgarro y de Anillo-Tracción se toma en la forma de un anillo de una anchura de 12,7 mm (0,05 pulgadas) y de un espesor de 19 mm (0,075 pulgadas). La muestra se ensaya a una longitud de referencia específica de 254 mm (1,0 pulgadas). Las propiedades dinámicas se evalúan con un Analizador Dinámico de Cizalla Oscilante - ARIS, y la geometría de la muestra de ensayo es en la forma de una tira de una longitud de 30

ES 2 381 316 T3

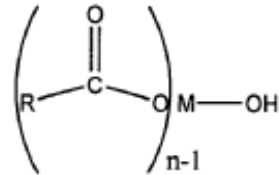
mm y de una anchura de 15 mm. Se emplean las siguientes condiciones de ensayo: frecuencia 5 Hz, 0,5 % de deformación.

5 Como se puede observar en la Tabla 6, el compuesto de la Prueba 3 muestra unas propiedades físicas bien equilibradas. Las propiedades más notables son que el compuesto de Prueba 3 muestra una mayor Tb y Eb a 23 °C y 100 °C, alta resistencia al desgarro, mejor tracción en húmedo y aún una menor o similar resistencia a la rodadura, en comparación con el Control 3 y el Comparativo A.

REIVINDICACIONES

- 1.- Un neumático que comprende:
 un caucho de dienos
 un jabón de metal de la fórmula:

5

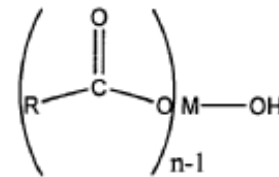


en donde M es un metal con un estado de oxidación de +3 ó +4, RCOO- es un grupo de ácido graso de C₆ a C₅₀, y n es la valencia de M.

- 10 2.- El neumático de la Reivindicación 1, en donde R comprende una cadena de alquilo con uno o más enlaces dobles.
- 3.- El neumático de la Reivindicación 1, en donde el jabón de metal se selecciona del grupo que consiste en jabón de aluminio del dietil-hexanoico, jabón de aluminio del diláurico, y jabón de aluminio del dioleico.
- 4.- El neumático de la Reivindicación 1, en donde el metal se selecciona del grupo que consiste en aluminio, hierro, titanio, y cobalto.
- 15 5.- Un método de fabricar una composición de caucho de neumático que comprende:

combinar un disolvente polar, una base, y una especie que contiene un grupo de ácido carboxílico de C₆ a C₅₀ y mezclarlos para formar la disolución A;

- 20 añadir una fuente de iones de metal en disolución a la disolución A y mezclarlas para formar un producto A, con el metal M seleccionado de los metales con un estado de oxidación de +3 ó +4, mediante lo cual el producto A incluye un jabón de metal de la siguiente fórmula:



en donde RCOO- es grupo de ácido graso de C₆ a C₅₀, y n es la valencia de M;

aislar el jabón de metal del producto A;

combinar el jabón de metal con un caucho de dienos;

- 25 conformar la composición en un componente de neumático.

6.- El método de la Reivindicación 5, que además comprende disolver el jabón de metal en un disolvente no polar para formar la disolución X, y combinar la disolución X con un caucho de dienos.

7.- El método de la Reivindicación 5, en donde el pH de la disolución A antes de añadir la fuente de iones metálicos en la disolución es básica.

- 30 8.- El método de la Reivindicación 5, en donde el grupo de ácido carboxílico comprende una cadena de alquilo con uno o más enlaces dobles.

9.- El método de la Reivindicación 5, en donde el metal se selecciona del grupo que consiste en aluminio, hierro, y titanio.

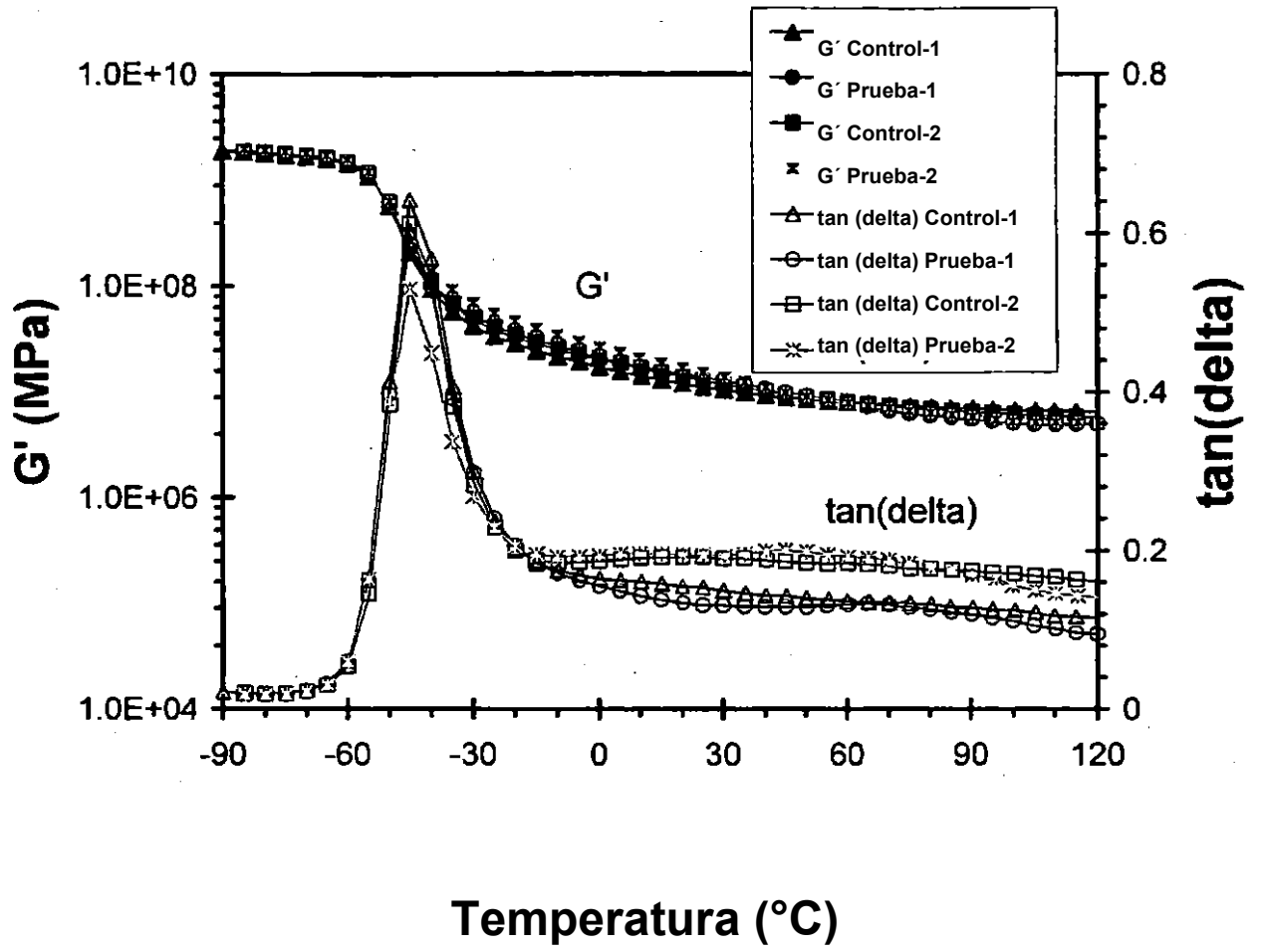


Figura 1