

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 389 173**

51 Int. Cl.:  
**C08K 5/098** (2006.01)  
**C08L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **06724697 .5**  
96 Fecha de presentación: **03.05.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1879955**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **23.01.2008**

54 Título: **Composición de caucho que contiene sales metálicas de ácidos orgánicos, método de curado, composiciones curadas y artículos**

30 Prioridad:  
**10.05.2005 US 679534 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**23.10.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**23.10.2012**

73 Titular/es:  
**CRAY VALLEY TECHNOLOGY USA, LLC**  
**(100.0%)**  
**103 Foulk Road, Suite 202**  
**Wilmington, DE 19803 , US**

72 Inventor/es:  
**HENNING, STEVEN, KRISTOFER y**  
**KLANG, JEFFREY, ALLAN**

74 Agente/Representante:  
**TORNER LASALLE, Elisabet**

ES 2 389 173 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 que contiene sales metálicas de ácidos orgánicos, método de curado, composiciones curadas y artículo.

5

Esta invención se refiere al campo de vulcanización con azufre de caucho, especialmente a métodos, composiciones y artículos de caucho cargado curado en los que el azufre es el principal agente de curado. Se conoce que los complejos formados *in situ* de estearato de zinc a partir de óxido de zinc y ácido esteárico mejoran la cinética de vulcanización con azufre no acelerada, y son particularmente eficaces cuando se usan con aceleradores de tiazol. Se cree que el zinc soluble puede formar complejos con fragmentos aceleradores que, cuando se hacen reaccionar con azufre, pueden formar los agentes de sulfuración activos.

10

Se ha mostrado que los alcoholatos y carboxilatos metálicos proporcionan características de curado similares al estearato de zinc formado *in situ*, con ligeras mejoras en el procesamiento y la dispersión de carga, por ejemplo sales metálicas de ácidos grasos que se producen de manera natural y sintética tales como sebacato, laurato, estearato, naftenatos, resonatos y resinatos de zinc. Sin embargo, tales sales metálicas proporcionan propiedades de activación adecuadas pero no extraordinarias, dando como resultado mejoras moderadas con respecto a la velocidad y el estado de curado realizados en ausencia de sales de zinc solubles. Además, tales sales usadas anteriormente proporcionan normalmente mejoras hasta una cierta carga en la formulación del compuesto y más allá de esa cantidad no proporcionan beneficios adicionales.

15

20

Existe una necesidad en la técnica de un activador mejorado que proporcione un uso más eficaz del azufre proporcionando una densidad de reticulación superior y un índice de azufre inferior de las reticulaciones, con el objetivo de reducir la reversión, aumentar la resiliencia, obtener un módulo superior, una resistencia a la tracción superior, una histéresis inferior y aumentar la seguridad frente a la vulcanización prematura.

25

Ha habido varias propuestas de la técnica anterior diferentes sobre el uso de sales de zinc insaturadas o sales de zinc de ácido esteárico u otros ácidos orgánicos saturados de 8 o más átomos de carbono para mejorar la eficiencia de la vulcanización con azufre acelerada.

30

El uso de sales de zinc insaturadas de ácidos orgánicos en la obtención de compuestos de caucho natural curable de azufre se da a conocer en las patentes estadounidenses n.<sup>os</sup> 4.495.326; 3.823.122; 4.192.790; 5.126.501; 5.962.593; 5.464.899; 5.494.091 y 5.769.980.

35

En un aspecto, la invención comprende una composición de caucho vulcanizable con azufre que comprende caucho natural y/o sintético, azufre elemental o un donador de azufre y un sistema de activación que comprende al menos una sal metálica de un ácido orgánico saturado C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> (que contiene 3-6 átomos de carbono) y preferiblemente 4 átomos de carbono. Los vulcanizados (composiciones curadas) derivados de la misma son otro aspecto de la invención. Cuando el metal es polivalente, como es el caso del zinc, calcio y magnesio, por ejemplo, el metal puede ser un adyuvante básico mono-sustituido o una sal di-sustituida. Alternativamente, el metal puede ser monovalente. Los ácidos orgánicos saturados preferidos son los alifáticos de C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> y más preferiblemente de C<sub>4</sub>. Un ácido orgánico más preferido es el ácido isobutírico (también conocido como ácido 2-metilpropiónico). El metal preferido para la sal es zinc.

40

Una composición más preferida comprende zinc como metal y ácido isobutírico como ácido orgánico saturado.

45

En otro aspecto, la invención comprende un método de vulcanización (curado) de dicha composición de caucho que comprende añadir azufre y, como activador, al menos una sal metálica de un ácido orgánico saturado que tiene desde 3 a 6 átomos de carbono y preferiblemente 4.

50

Un aspecto adicional de la invención es un artículo preparado curando la composición de la invención, comprendiendo la composición un caucho, azufre y una o más sales metálicas de ácidos orgánicos saturados C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>.

Las sales metálicas de ácidos orgánicos saturados C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> tienen actividades en vulcanizaciones con azufre aceleradas similares a las de las sales metálicas correspondientes de ácidos orgánicos insaturados, por ejemplo ácidos acrílico y metacrílico, pero tienen características de curado mejoradas y dan como resultado propiedades mejoradas que no se esperaban.

55

Entre las propiedades mejoradas, las sales metálicas de ácidos orgánicos saturados C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> proporcionan una densidad de reticulación superior y un estado de curado mejorado en comparación con sistemas óxido de zinc/ácido esteárico tradicionales u otros materiales comercialmente disponibles tales como 2-etilhexanoato de zinc y estearato de zinc. Además de los beneficios anteriores, la sal metálica adyuvante básica mono-sustituida también proporciona un nivel excepcional de seguridad frente a la vulcanización prematura.

60

Los cauchos (no reticulados) adecuados que pueden usarse son caucho natural y/o caucho sintético seleccionados de al menos uno de los siguientes: cis-1,4-poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de isopreno y butadieno, copolímeros

65

de acrilonitrilo y butadieno, copolímeros de acrilonitrilo e isopreno, terpolímeros de estireno, butadieno e isopreno, copolímeros de estireno y butadieno y combinaciones de los mismos. Los cauchos sintéticos anteriores pueden polimerizarse en emulsión o polimerizarse en disolución. Los cauchos preferidos son caucho natural y/o sintético seleccionados de al menos uno de los siguientes: cis-1,4-polisopreno, polibutadieno, copolímeros de isopreno y butadieno, terpolímeros de estireno, butadieno e isopreno, copolímeros de estireno y butadieno, y mezclas de los mismos.

Las sales de zinc de ácidos saturados C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> se añaden al caucho vulcanizable con azufre. Por tanto, se necesita tener un agente de vulcanización con azufre porque el compuesto no contiene ningún producto de curado de peróxido. Los ejemplos de agentes de vulcanización con azufre adecuados incluyen azufre elemental (azufre libre) o un agente de vulcanización donador de azufre, por ejemplo, un disulfuro de amina, polisulfuro polimérico o aductos de olefina de azufre o mezclas de los mismos. Preferiblemente, el agente de vulcanización con azufre es azufre elemental. La cantidad de agente de vulcanización con azufre variará dependiendo de los componentes de la composición madre de caucho y del tipo particular de agente de vulcanización con azufre que se use. El agente de vulcanización con azufre está presente generalmente en una cantidad que oscila entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 6,0 partes por 100 partes en peso de caucho. Preferiblemente, el agente de vulcanización con azufre está presente en una cantidad que oscila entre aproximadamente 1,0 y aproximadamente 4,0 partes por 100 partes en peso de caucho (% con respecto al componente de caucho).

Pueden incorporarse aditivos de caucho convencionales en la composición madre de caucho de la presente invención. No se considera que la presencia de estos aditivos de caucho convencionales sea un aspecto (característica) esencial de la presente invención. Los aditivos comúnmente usados en composiciones madre de caucho incluyen cargas, plastificantes, ceras, aceites de procesamiento, agentes peptizantes, retardadores, antiozonantes, antioxidantes y similares. La cantidad total de carga que puede usarse puede oscilar entre aproximadamente 30 y aproximadamente 150 partes por 100 partes en peso de caucho, prefiriéndose un intervalo de desde aproximadamente 45 hasta aproximadamente 100 partes por 100 partes en peso de caucho. Las cargas incluyen arcillas, carbonato de calcio, silicato de calcio, dióxido de titanio, sílice y negro de carbono.

Pueden usarse plastificantes en las composiciones, preferiblemente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 2 y aproximadamente 50 partes por 100 partes en peso de caucho, prefiriéndose un intervalo de aproximadamente 5 hasta aproximadamente 30 partes por 100 partes en peso de caucho. La cantidad de plastificante usado dependerá del efecto de ablandamiento deseado. Los ejemplos de plastificantes adecuados incluyen aceites de extractos aromáticos, ablandadores de petróleo incluyendo asfaltenos, pentaclorofenol, hidratos de carbono saturados e insaturados y bases de nitrógeno, productos de alquitrán de hulla, resinas cumarona-indeno y ésteres tales como ftalato de dibutilo y fosfato de tricresol.

Pueden usarse ceras comunes tales como ceras parafínicas y combinaciones microcristalinas en las composiciones de caucho, preferiblemente en cantidades que oscilan entre aproximadamente 0,5 y 5 partes por 100 partes en peso de caucho.

Las cantidades típicas de aceites de procesamiento, cuando se usan, comprenden desde aproximadamente 1 hasta 70 partes por 100 partes en peso de caucho. Tales aceites de procesamiento pueden incluir, por ejemplo, aceites de procesamiento aromáticos, nafténicos y/o parafínicos.

Pueden usarse aceleradores-activadores convencionales en combinación con las sales metálicas de ácidos orgánicos saturados C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub>. Por ejemplo, pueden usarse óxidos metálicos tales como óxido de zinc y óxido de magnesio que se usan junto con materiales ácidos tales como por ejemplo, ácido esteárico, ácido oleico, ácido murástico, y similares, para formar tales sales *in situ*. La cantidad del óxido metálico para preparar tales sales convencionales *in situ* puede oscilar entre aproximadamente 0 y aproximadamente 10 partes por 100 partes en peso de caucho, prefiriéndose un intervalo de desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 5 partes por 100 partes en peso de caucho. La cantidad de ácido graso que puede usarse puede oscilar entre aproximadamente 0 y aproximadamente 5,0 partes por 100 partes en peso de caucho, prefiriéndose un intervalo de desde aproximadamente 0 hasta aproximadamente 3 partes por 100 partes en peso de caucho. El óxido metálico preferido es óxido de zinc.

Se usan aceleradores para controlar el tiempo y/o la temperatura requeridos para la vulcanización y para mejorar las propiedades del vulcanizado. En una realización, puede usarse un sistema de un único acelerador, es decir, un acelerador primario. El/los acelerador(es) primario(s) puede(n) usarse en cantidades totales que oscilan entre aproximadamente 0,5 y aproximadamente 4 partes por 100 partes en peso de caucho, preferiblemente de aproximadamente 0,8 a aproximadamente 2,0 partes por 100 partes en peso de caucho. En otra realización, pueden usarse combinaciones de un acelerador primario con un secundario usándose el acelerador secundario en una cantidad inferior, igual o superior al acelerador primario. Puede esperarse que combinaciones de estos aceleradores produzcan un efecto sinérgico sobre las propiedades finales y sean algo mejores que las producidas por el uso de cualquier acelerador solo. Además, pueden usarse aceleradores de acción retardada que no se ven afectados por temperaturas de procesamiento normales, sino que producen un curado satisfactorio a temperaturas de vulcanización habituales. Tipos adecuados de aceleradores que pueden usarse en la presente invención son aminas, disulfuros, guanidinas,

tioureas, tiazoles, tiuramas, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. Preferiblemente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se usa un segundo acelerador, el acelerador secundario es preferiblemente un compuesto de disulfuro, guanidina, ditiocarbamato o tiurama.

5 Pueden incluirse cargas en los métodos y composiciones curables de la invención, preferiblemente en forma finamente dividida. Las cargas adecuadas incluyen, pero no se limitan a, lo siguiente: sílice y silicatos, negros de carbonos  
 10 térmicos (es decir, negro de carbono de horno, canal o lámpara), arcillas, caolín, tierras de diatomea, óxido de zinc, corcho; titania, pelusa de algodón, pelusa de celulosa, fibra de cuero, fibra elástica, harina de plástico, harina de cuero, cargas fibrosas tales como fibras de vidrio y sintética, óxidos metálicos y carbonatos y talco. La cantidad de carga está  
 15 dictada por su tipo y el uso final previsto de la composición y, en general, puede ser de entre 0 y 150 partes en peso por 100 partes del elastómero y, más preferiblemente, de entre 50 y 100 partes en peso por 100 partes del elastómero.

Convencionalmente, se añaden antioxidantes y a veces antiozonantes, denominados antidegradantes a continuación en  
 15 el presente documento, a composiciones madre de caucho. Los antidegradantes representativos incluyen monofenoles, bisfenoles, tiobisfenoles, polifenoles, derivados de hidroquinona, fosfitos, tioésteres, naftilaminas, difenil-p-  
 20 fenilenodiaminas, difenilaminas y otros derivados de diarilamina, para-fenilenodiaminas, quinolinas y mezclas de los mismos. Se dan a conocer ejemplos específicos de tales antidegradantes en The Vanderbilt Rubber Handbook (1990),  
 páginas 282-286. Generalmente, se usan antidegradantes en cantidades de desde aproximadamente 0,25 hasta  
 25 aproximadamente 5,0 partes por 100 partes en peso de caucho, prefiriéndose un intervalo de desde aproximadamente 1,0 hasta aproximadamente 3,0 partes por 100 partes en peso de caucho.

El compuesto de caucho vulcanizable con azufre se cura con azufre a una temperatura de caucho que oscila entre  
 25 aproximadamente 125°C y 180°C. Preferiblemente, la temperatura oscila entre aproximadamente 135°C y 160°C. El compuesto de caucho se calienta durante un tiempo suficiente para vulcanizar el caucho con azufre que puede variar  
 dependiendo del nivel de productos de curado y la temperatura seleccionada. En términos generales, el tiempo puede  
 oscilar entre 3 y 60 minutos.

El mezclado del compuesto de caucho puede lograrse mediante métodos convencionales. Por ejemplo, los  
 30 componentes pueden mezclarse en dos o más fases, concretamente una fase no productiva seguida por una fase de  
 mezcla productiva. Los productos de curado finales se mezclan normalmente en la fase final, que convencionalmente se  
 denomina la fase de mezcla "productiva" en la que el mezclado se produce normalmente a una temperatura, o  
 temperatura final, inferior a la(s) temperatura(s) de mezcla de la(s) fase(s) de mezcla no productiva(s) anterior(es).

Las sales de zinc de ácidos orgánicos saturados C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> descritas anteriormente pueden añadirse en una fase no  
 35 productiva o una fase productiva. Preferiblemente, tal sal de zinc se añade en una fase productiva.

El método de mezclado de los diversos componentes del caucho que contienen las sales de zinc puede hacerse de una  
 40 manera convencional. Los ejemplos de tales métodos incluyen el uso de instrumentos Banburys, molinos, prensas  
 extrusoras y similares para dispersar de manera íntima la sal de zinc por todo el caucho y mejorar su eficacia para su  
 posterior reacción.

Otro objetivo de la invención se refiere a un método que comprende curar la composición tal como se define por la  
 45 invención mediante calentamiento. Objetivos adicionales son la composición curada resultante y un artículo que  
 comprende dicha composición curada.

La composición de caucho vulcanizada con azufre de esta invención puede usarse para diversos fines. Las  
 50 composiciones elastoméricas de la invención pueden usarse en aplicaciones que incluyen, pero no se limitan a, llanta,  
 componentes de llanta, productos de caucho diseñados por ingeniería tales como correas y mangueras,  
 empaquetaduras de caucho y aros, suelas de zapato, soportes de motor y soportes de aislamiento de vibración, rodillo  
 de cauchos y artículos de caucho para otras aplicaciones de automóviles e industriales.

Cantidades preferidas de sal metálica, y más preferiblemente de sal metálica de ácidos orgánicos saturados, que tienen  
 de 3 a 6 átomos de carbono, son de 0,5 a 40 partes por 100 partes en peso de caucho.

55 La sal metálica de ácido orgánico saturado C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> puede ser sales neutras mono-sustituidas o di-sustituidas.

Ejemplos de ácidos orgánicos saturados C<sub>3</sub>-C<sub>6</sub> que tienen de 3 a 6 átomos de carbono son ácido propiónico, ácido  
 60 butanoico, ácido 2-metilpropiónico (conocido como ácido isobutírico), ácido pentanoico, ácido 2-metilbutanoico, ácido  
 2,2-dimetilpropiónico, ácido hexanoico, ácido 2-etilbutírico, ácido 3,3-dimetilbutírico, ácido 4-metilbutírico, ácido 4-  
 metilpentanoico, ácido ciclopentanocarboxílico e isómeros estructurales de los ácidos anteriores. Se prefiere ácido  
 isobutírico (que tiene 4 átomos de carbono). El metal preferido es zinc y la sal más preferida es sal de zinc de ácido  
 isobutírico.

## EJEMPLOS

Los siguientes ejemplos, en los que todas las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario, se presentan para ilustrar algunas realizaciones de la invención y comparaciones con otras composiciones.

Se preparó la composición madre compuesta mezclando en una mezcladora de preparación Barbender de 450 cc (cm cúbicos) con condiciones de partida de la fase no productiva de 100°C y 100 rpm mezclando durante 4 minutos y la fase productiva a 60°C, 60 rpm mezclando durante 2 minutos. Se molió la composición madre compuesta entre fases y antes de someterla a prueba. La tabla 1 indica la formulación básica usada para todos los ejemplos posteriores.

Fase	Componente	phr
No-productiva	Elastómero	100
	Negro de carbono	50
	Aceite de procesamiento	10
	Ácido esteárico	2
	Sal de zinc	variable
	Antioxidante	1
Productiva	Acelerador	0,7
	Azufre	2,5
phr "partes por 100 partes en peso de caucho"		

El elastómero usado fue poliisopreno sintético (Natsyn<sup>®</sup> 2200, suministrado por The Goodyear Tire and Rubber Company). El negro de carbono usado fue tipo N330 de refuerzo (Cabot Vulcan<sup>®</sup> 1345), y el aceite de proceso parafínico fue de la marca Sunoco Sunpar<sup>®</sup> 2280. El ácido esteárico lo suministró Aldrich. El antioxidante usado fue Uniroyal Chemical Naugard<sup>®</sup> Q. Se usó Flexsys Santocure<sup>®</sup> TBBS y azufre de marcador de caucho además de las sales de zinc indicadas a continuación como agentes de curado.

El óxido de zinc (ZnO), dimetacrilato de zinc (ZDMA), monometacrilato de zinc (ZMMA), 2-etilhexanoato de zinc (ZEH) y undecilanato de zinc (ZU) fueron de calidades comercialmente disponibles. El diisobutirato de zinc (ZDIB), monoisobutirato de zinc (ZMIB), dibenzoato de zinc (ZDB) y dihexanoato de zinc (ZDH) se sintetizaron haciendo reaccionar óxido de zinc con los ácidos respectivos. En el caso de las sales neutras, se usaron más de dos equivalentes molares de ácido orgánico. Para las sales básicas (mono funcionales) se usó estequiometría molar.

Se usó un reómetro de troquel oscilante (ODR) de TechPro rheoTech para determinar el grado de curado y la cinética de curado según la norma ASTM D 2084. La temperatura de curado usada fue de 160°C, usando una desviación de arco de 3°. Se realizaron pruebas físicas con muestras curadas en una prensa para obtener tiempos de curado óptico (t<sub>90</sub>). La seguridad frente a la vulcanización prematura se caracterizó por el tiempo hasta un aumento de dos puntos del par de torsión (ts<sub>2</sub>). Se adquirieron datos de la tracción en un instrumento de pruebas de materiales Thwing-Albert según la norma ASTM D 412. Se evaluó la deformación por compresión tras calentar a 100°C durante 22 horas (norma ASTM D 395).

Se normalizan los resultados en todos los ejemplos con respecto a la formulación control, que contiene 5 partes por 100 partes en peso de caucho de óxido de zinc. Una carga de este tipo es equivalente a 0,063 mmol/100 g de caucho. Las cantidades molares de las sales de zinc usadas en los ejemplos 1-11 se exponen en la tabla 1.

## EJEMPLOS 1 - 11: Ejemplos comparativos

Se compararon sales de zinc insaturadas comercialmente disponibles de ácido metacrílico con estearato de zinc, preparado *in situ* a partir de ácido esteárico y óxido de zinc en los ejemplos 1-3. La tabla 2 proporciona la cinética de curado relevante y los datos de las pruebas de las propiedades físicas. El ejemplo 1 es el control (0,063 mmol de ZnO/100 g de caucho), mientras que los ejemplos 2 y 3 proporcionan datos para niveles elevados de ZnO. Los ejemplos 4-7 contienen dimetacrilato de zinc (Sartomer<sup>®</sup> SR708) y los ejemplos 8-11 contienen monometacrilato de zinc (Sartomer<sup>®</sup> SR709) en cargas crecientes.

Tabla 2

Ejemplo	Sal de Zn	Carga (mmol / 100 g de caucho)	Par de torsión delta	Resistencia			Deformación por compresión	
				ts <sub>2</sub>	t <sub>90</sub>	Módulo al 100%		
1	ZnO	0,063	100	100	100	100	100	
2	ZnO	0,092	138	127	128	122	98	108

3	ZnO	0,126	148	126	127	117	101	94
4	ZDMA	0,008	81	76	66	55	59	119
5	ZDMA	0,015	90	78	83	89	97	104
6	ZDMA	0,031	165	72	145	120	95	78
7	ZDMA	0,063	196	81	237	134	87	81
8	ZMMA	0,015	67	84	65	52	63	
9	ZMMA	0,021	107	134	121	108	95	
10	ZMMA	0,031	138	120	157	126	98	
11	ZMMA	0,062	211	119	222	149	91	

5 A una carga equivalente molar en el compuesto, tanto ZDMA como ZMMA proporcionan un par de torsión delta (indicativo de una alta densidad de reticulación) y un módulo significativamente superiores en comparación con el control de estearato de zinc (ejemplo 1). La deformación por compresión es inferior cuando se emplea ZDMA. Además, el adyuvante mono-básico (ZMMA) proporciona mejoras significativas en la seguridad frente a la vulcanización prematura. Se observa que cargas superiores a la equivalente de estearato de zinc no proporcionan los mismos beneficios.

10 EJEMPLOS 12 - 21: Ejemplos de la invención

15 Se prepararon las formas completamente saturadas de ZDMA y ZMMA usando ácido isobutírico. La tabla 3 proporciona la cinética de curado y los resultados de las pruebas físicas cuando se emplea ácido diisobutírico de zinc (ejemplos 14-17) y ácido monoisobutírico de zinc (ejemplos 18-21) como las especies de zinc en la formulación (tabla 1). El ejemplo 12 se usa como control (0,063 mmol de ZnO/100 g de caucho). La tabla 3 proporciona los resultados de la cinética de curado y las propiedades físicas de curado de los compuestos derivados usando estos materiales como fuente de zinc.

Tabla 3

Ejemplo	Sal de Zn	Carga (mmol / 100 g de caucho)	Par de torsión delta	Resistencia a la tracción			Módulo al 100%	Resistencia a la tracción	Deformación por compresión
				ts2	t90	t90			
12	ZnO	0,063	100	100	100	100	100	100	
13	ZnO	0,126	114	90	95	106	97	119	
14	ZDIB	0,008	75	65	56	81	97	109	
15	ZDIB	0,015	89	68	70	99	100	97	
16	ZDIB	0,031	145	83	118	122	100	93	
17	ZDIB	0,063	169	81	160	152	85	97	
18	ZMIB	0,008	76	77	64	76	86	111	
19	ZMIB	0,015	105	102	93	112	105	103	
20	ZMIB	0,031	119	107	138	139	102	93	
21	ZMIB	0,063	148	120	136	153	96	98	

20 A pesar de estar completamente saturados, tanto ZDIB como ZMIB proporcionan mejoras similares con respecto a la formulación control como ZDMA y ZMMA. No se esperaba que a una carga equivalente molar en el compuesto, tanto ZDIB como ZMIB proporcionararan un par de torsión delta (indicativo de una densidad de reticulación superior) y un módulo significativamente superiores en comparación con el control y el ZDMA y ZMMA. La deformación por compresión es inferior cuando se emplean estas sales de zinc saturadas, ZDIB y ZMIB. Los valores del módulo y la resistencia a la tracción de los vulcanizados preparados usando las sales de zinc saturadas son superiores a los análogos insaturados.

25 EJEMPLOS 22 - 31: Ejemplos comparativos

30 Se compararon dos sales de zinc alternativas. El 2-etilhexanoato de zinc (ZEH) (ejemplos 24-27) es un compuesto completamente saturado, mientras que el undecilanoato de zinc (ZU) es insaturado (ejemplos 28-31). El ejemplo 22 se

usa como control (0,063 mmol de ZnO/100 g de caucho). La tabla 4 proporciona los resultados de cinética de curado y propiedades físicas de curado de los compuestos derivados usando los materiales anteriores como fuentes de zinc.

Tabla 4

Ejemplo	Sal de Zn	Carga (mmol / 100 g de caucho)	Par de torsión delta	Par de torsión		Módulo al 100%	Resistencia a la tracción	Deformación por compresión
				ts2	t90			
22	ZnO	0,063	100	100	100	100	100	100
23	ZnO	0,126	163	97	103	94	97	98
24	ZEH	0,008	51	58	51	44	68	110
25	ZEH	0,015	64	56	54	57	81	104
26	ZEH	0,031	104	81	97	60	73	105
27	ZEH	0,063	77	116	104	75	103	106
28	ZU	0,008	66	75	68	56	87	119
29	ZU	0,015	84	79	89	75	98	123
30	ZU	0,031	87	98	145	73	92	114
31	ZU	0,063	79	96	163	81	70	137

5

Las sales de zinc de los ácidos orgánicos más grandes no proporcionan el mismo nivel de mejora como las sales de zinc del ácido diisobutírico. La adición de ZEH o ZU da como resultado valores de par de torsión delta generalmente inferiores y módulo y resistencia a la tracción disminuidos. Estas sales de zinc difieren de las sometidas a prueba en los ejemplos 1-21 en virtud de tener, grupos orgánicos más grandes de impedimento estérico.

10

EJEMPLOS 32 - 41: Ejemplos comparativos

De nuevo, se evaluaron dos sales de zinc alternativas. El dibenzoato de zinc (ZDB) (ejemplos 34-37) contiene una estructura orgánica aromática, insaturada. El hexanoato de zinc (ZDH) (ejemplos 38-41) es una forma saturada con menos impedimento estérico en comparación con el 2-etilhexanoato de zinc (ZEH). La tabla 5 compara la cinética de curado y las propiedades físicas de curado de los compuestos derivados usando estos materiales como fuente de zinc.

15

Tabla 5

Ejemplo	Sal de Zn	Carga (mmol / 100 g de caucho)	Par de torsión Delta	Par de torsión		Módulo al 100%	Resistencia a la tracción	Deformación por compresión
				ts2	t90			
32	ZnO	0,063	100	100	100	100	100	100
33	ZnO	0,126	104	116	121	100	93	75
34	ZDB	0,008	76	62	57	56	56	100
35	ZDB	0,015	79	62	67	72	73	100
36	ZDB	0,031	70	64	74	81	73	50
37	ZDB	0,063	80	73	88	71	61	88
38	ZDH	0,008	68	68	60	54	72	88
39	ZDH	0,015	90	68	73	79	89	100
40	ZDH	0,031	108	85	127	92	90	25
41	ZDH	0,063	120	98	353	76	78	25

20

El ZDB no proporciona ninguna ventaja frente al compuesto control (ejemplo 32) en cuanto a la eficiencia de curado o las propiedades de tracción. La deformación por compresión se mejora ligeramente. A cargas molares equivalentes, el ZDH proporciona una mejora con respecto a ZnO en ambos pares de torsión delta (densidad de reticulación). La deformación por compresión también se reduce significativamente. Las propiedades de tracción de los compuestos de ZDH se acercan a los valores de control a una carga molar igual de zinc.

25

Aunque la invención se ha descrito y mostrado a modo de ejemplo en detalle, diversas realizaciones alternativas y mejoras resultarán evidentes para los expertos en la técnica sin apartarse del espíritu y alcance de la invención.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Composición que comprende caucho natural y/o sintético, azufre elemental o un donador de azufre, y un sistema de activación que comprende al menos una sal metálica de un ácido orgánico saturado, que contiene 3-6 átomos de carbono.
2. Composición según la reivindicación 1, en la que dicho metal es zinc.
- 10 3. Composición según las reivindicaciones 1 ó 2, en la que el ácido orgánico saturado contiene 4 átomos de carbono.
4. Composición según las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicho metal es zinc y dicho ácido orgánico saturado es ácido isobutírico.
- 15 5. Composición según las reivindicaciones 1 a 4, en la que la sal metálica está presente en el intervalo de 0,5 a 40 partes por 100 partes en peso de caucho.
6. Composición según las reivindicaciones 1 a 5, en la que el azufre está presente en el intervalo de 1,0 a 4,0 partes por 100 partes en peso de caucho.
- 20 7. Método que comprende curar una composición según las reivindicaciones 1 a 6 mediante calentamiento.
8. Composición curada preparada mediante el método según la reivindicación 7.
- 25 9. Artículo que comprende la composición curada según la reivindicación 8.
10. Artículo según la reivindicación 9 en forma de una llanta, componente de llanta, producto de caucho diseñado por ingeniería, correa, manguera, empaquetadura de caucho, aro, suelas de zapato, soporte de motor, soporte de aislamiento de vibración, o rodillo de caucho y artículos de caucho para otras aplicaciones de automóviles o industriales.
- 30 11. Artículo según las reivindicaciones 9 ó 10, en forma de un producto de caucho diseñado por ingeniería.
12. Artículo según las reivindicaciones 9 a 11, adaptado para su uso en una aplicación de automóviles o industrial.