

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 428 840**

51 Int. Cl.:

C08L 21/00 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/3415 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)
C08K 13/02 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08K 5/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.08.2009 E 09808246 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.08.2013 EP 2316879**

54 Título: **Composición de caucho**

30 Prioridad:

19.08.2008 JP 2008210861
30.06.2009 JP 2009156093

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
11.11.2013

73 Titular/es:

BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP

72 Inventor/es:

SATOU, YOSHITAKA

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 428 840 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

Campo técnico

5 Esta invención se refiere a una composición de caucho que contiene un acelerador de vulcanización basado en sulfenamida, y más particularmente a una composición de caucho que se puede usar preferentemente en un caucho base o un caucho de cinta de una porción de banda de rodadura de un neumático para automóvil, camión, autobús, motocicleta o similares.

Técnica relacionada

10 En artículos de caucho tales como neumáticos para automóviles, cintas transportadoras, mangueras y similares, se desea tener varias altas propiedades además de la resistencia hasta ahora. Particularmente, en el caso de usar un caucho base o caucho de cinta de neumático, se usa un método de añadir un derivado de bismaleimida a una composición de caucho con el propósito de alcanzar una alta elasticidad y una baja acumulación de calor para impartir una alta estabilidad de la dirección.

15 Por ejemplo, el documento 1 de patente describe una composición de caucho preparada con un derivado particular de bismaleimida para resolver varios problemas inherentes al derivado de bismaleimida convencional. De este modo, es posible dar una alta elasticidad y baja acumulación de calor a la composición de caucho.

20 Por otra parte, se usan frecuentemente materiales compuestos formados cubriendo un refuerzo metálico tal como cables de acero o similares con una composición de caucho para reforzar el caucho para mejorar la resistencia y durabilidad. Si se desea adherir el metal al caucho, se conoce un método para efectuar simultáneamente la unión entre caucho y metal, es decir, un método de adhesión de vulcanización directa. En este caso, es útil usar un acelerador de vulcanización basado en sulfenamida que da una efectividad retrasada a la reacción de vulcanización para efectuar simultáneamente la vulcanización del caucho y la unión entre caucho y metal. Por ejemplo, entre los aceleradores de vulcanización basados en sulfenamida comercialmente disponibles, la N,N'-diciclohexil-2-benzotiazolil-sulfenamida (de aquí en adelante abreviada como "DCBS") se conoce actualmente como el acelerador de vulcanización que da más efectividad retrasada a la reacción de vulcanización. Cuando se requiere adicionalmente efectividad retrasada, se usa el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida junto con un retardante tal como N-(ciclohexil)ftalimida (abreviado de aquí en adelante como "CTP").

Documento de la técnica anterior

Documento de patente

30 Documento 1 de patente JP-A-2004-51796

Sumario de la invención

Problemas a resolver por la invención

35 Sin embargo, todavía hay espacio para la mejora. Por ejemplo, cuando se mezcla el derivado de bismaleimida como se menciona anteriormente junto con el acelerador de vulcanización convencional, hay una tendencia a que no se pueda alcanzar una buena operación de molienda porque la viscosidad Mooney es excesivamente elevada y por consiguiente se considera que es difícil asegurar simultáneamente un favorable tiempo de prevulcanización de Mooney. Además, cuando se usa el acelerador de vulcanización convencional junto con el retardador como se menciona anteriormente, afecta gravemente a las propiedades físicas del caucho vulcanizado dependiendo de la cantidad del retardante mezclado, y da como resultado problemas que provocan el deterioro del aspecto en el caucho vulcanizado y la eflorescencia influyendo gravemente en la adhesividad.

40 Es por lo tanto, un objetivo de la invención proporcionar una composición de caucho que tiene una buena trabajabilidad previniendo el deterioro de las propiedades del caucho y siendo capaz de reducir la quema del caucho tanto como sea posible usando un acelerador de vulcanización que tiene un efecto retardante igual o mayor que el de DCBS sin usar un retardante tal como CTP que posiblemente provoca el deterioro de las propiedades del caucho después de la vulcanización y problemas tales como eflorescencia y similares y capaz de realizar una mayor elasticidad y excelente baja acumulación de calor.

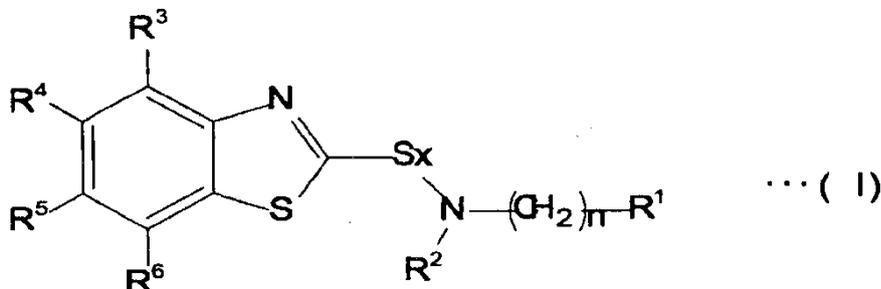
Medios para resolver los problemas

50 El inventor ha encontrado una composición de caucho que previene el deterioro de propiedades del caucho y es capaz de dar una buena trabajabilidad, una alta elasticidad y una baja acumulación de calor adoptando un acelerador de vulcanización basado en sulfenamida especificado para resolver los problemas anteriores, y como resultado se ha conseguido la invención.

Es decir, la composición de caucho de la invención está caracterizada por comprender un componente de caucho,

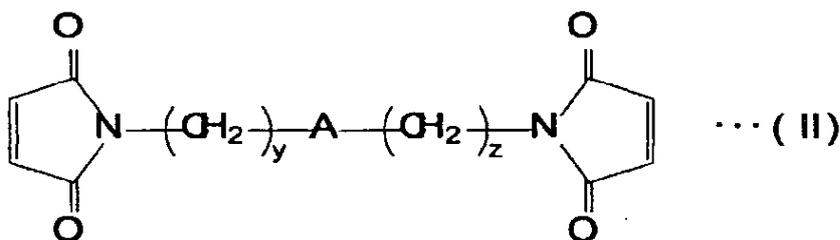
un acelerador de vulcanización basado en sulfenamida representado por una fórmula (I), un derivado de bismaleimida representado por una fórmula (II) y azufre

[Substancia química 1]



- 5 (En la fórmula (I), R¹ es un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-12, R² es un grupo alquilo lineal que tiene un número de carbonos de 1-10 o un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-10, R³-R⁶ son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 1-4 o un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 3-4 y pueden ser iguales o diferentes, y n es 0 o 1, y x es 1 o 2).

[Substancia química 2]



- 10 (En la fórmula (II), A es un resto aromático bivalente que tiene un número de carbonos de 6-30 e y e z son independientemente un número entero de 0-3).

Es deseable que el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida esté incluido en una cantidad de 0,1-10 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho, y también es deseable que el derivado de bismaleimida esté incluido en una cantidad de 0,1-30 partes en masa.

- 15 Adicionalmente, es deseable que el azufre esté incluido en una cantidad de 0,3-10 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

- En la fórmula (I), R¹ y R² es preferible que sean un grupo alquilo ramificado que tiene una ramificación en un sitio α. Además, es preferible que R¹ sea un grupo terc-butilo y n es 0. Adicionalmente, es preferible que R¹ sea un grupo terc-butilo, R² sea un grupo alquilo lineal que tiene un número de carbonos de 1-6 o un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-6 y cada uno de R³-R⁶ es un átomo de hidrógeno. Además, es preferible que R¹ sea un grupo terc-butilo, R² sea un grupo alquilo lineal que tiene un número de carbonos de 1-6 o un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-6, cada uno de R³-R⁶ sea un átomo de hidrógeno y n sea 0. Además, es preferible que R¹ sea un grupo terc-butilo, R² sea un grupo metilo, grupo etilo o grupo n-propilo, cada uno de R³-R⁶ sea un átomo de hidrógeno y n sea 0. Además, es preferible que R¹ sea un grupo terc-butilo, R² sea un grupo etilo, cada uno de R³-R⁶ sea un átomo de hidrógeno y n sea 0.
- 20
- 25

La composición de caucho es preferible que contenga adicionalmente un componente basado en cobalto hecho de cobalto elemental y/o un compuesto que contiene cobalto. El contenido del componente basado en cobalto es deseable que sea 0,03-3 partes en masa como una cantidad de cobalto por 100 partes en masa del componente de caucho. Además, el compuesto que contiene cobalto puede ser una sal de cobalto de un ácido orgánico.

- 30 Adicionalmente, el componente de caucho puede comprender por lo menos uno de caucho natural y caucho de poliisopreno, y no menos de 50% en masa de caucho natural puede estar incluido en 100% en masa del componente de caucho.

Efecto de la invención

Según la invención, se usa un acelerador de vulcanización que tiene un efecto retardante igual o mayor que el del DCBS, de modo que se suprime efectivamente la elevación de la viscosidad Mooney para facilitar la operación de molienda pero también se puede mantener un apropiado tiempo de prevulcanización de Mooney. Además, no se requiere el uso del retardante tal como CTP que posiblemente cause el deterioro de las propiedades del caucho después de la vulcanización y problemas tales como la eflorescencia y similares, de modo que no hay peligro de afectar gravemente al aspecto y adhesividad del caucho vulcanizado. Por lo tanto, se puede obtener una composición de caucho que previene efectivamente el deterioro de las propiedades del caucho para reducir la aparición de la quema del caucho tanto como sea posible manteniendo la buena trabajabilidad y teniendo una mayor elasticidad y una baja acumulación de calor.

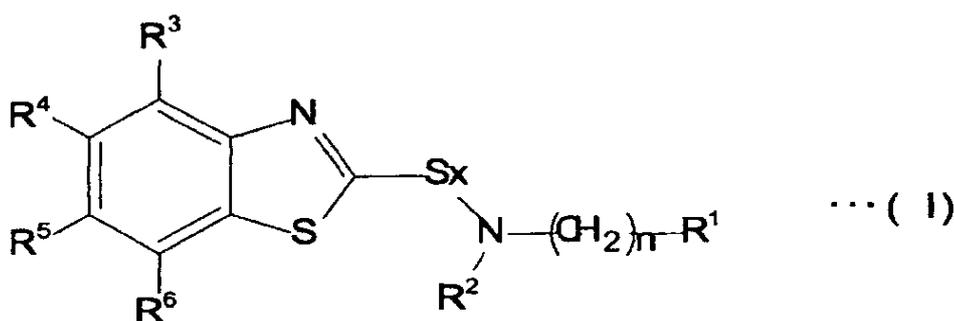
- 5
- 10 Por lo tanto, se puede obtener una excelente estabilidad de dirección adoptando la composición de caucho según la invención en un caucho base, caucho de cinta o similares de una porción de banda de rodadura en neumáticos para automóvil, camión, autobús, motocicleta y similares.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

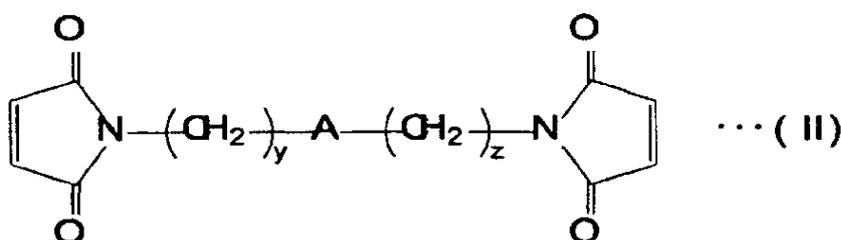
La invención se describirá concretamente a continuación.

- 15 La composición de caucho de la invención está caracterizada por comprender un componente de caucho, un acelerador de vulcanización basado en sulfenamida representado por la fórmula (I), un derivado de bismaleimida representado por la fórmula (II) y azufre.

[Substancia química 3]



[Substancia química 4]

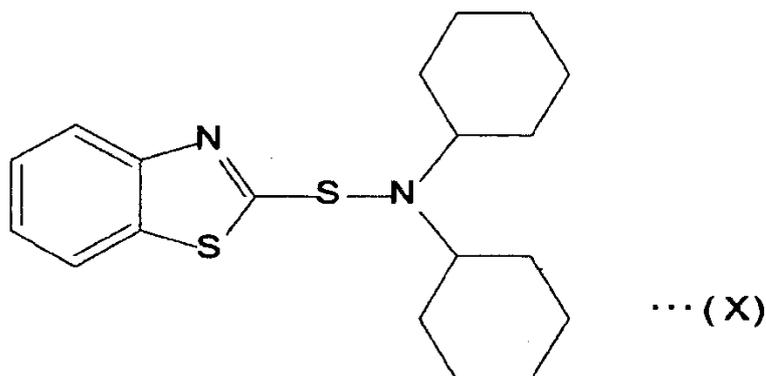


- 20 El componente de caucho usado en la invención no está particularmente limitado con tal de que se use en artículos de caucho, tales como neumáticos, cintas industriales etc. El componente de caucho que tiene un doble enlace en su cadena principal es reticulable con azufre y funciona efectivamente el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida representado por la fórmula (I). Por ejemplo, se usa caucho natural o cauchos sintéticos. Como caucho sintético se menciona concretamente caucho de poliisopreno, copolímero de estireno-butadieno, caucho de polibutadieno, terpolímero de etileno-propileno-dieno, caucho de cloropreno, caucho de butilo halogenado, caucho de acrilonitrilo-butadieno y similares.
- 25

- El componente de caucho es preferible que comprenda por lo menos uno de caucho natural y caucho de poliisopreno en vista de la adhesividad a un miembro de refuerzo metálico tal como cable de acero o similares. Adicionalmente, es deseable que contenga no menos de 50% en masa de caucho natural en 100% en masa del componente de caucho desde el punto de vista de la durabilidad del caucho de cinta industrial. El límite superior no está particularmente limitado, y puede ser 100% en masa. Además, el resto es caucho sintético, que es deseable que contenga por lo menos uno de los anteriormente mencionados cauchos sintéticos.
- 30

5 El acelerador de vulcanización basado en sulfenamida de la fórmula (I) usado en la invención tiene un efecto retardante igual al del acelerador de vulcanización basado en sulfenamida convencional representado por la siguiente fórmula (X) que es DCBS, y suprime efectivamente la elevación de la viscosidad Mooney y puede asegurar un tiempo de prevulcanización de Mooney favorable. Además, es excelente en la durabilidad de la adhesión durante la adhesión de vulcanización directa al miembro de refuerzo metálico tal como cables de acero o similares y se puede usar favorablemente en una composición de caucho para revestir un producto de caucho grueso o similares.

[Substancia química 5]



10 En la invención, R^1 en el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida representado por la fórmula (I) es un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-12. Cuando R^1 es un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-12, el rendimiento de aceleración de la vulcanización del acelerador de vulcanización basado en sulfenamida es bueno pero también se puede mejorar el rendimiento de adhesión.

15 Como R^1 se mencionan concretamente grupo isopropilo, grupo isobutilo, grupo triisobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo isoamilo (grupo isopentilo), grupo neopentilo, grupo terc-amilo (grupo terc-pentilo), grupo isohexilo, grupo terc-hexilo, grupo isoheptilo, grupo terc-heptilo, grupo isooctilo, grupo terc-octilo, grupo isononilo, grupo terc-nonilo, grupo isodecilo, grupo terc-decilo, grupo isoundecilo, grupo terc-undecilo, grupo isododecilo, grupo terc-dodecilo, etc. Entre ellos, es preferible un grupo alquilo ramificado que tiene una ramificación en el sitio α , es decir, grupo terc-alquilo que tiene un número de carbonos de 3-12 en vista del efecto para proporcionar un tiempo de prevulcanización de Mooney apropiado o similares, y particularmente son preferibles grupo terc-butilo, grupo terc-amilo (grupo terc-pentilo), grupo terc-dodecilo y grupo triisobutilo, y el grupo terc-butilo es el más preferible desde un punto de vista del efecto de desarrollar equilibradamente la mejora de adhesividad y la velocidad de vulcanización igual a la de la DCBS.

25 En el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida de la fórmula (I), n es 0 o 1, y es preferible que sea 0 en vista de los efectos tales como facilidad de síntesis, coste del material de partida y similares. Además, x en la fórmula (I) es un número entero de 1 o 2. Si x es 3 o más, la reactividad es demasiado alta, y por consiguiente la estabilidad del acelerador de vulcanización basado en sulfenamida disminuye y hay peligro de deterioro de la trabajabilidad.

30 Esto se supone que es debido al hecho de que la presencia de un grupo voluminoso en la vecindad de $-N-$ adyacente a R^1 tiende a proporcionar un buen tiempo de prevulcanización de Mooney. Por lo tanto, se considera que el compuesto de la fórmula (I) en el que R^1 es un grupo terc-butilo y n es 0 se vuelve más voluminoso en la vecindad de $-N-$ comparado con DCBS en la que R^1 es grupo ciclohexilo y n es 0, y puede dar un tiempo de prevulcanización de Mooney más favorable. Adicionalmente, la voluminosidad del sustituyente localizado en la vecindad de $-N-$ se controla apropiadamente junto con R^2 como se mencionó posteriormente, por lo que la velocidad de vulcanización preferible y la buena adhesividad se pueden desarrollar equilibradamente considerando la acumulación a un cuerpo humano.

35 En la invención, R^2 en el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida de la fórmula (I) es un grupo alquilo lineal que tiene un número de carbonos de 1-10 o un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbono de 3-10. Cuando R^2 es un grupo alquilo lineal que tiene un número de carbonos de 1-10 o un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-10, el rendimiento de la aceleración de la vulcanización del acelerador de vulcanización basado en sulfenamida es bueno pero también se puede mejorar el rendimiento de adhesión.

40 Como R^2 se mencionan concretamente grupo metilo, grupo etilo, grupo n -propilo, grupo isopropilo, grupo n -butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo (grupo 1-metilpropilo), grupo ter-butilo, grupo n -amilo, (grupo n -pentilo), grupo sec-amilo (grupo 1-metilbutilo), grupo isoamilo (grupo isopentilo), grupo neopentilo, grupo terc-amilo (grupo terc-pentilo), grupo 1-metilpentilo, grupo n -hexilo, grupo isohexilo, grupo n -heptilo, grupo isoheptilo, grupo n -octilo, grupo iso-

octilo, grupo nonilo, grupo isononilo, grupo decilo, grupo undecilo, grupo dodecilo etc. Entre ellos, cuando R^2 es el grupo alquilo lineal, es preferible el número de carbonos de 1-4, es más preferible el número de carbonos de 1-3, y es el más preferible el número de carbonos de 1-2 desde un punto de vista de los efectos tales como facilidad de síntesis, coste de material de partida y similares y la consideración de la acumulación en el cuerpo humano. Por otra parte, cuando R^2 es el grupo alquilo ramificado, desde un punto de vista de desarrollar equilibradamente la velocidad de vulcanización favorable y la buena adhesividad y desde un punto de vista de mantener una propiedad de concentración apropiada, es preferible un grupo alquilo ramificado que tiene una ramificación en un sitio α , es decir, un grupo alquilo ramificado en un átomo de carbono de un sitio α unido a un átomo de nitrógeno y que tiene un número de carbonos de 3-10, más preferentemente 3-6, que incluye concretamente grupo isopropilo, grupo sec-butilo, grupo 1-metilpentilo y similares. Seleccionando apropiadamente el R^1 y R^2 se puede controlar efectivamente la voluminosidad del sustituyente localizado en la vecindad de $-N-$ para desarrollar equilibradamente la velocidad de vulcanización favorable y la buena adhesividad considerando la acumulación en el cuerpo humano.

Si R^2 de la fórmula (I) es H como en el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida convencional, hay peligro de que la velocidad de vulcanización sea demasiado rápida pero también hay una tendencia a que no se obtenga la buena adhesividad. Además, cuando R^2 es un grupo voluminoso tal como un grupo ciclohexilo o un grupo de cadena larga que está fuera del intervalo anterior como en el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida convencional, la velocidad de vulcanización en cambio tiende a ser demasiado lenta.

Particularmente, cuando R^1 es un grupo terc-butilo y n es 0, como grupo alquilo ramificado óptimo entre los R^2 s que tienen el anterior número de carbonos se mencionan más concretamente grupo isopropilo y grupo sec-butilo desde un punto de vista de desarrollar equilibradamente el efecto de mantener la mejora de adhesividad y la velocidad de vulcanización igual a la de la DCBS.

Además, cuando R^1 es un grupo terc-butilo y n es 0, como R^2 que tiene el anterior número de carbonos es particularmente preferible el grupo alquilo lineal al grupo alquilo ramificado. Como grupo alquilo lineal óptimo se mencionan grupo metilo y grupo etilo desde un punto de vista de desarrollar equilibradamente la mejora de adhesividad y mantener la velocidad de vulcanización igual a la de la DCBS y desde un punto de vista de considerar la acumulación en un cuerpo humano. Si ambos R^1 y R^2 son grupos alquilo ramificado, la estabilidad después de la producción tiende a deteriorarse, mientras que si cada uno de R^1 y R^2 es un grupo terc-butilo, no se puede efectuar la síntesis.

Además, cuando R^1 en el acelerador de vulcanización de sulfenamida de la fórmula (I) es un grupo funcional (por ejemplo, grupo n -octadecilo o similares) distinto del grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-12 o un grupo alquilo que tiene un número de carbonos de más de 12, o cuando R^2 es un grupo funcional (por ejemplo, grupo n -octadecilo o similares) distinto del grupo alquilo lineal o ramificado que tiene un número de carbonos de 1-10 o un grupo alquilo lineal o ramificado que tiene un número de carbonos de más de 10, o adicionalmente cuando n es no menos de 2, los efectos pretendidos en la invención no se pueden desarrollar suficientemente, y hay peligro de que el tiempo de prevulcanización de Mooney se vuelva más lento fuera del intervalo preferible y el tiempo de vulcanización se vuelva mayor más allá de lo necesario, por lo que la productividad y adhesividad se deterioran o se deteriora el rendimiento de vulcanización cuando se deterioran los rendimientos del caucho o acelerador.

En la fórmula (I), R^3 - R^6 son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 1-4 o un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 3-4 y pueden ser iguales o diferentes. Particularmente R^3 y R^5 van a ser preferentemente un grupo alquilo lineal o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 1-4 o un grupo alquilo ramificado o grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 3-4. Además, cuando cada uno de R^3 - R^6 es un grupo alquilo o grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 1-4, es preferible el número de carbonos de 1. Es preferible que todos los R^3 - R^6 sean H. Estos casos preferibles son deseables en un punto en el que la síntesis del compuesto es fácil y la velocidad de vulcanización no se vuelve lenta. Como ejemplo concreto de R^3 - R^6 en la fórmula (I) se mencionan grupo metilo, grupo etilo, grupo n -propilo, grupo isopropilo, grupo n -butilo, grupo isobutilo, grupo sec-butilo, grupo terc-butilo, grupo metoxi, grupo etoxi, grupo n -propoxi, grupo isopropoxi, grupo n -butoxi, grupo isobutoxi, grupo sec-butoxi, grupo terc-butoxi, etc.

Además, el valor de log Pow (coeficiente de distribución de 1-octanol/agua) del acelerador de vulcanización basado en sulfenamida anterior es preferible que se vuelva más pequeño en vista a mantener una propiedad de concentración apropiada. Concretamente, a medida que el número de carbonos de R^1 y R^2 en la fórmula (I) se vuelve menor, el valor del log Pow tiende a ser menor. Por ejemplo, cuando R^1 en la fórmula (I) usada en la invención es grupo t -butilo y n es 0, es deseable que R^2 en la fórmula (I) sea un grupo alquilo lineal que tiene un número de carbonos de 1-4, más preferentemente de 1-3, lo más preferentemente 1-2 desde un punto de vista de que se desarrolle un buen rendimiento de adhesión manteniendo la velocidad de vulcanización igual a la de la DCBS siendo considerado el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida convencional y la acumulación en el cuerpo humano.

Además, el valor de log Pow (coeficiente de distribución en 1-octanol/agua) es generalmente un valor obtenido por uno de los métodos de medida simples para evaluar una propiedad de concentración de una sustancia química, lo

que significa un valor obtenido de una relación de concentraciones Pow de una sustancia química en dos fases cuando se añade la sustancia química a dos fases disolventes de 1-octanol y agua para dar un estado de equilibrio. El Pow se representa por la siguiente ecuación, y un valor del logaritmo de Pow es el valor log Pow.

$$\text{Pow} = \text{Co/Cw}$$

5 Co: concentración de la sustancia química en 1-octanol

Cw: concentración de la sustancia química en agua.

El valor de log Pow se puede determinar midiendo el Pow según la JIS Z7260-117 (2006) usando cromatografía de líquidos de alto rendimiento.

10 Como ejemplo típico del acelerador de vulcanización basado en sulfenamida usado en la invención se mencionan N-metil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BMBS), N-etil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BEBS), N-n-propil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isopropil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-butil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BBBS), N-isobutil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-sec-butil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-metil-N-isoamilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-etil-N-isoamilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-propil-N-isoamilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isopropil-N-isoamilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-butil-N-isoamilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isobutil-N-isoamilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-sec-butil-N-isoamilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-metil-N-terc-amilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-etil-N-terc-amilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-propil-N-terc-amilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isopropil-N-terc-amilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-butil-N-terc-amilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isobutil-N-terc-amilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-sec-butil-N-terc-amilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-metil-N-terc-heptilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-etil-N-terc-heptilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-propil-N-terc-heptilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isopropil-N-terc-heptilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-butil-N-terc-heptilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isobutil-N-terc-heptilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-sec-butil-N-terc-heptilbenzotiazol-2-sulfenamida;

25 N-metil-N-t-butil-4-metilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-metil-N-t-butil-4,6-dimetoxibenzotiazol-2-sulfenamida, N-etil-N-t-butil-4-metilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-etil-N-t-butil-4,6-dimetoxibenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-propil-N-t-butil-4-metilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-propil-N-t-butil-4,6-dimetoxibenzotiazol-2-sulfenamida, N-isopropil-N-t-butil-4-metilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isopropil-N-t-butil-4,6-dimetoxibenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-butil-N-t-butil-4-metilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-n-butil-N-t-butil-4,6-dimetoxibenzotiazol-2-sulfenamida, N-isobutil-N-t-butil-4-metilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isobutil-N-t-butil-4,6-dimetoxibenzotiazol-2-sulfenamida, N-sec-butil-N-t-butil-4-metilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-secbutil-N-t-butil-4,6-dimetoxibenzotiazol-2-sulfenamida, etc. Se pueden usar solos o en una combinación de dos o más.

30 Entre ellos, son preferibles N-metil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BMBS), N-etil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BEBS), N-n-propil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isopropil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida, N-isobutil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida y N-sec-butil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida en vista de la mejora de la adhesividad, y N-metil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BMBS), N-etil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BEBS), N-isopropil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida y N-sec-butil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida son las más preferibles.

35 Particularmente, N-metil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BMBS) y N-etil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BEBS) son óptimas en un sentido de que tienen un más largo tiempo de prevulcanización de Mooney y un excelente rendimiento de adhesión.

40 Estos aceleradores de vulcanización basados en sulfenamida se pueden usar en una combinación con un acelerador de vulcanización de propósito general tal como N-terc-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS), N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida (CBS), disulfuro de dibenzotiazolilo (MBTS) o similares.

45 El contenido del acelerador de vulcanización basado en sulfenamida es 0.1-10 partes en masa, preferentemente 0,3-5 partes en masa, más preferentemente 0,5-2,5 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho. Cuando el contenido del acelerador de vulcanización es menor de 0,1 partes en masa, hay un peligro de no se obtenga suficiente vulcanización, mientras que cuando excede de 10 partes en masa, la eflorescencia se vuelve un problema.

Como método para producir el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida se puede mencionar preferentemente el siguiente método.

50 Este es, se hace reaccionar N-cloroamina previamente preparada por la reacción de la correspondiente amina con hipoclorito de sodio con bis(benzotiazol-2-il)disulfuro en un disolvente apropiado en presencia de una amina y una base. Cuando se usa la amina como base, se efectúa la neutralización para volver a una amina libre, y a continuación la mezcla de reacción resultante se somete a un post-tratamiento apropiado tal como filtración, lavado con agua, concentración, recristalización o similares según la naturaleza de la mezcla de reacción para obtener una sulfenamida objetivo.

55 Como la base usada en este método se mencionan la amina de partida usada en exceso, una amina terciaria tal

como trietilamina o similares, un hidróxido alcalino, un carbonato alcalino, un bicarbonato alcalino, un alcóxido de sodio, etc. Particularmente, es deseable usar un método en el que la reacción se efectúa usando la amina de partida en exceso como base o usando trietilamina como amina terciaria y el hidrocloreto resultante se neutraliza con hidróxido de sodio y la amina se recicla del filtrado después de la recuperación de la sustancia objetivo.

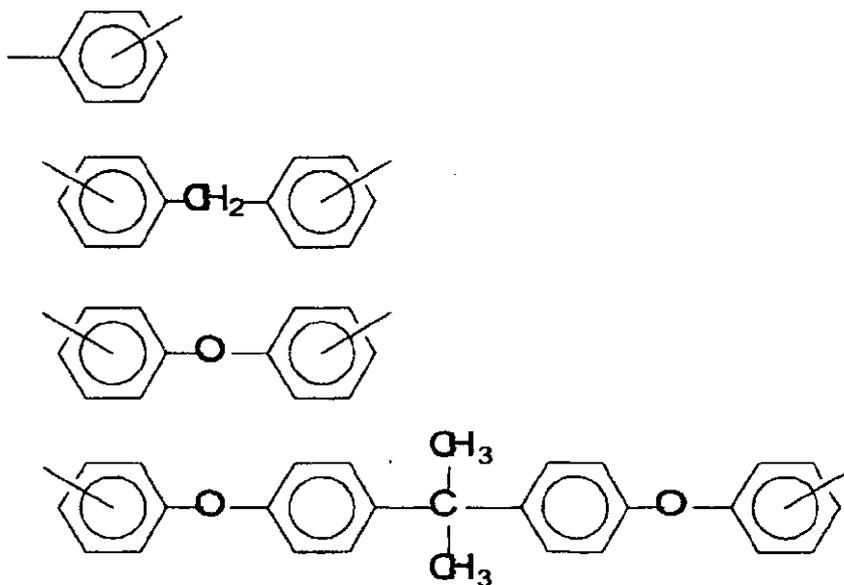
5 Como disolvente usado en este método es deseable un alcohol, y es deseable particularmente metanol.

Como N-etil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (BEBS), por ejemplo, se añade una disolución acuosa de hipoclorito de sodio gota a gota a N-t-butiletilamina por debajo de 0°C y se agita durante 2 horas para dispensar una capa de aceite. A continuación, bis(benzotiazol-2-il)disulfuro, N-t-butiletilamina y la capa de aceite anterior se suspenden en metanol y se agitan a reflujo durante 2 horas. Después del enfriamiento, la mezcla se neutraliza con hidróxido de sodio, se filtra, se lava con agua, se concentra a presión reducida y a continuación se recristaliza, por lo que se puede obtener la BEBS objetivo (sólido blanco).

El derivado de bismaleimida de la fórmula (II) usado en la invención puede incrementar más la elasticidad de la composición de caucho resultante haciendo reaccionar el derivado de bismaleimida mismo con calentamiento o formando una estructura reticular por medio del doble enlace de un polímero para incrementar el peso molecular del polímero en total.

En la fórmula (II), A es un resto aromático bivalente que tiene un número de carbonos de 6-30. Como A se pueden mencionar concretamente grupos representados por las siguientes fórmulas, etc.

[Sustancia química 6]



Además, se puede introducir uno o más sustituyentes tales como grupo alquilo inferior que tiene un número de carbonos de alrededor de 1-5 y similares en cada anillo aromático en el anterior resto aromático bivalente.

En la fórmula y y z son independientemente un número entero de 0-3.

Como ejemplo concreto del derivado de bismaleimida representado por la fórmula (II) se mencionan N,N'-1,2-fenilenobismaleimida, N,N'-1,3-fenilenobismaleimida, N,N'-1,4-fenilenobismaleimida, N,N'-(4,4'-difenilmetanobismaleimida, N,N'-(4,4'-difenileter)bismaleimida, 2,2-bis[4-(4-maleimidofenoxi)fenil]propano, bis(3-etil-5-metil-4-maleimidofenil)metano, etc. Estos derivados de maleimida se pueden usar solos o en combinación de dos o más. Entre ellos, es particularmente preferido N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida.

El contenido del derivado de bismaleimida es 0,1-30 partes en masa, preferentemente 0,1-10 partes en masa, más preferentemente 0,5-5 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho. Cuando el contenido del derivado de bismaleimida es menor de 0,1 partes en masa, hay un peligro de que el efecto por la mezcla del derivado de bismaleimida no se desarrolle suficientemente, mientras que cuando excede de 30 partes en masa, hay una posibilidad de que se deterioren las propiedades del caucho tales como las propiedades de fractura y similares.

El azufre usado en la invención sirve como agente vulcanizante, y su contenido es 0,3-10 partes en masa, preferentemente 1,0-7,0 partes en masa, más preferentemente 3,0-7,0 partes en masa por 100 partes en masa del

componente de caucho. Cuando el contenido de azufre es menor de 0,3 partes en masa, hay peligro de que no se obtenga suficiente vulcanización, mientras que cuando excede de 10 partes en masa, hay peligro de que se deteriore el rendimiento de envejecimiento del caucho.

5 Adicionalmente, la composición de caucho es preferible que contenga adicionalmente un componente basado en cobalto hecho de cobalto elemental y/o un compuesto que contiene cobalto en vista de la mejora del rendimiento de adhesión inicial. Como componente basado en cobalto se menciona cobalto elemental pero también una sal de cobalto de un ácido orgánico como compuesto que contiene cobalto, por lo menos uno de cloruro de cobalto, sulfato de cobalto, nitrato de cobalto, fosfato de cobalto, cromato de cobalto como sal de cobalto de un ácido inorgánico. Particularmente, es deseable la sal de cobalto del ácido orgánico en vista de la mejora adicional del rendimiento de adhesión inicial. El cobalto elemental y los compuestos que contienen cobalto se pueden usar solos o en combinación de dos o más.

10 Como sal de cobalto de ácido orgánico se puede mencionar concretamente, por ejemplo, por lo menos uno de nafenato de cobalto, estearato de cobalto, neodecanoato de cobalto, rosinato de cobalto, versatato de cobalto, talloato de cobalto, etc. Además, la sal de cobalto del ácido orgánico puede ser una sal compuesta formada reemplazando una parte del ácido orgánico con ácido bórico, y puede incluir el producto comercialmente disponible "Manobond", fabricado por OMG o similares concretamente.

15 El contenido (en total) del componente basado en cobalto es preferentemente 0,03-3 partes en masa, más particularmente 0,03-1 partes en masa como cantidad de cobalto por 100 partes en masa del componente de caucho.

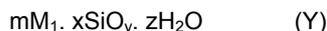
20 Cuando el contenido de cobalto es menor de 0,03 partes en masa, no se puede desarrollar adicionalmente la adhesividad, mientras que cuando excede de 3 partes en masa, se deterioran en gran medida las propiedades de envejecimiento.

25 En la composición de caucho según la invención, se pueden usar aditivos usualmente usados en artículos de caucho tales como neumáticos, cinta transportadora y similares dentro de un intervalo que no entorpezca los efectos de la invención además del anteriormente mencionado componente de caucho, acelerador de vulcanización, derivado de bismaleimida, azufre y componente basado en cobalto.

Por ejemplo, cuando se usa una carga de refuerzo, se pueden mejorar más la resistencia a la fracción, resistencia al desgaste y similares. Concretamente, se mencionan negro de carbono o materiales de carga inorgánica blanca.

30 Como negro de carbono se menciona negro de canal, negro de horno, negro de acetileno, negro térmico y similares dependiendo de los métodos de producción, todos los cuales pueden ser usados. Por ejemplo, se pueden mencionar SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF, SAF, etc. Sin embargo, es preferible negro de carbono que tiene una adsorción de yodo (IA) de no menos de 60 mg/g y absorción de ftalato de dibutilo (DBP) de no menos de 80 ml/100 g.

35 Por otra parte, como carga inorgánica blanca son preferibles sílice y sustancias representadas por la siguiente fórmula general (Y):



40 (en la fórmula (Y), M_1 es por lo menos uno seleccionado de un metal seleccionado del grupo que consiste en aluminio, magnesio, titanio y calcio, y un óxido o un hidróxido de estos metales y sus hidratos, y m, x, y y z son un número entero de 1-5, un número entero de 0-10, un número entero de 2-5 y un número entero de 0-10, respectivamente). Adicionalmente, puede contener un metal tal como potasio, sodio, hierro, magnesio o similares, un elemento tal como flúor o similares, y un grupo NH_4 o similares.

45 Concretamente, se puede ejemplificar alúmina monohidrato ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$] tal como gibsitita, bayerita o similares, hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_2$], óxido de magnesio (MgO), talco ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), atapulgita ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [$Ca(OH)_2$], óxido de magnesio y aluminio ($MgO \cdot Al_2O_3$), arcilla ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), silicato de aluminio (Al_2SiO_5 , $Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 1H_2O$, etc.), silicato de magnesio (Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$, etc.), silicato de calcio (Ca_2SiO_4 , etc.), silicato de aluminio y calcio ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$, etc.), silicato de calcio y magnesio ($CaMgSiO_4$), varias zeolitas, feldespato, mica, montmorillonita etc. En la fórmula anterior, M_1 es preferentemente aluminio, y son particularmente preferibles alúminas y arcillas.

50 Las alúminas están representadas por la siguiente fórmula general (Z) entre los compuestos de la fórmula (Y) general anterior:



Las arcillas incluyen arcilla ($Al_2O_3 \cdot SiO_2$), caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), montmorillonita y similares.

Entre estas cargas inorgánicas blancas, son preferibles sílice e hidróxido de aluminio, y es particularmente preferible sílice. La sílice se puede seleccionar apropiadamente de unas convencional y comúnmente usadas para el refuerzo del caucho, por ejemplo, sílice de tipo húmedo (hidrato silícico), sílice de tipo seco (anhídrido silícico), varios silicatos y similares, y entre ellos es preferible sílice sintetizada por procedimientos de precipitación (sílice de tipo húmedo).

- 5 La carga de refuerzo se puede mezclar en una cantidad de 10-120 partes en masa, preferentemente 20-100 partes en masa por 100 partes en masa del componente de caucho.

Además, cuando la carga inorgánica blanca tal como sílice o similares se usa como la carga de refuerzo, se puede mezclar, si se desea, un agente de copulación. El agente de copulación no está particularmente limitado, y se puede usar seleccionando arbitrariamente de los distintos agentes de copulación convencionalmente conocidos, pero es particularmente preferido un agente de copulación basado en silano. Como ejemplo del agente de copulación basado en silano se mencionan tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(3-metildimetoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililetilo), disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), disulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), trisulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, viniltriethoxisilano, viniltrimetoxisilano, 3-aminopropiltriethoxisilano, 3-aminopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildimetoxisilano, γ -glicidoxipropiltrimetoxisilano, γ -glicidoxipropilmetildietoxisilano, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-N,N-dimetilcarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropilbenzotiazolilo, monosulfuro de 3-trimetoxisililpropilmetacroilo, etc.

Los anteriores agentes de copulación se pueden usar solos o en combinación de dos o más. La cantidad mezclada es 1-20% en masa, preferentemente 5-20% en masa por carga inorgánica blanca considerando el efecto de mezcla y razones económicas.

Como agente de mezcla distinto de los anteriores se menciona, por ejemplo, un agente de ablandamiento, un antioxidante y similares. Se pueden mezclar apropiadamente según las aplicaciones.

La composición de mezcla según la invención se puede producir, por ejemplo, moliendo los anteriores componentes en un mezclador Banbury, amasador o similares. Además, cuando se produce un neumático de automóvil, camión, autobús, motocicleta o similares usando la composición de caucho según la invención, se puede preparar un miembro de relleno del talón o un caucho de refuerzo lateral para un neumático run-flat, o se puede llevar a cabo estratificando estos miembros con el otro miembro sobre un tambor de construcción para preparar un neumático verde, colocando el neumático verde en un molde de neumático y a continuación vulcanizándolo aplicando una presión desde el interior. Además, se puede introducir en el interior del neumático nitrógeno o un gas inerte además de aire. Adicionalmente, la composición de caucho según la invención se puede usar preferentemente en artículos de caucho que tienen un mayor grosor tales como la banda de rodadura de neumático, manguera, transportador de cinta y similares, artículos de caucho por adhesión por vulcanización directa entre caucho y metal, etc. Particularmente, es óptimo en el caucho base, caucho de cinta o similares en la porción de banda de rodadura del neumático.

Ejemplos

La invención se describe concretamente con referencia a los siguientes ejemplos a continuación, pero la invención no está limitada a estos ejemplos.

Además, el valor de log Pow de cada uno de los aceleradores de vulcanización basados en sulfenamida se determina midiendo Pow según la JIS Z7260-117 (2006) con cromatografía de líquidos de alto rendimiento como se mencionó anteriormente.

Ejemplo 1 de producción: Síntesis de N-metil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (acelerador de vulcanización 1)

A 14,1 g de N-t-butilmetilamina (0,162 moles) se añaden 148 g de una disolución acuosa al 12% de hipoclorito de sodio gota a gota por debajo de 0°C, que se agitó durante 2 horas para retirar del mezclador una capa de aceite. La capa de aceite, 39,8 g (0,120 moles) de disulfuro de bis(benzotiazol-2-ilo) y 24,3 g (0,240 moles) de N-t-butilmetilamina, se suspende en 120 ml de metanol, que se agitan a reflujo durante 2 horas. Después de la refrigeración, la mezcla de reacción se neutraliza con 6,6 g (0,166 moles) de hidróxido de sodio, se filtra, se lava con agua, se concentra a presión reducida y después se recrystaliza para obtener 46,8 g (rendimiento: 82%) de un BMBS objetivo en forma de un sólido blanco (punto de fusión de 56-58°C, valor de log Pow de 4,5).

$^1\text{H-RMN}$ (400 MHz, CDCl_3) δ = 1,32 (9H, s, CH_3 (t-butilo)), 3,02 (3H, s, CH_3 (metilo)), 7,24 (1H, m), 7,38 (1H, m), 7,7 (1H, m), 7,79 (1H, m).

$^{13}\text{C-RMN}$ (100 MHz, CDCl_3) δ = 27,3, 41,9, 59,2, 120,9, 121,4, 123,3, 125,7, 135,0, 155,5, 180,8,

Análisis de masas (EI, 70 eV): m/z; 252 (M^+), 237 ($\text{M}^+ - \text{CH}_3$), 223 ($\text{M}^+ - \text{C}_2\text{H}_6$), 195 ($\text{M}^+ - \text{C}_4\text{H}_9$), 167 ($\text{M}^+ - \text{C}_5\text{H}_{12}\text{N}$), 86 ($\text{M}^+ - \text{C}_7\text{H}_4\text{NS}_2$).

Ejemplo 2 de producción: Síntesis de N-etil-N-t-butilbenzotiazole-2-sulfenamida (BEBS, acelerador de la vulcanización 2)

5 Se lleva a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usan 16,4 g (0,162 moles) de N-t-butiletilamina en lugar de N-t-butilmetilamina para obtener 41,9 g (rendimiento: 66%) de BEBS en forma de un sólido blanco de punto de fusión de 60-61°C, valor de log Pow de 4,9).

Los datos espectrales de los BEBS resultantes se muestran a continuación.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ=1,29 (t, 3H, J=7,1 Hz, CH₃ (metilo)), 1,34 (s, 9H, CH₃ (t-butilo)), 2,9-3,4 (br-d, CH₂), 7,23 (1H, m), 7,37 (1H, m), 7,75 (1H, m), 7,78 (1H, m).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ = 15,12, 28,06, 47,08, 60,41, 120,70, 121,26, 123,23, 125,64, 134,75, 154,93, 182,63.

10 Análisis de masas (EI, 70 eV): m/z; 251 (M⁺-CH₄), 167 (M⁺-C₆H₁₄N), 100 (M⁺-C₇H₅NS₂): IR (KBr, cm⁻¹): 3061, 2975, 2932, 2868, 1461, 1429, 1393, 1366, 1352, 1309, 1273, 1238, 1198, 1103, 1022, 1011, 936, 895, 756, 727.

Ejemplo 3 de producción: Síntesis de N-n-propil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (acelerador de vulcanización 3)

15 Se lleva a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usan 18,7 g (0,162 moles) de N-n-propil-t-butilamina en lugar de N-t-butilmetilamina para obtener N-n-propil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida en forma de un sólido blanco (punto de fusión de 50-52°C, valor de log Pow de 5,3).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 0,92 (t, J=7,3 Hz, 3H), 1,34 (s, 9H), 1,75 (br, 2H), 3,03 (brd, 2H), 7,24 (t, J=7,0 Hz, 1H), 7,38 (t, J=7,0 Hz, 1H), 7,77 (d, J=7,5 Hz, 1H), 7,79 (d, J=7,5 Hz, 1H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ = 11,7, 23,0, 28,1, 55,3, 60,4, 120,7, 121,3, 123,3, 125,7, 134,7, 154,8, 181,3.

Ejemplo 4 de Producción: Síntesis de N-i-propil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (acelerador de vulcanización 4)

20 Se lleva a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usan 18,7 g (0,162 moles) de N-i-propil-t-butilamina en lugar de N-t-butilmetilamina para obtener de N-i-propil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida en forma de un sólido blanco (punto de fusión de 68-70°C, valor de log Pow de 5,1).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 1,20-1,25 (dd, (1,22 ppm: J=6,4 Hz, 1,23 ppm: J=6,4 Hz) 6H), 1,37 (s, 9H), 3,78 (m, J=6,3 Hz, 1H), 7,23 (t, J=7,0 Hz, 1H), 7,38 (t, J=7,0 Hz, 1H), 7,77 (d, J=7,5 Hz, 1H), 7,79 (d, J=7,5 Hz, 1H).

25 ¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ = 22,3, 23,9, 29,1, 50,6, 61,4, 120,6, 121,2, 123,2, 125,6, 134,5, 154,5, 183,3

Ejemplo 5 de Producción: Síntesis de N-N-di-i-propilbenzotiazol-2-sulfenamida (acelerador de vulcanización 5)

Se lleva a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usan 16,4 g (0,162 moles) de N-di-i-propilamina en lugar de N-t-butilmetilamina para obtener N-N-di-i-propilbenzotiazol-2-sulfenamida como un blanco (punto de fusión de 57-59°C).

30 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 1,26 (d, J=6,5 Hz, 12H), 3,49 (dq, J=6,5 Hz, 2H), 7,24 (t, J=7,0 Hz, 1H), 7,37 (t, J=7,0 Hz, 1H), 7,75 (d, J=8,6 Hz, 1H), 7,79 (d, J=8,6 Hz, 1H).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ = 21,7, 22,5, 55,7, 120,8, 121,3, 123,4, 125,7, 134,7, 155,1, 182,2.

Análisis de masas (EI, 70 eV): m/z; 266 (M⁺), 251 (M⁺-15), 218 (M⁺-48), 209 (M⁺-57), 182 (M⁺-84), 167 (M⁺-99), 148 (M⁺-118), 100 (M⁺-166: base)

35 Ejemplo de Producción 6: Síntesis de N-n-butil-N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (acelerador de vulcanización 6)

Se lleva a cabo de la misma manera que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usan 20,9 g (0,162 moles) de N-t-butil-n-butilamina en lugar de N-t-butilmetilamina para obtener 42,4 g (rendimiento: 60%) de BBBS en forma de un sólido blanco (punto de fusión de 55 a 56°C, valor log Pow de 5,8).

40 ¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 0,89 (3H, t, J=7,32 Hz, CH₃ (n-Bu)), 1,2-1,4 (s+m, 11H, CH₃ (t-butilo) +CH₂ (n-butilo)), 1,70 (br, s, 2H, CH₂), 2,9-3,2 (br, d, 2H, N-CH₂), 7,23 (1H, m), 7,37 (1H, m), 7,75 (1H, m), 7,78 (1H, m).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ = 14,0, 20,4, 27,9, 31,8, 53,0, 60,3, 120,6, 121,1, 123,1, 125,5, 134,6, 154,8, 181,2

Análisis de masas (EI, 70 eV): m/z; 294 (M⁺), 279 (M⁺-CH₃), 237 (M⁺-C₄H₉), 167 (M⁺-C₈H₁₈N), 128 (M⁺-C₇H₄NS₂): IR (neat): 1707 cm⁻¹, 3302 cm⁻¹.

Ejemplos 1-6

45 Se prepara una composición de caucho sin vulcanizar moliendo y mezclando un componente de caucho, un

ES 2 428 840 T3

- 5 acelerador de vulcanización obtenido en el anterior ejemplo de producción, un derivado de bismaleimida, azufre y otros agentes de mezcla según la receta de mezcla mostrada en la tabla 1 en un mezclador Banbury de 2.200 ml, y a continuación se miden la viscosidad y el tiempo de prevulcanización de Mooney por el siguiente método y se efectúa el ensayo de viscoelasticidad dinámica y se evalúa por el siguiente método. Los resultados se muestran en la Tabla 1.
- Ejemplo comparativo 1
- Se prepara una composición de caucho de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usa el acelerador de vulcanización convencional (DCBS) y no se mezcla el derivado de bismaleimida, y se evalúa a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.
- 10 Ejemplo comparativo 2
- Se prepara una composición de caucho de la misma manera que en el Ejemplo 1 excepto que se usa el acelerador de vulcanización convencional (DCBS), y se evalúa a continuación. Los resultados se muestran en la Tabla 1.
- Ejemplos 7-10, Ejemplos comparativos 3-4
- 15 Se prepara una composición de caucho y se evalúa según una receta de mezcla mostrada en la Tabla 2 mezclando apropiadamente caucho natural y BR (caucho de butadieno) o SBR (caucho de estireno-butadieno) como componente de caucho. Los resultados se muestran en la Tabla 2.
- Ejemplos 11-14, Ejemplos comparativos 5-6
- 20 Se prepara una composición de caucho y se evalúa según una receta de mezcla mostrada en la Tabla 3 mezclando apropiadamente caucho natural y BR (caucho de butadieno) o SBR (caucho de estireno-butadieno) como componente de caucho y se mezcla adicionalmente un componente basado en cobalto. Los resultados se muestran en la Tabla 3.
- Método de evaluación de la viscosidad Mooney y tiempo de prevulcanización de Mooney. Se lleva a cabo según la JIS K6300-1:2001
- 25 Además, la evaluación se representa por un índice en base a que el valor del Ejemplo comparativo 1 es 100. Cuanto menor sea el valor del índice de la viscosidad Mooney, mejor es la trabajabilidad en la molienda, mientras que cuanto mayor sea el valor del tiempo de prevulcanización de Mooney, mejor será la trabajabilidad en la molienda.
- Método de evaluación en el ensayo para la viscoelasticidad dinámica
- 30 Con respecto a la composición de caucho resultante se miden E' (módulo de almacenamiento dinámico) y $\tan \delta$ (tangente de pérdida) a una frecuencia de 52 Hz, una temperatura de medida de 30°C y una deformación de 1% usando un espectrómetro (máquina de ensayo para medir la viscoelasticidad dinámica) fabricado por Toyo Seiki Co., Ltd., que están representadas por un índice en base a que cada valor de la composición de caucho del Ejemplo comparativo 1 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice E' mayor será el índice de elasticidad, y cuanto menor sea el valor del índice de $\tan \delta$, menor será la pérdida (menor la acumulación de calor).
- Método de evaluación de la resistencia a la tracción
- 35 Se prepara una muestra en forma de pesa para la JIS No.3 de la composición de caucho resultante, y a continuación se efectúa el ensayo de tracción a 25°C según la JIS K6251:2004 para medir la elongación en la rotura (E_b), resistencia a la tracción en la rotura (T_b) y resistencia a la tracción al 50% de elongación (M_{50}), que se representan por un índice en base a que cada valor de la composición de caucho del Ejemplo comparativo 1 es 100. Cuanto mayor sea el valor del índice, mejor será la resistencia a la fractura.
- 40 Adhesividad resistente al calor
- Tres cables de acero (0,5 mm de diámetro exterior x 300 mm de longitud) revestidos con latón (Cu: 63% en masa, Zn: 37% en masa) se alinean en paralelo con una separación de 10 mm y se revisten con cada una de las composiciones de caucho tanto en el lado de arriba como el de abajo, que se vulcanizan a 160°C durante 20 minutos para preparar una muestra.
- 45 Con respecto a la adhesividad resistente al calor de cada una de las muestras resultantes, la muestra se coloca en un horno de Geer a 100°C durante 15 días o 30 días según la ASTM-D-2229 y a continuación se saca de allí el cable de acero para observar visualmente el estado del caucho revestido, que se representa por 0-100% como una indicación de la adhesividad resistente al calor. Cuanto mayor sea el valor numérico, mejor será la adhesividad resistente al calor.

50

Tabla 1

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2
Caucho natural	100	100	100	100	100	100	100	100
Negro de carbono de grado HAF *1	50	50	50	50	50	50	50	50
Óxido de cinc	5	5	5	5	5	5	5	5
Antioxidante *2	1	1	1	1	1	1	1	1
Acelerador de vulcanización A *3							1	1
Azufre	5	5	5	5	5	5	5	5
Acelerador de vulcanización 1	1							
Acelerador de vulcanización 2		1						
Acelerador de vulcanización 3			1					
Acelerador de vulcanización 4				1				
Acelerador de vulcanización 5					1			
Acelerador de vulcanización 6						1		
Acelerador de vulcanización *9	2	2	2	2	2	2		2
Evaluación								
Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄)	98	99	100	100	99	100	100	102
Tiempo de prevulcanización de Mooney (ts)	107	112	110	109	108	106	100	105
Resultados de viscoelasticidad dinámica	Eb	105	106	105	104	103	100	103
	tan δ	99	97	98	99	100	100	99
La unidad del valor numérico en cada componente de la composición de caucho es en partes en masa								

ES 2 428 840 T3

Tabla 2

		Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo comparativo 3	Ejemplo comparativo 4
Caucho natural		100	100	90	90	90	90
Caucho de butadieno *7				10		10	10
Caucho de estireno-butadieno *8					10		
Negro de carbono de grado HAF *1		60	60	60	60	60	60
Óxido de cinc		8	8	8	8	8	8
Antioxidante *2		2	2	2	2	2	2
Acelerador de vulcanización A *3							
Acelerador de vulcanización B *4		0,2					
Acelerador de vulcanización C *5			0,2				
Azufre		5	5	5	5	5	5
Acelerador de vulcanización 1							
Acelerador de vulcanización 2		0,8	0,8	1	1		
Acelerador de vulcanización 3							
Acelerador de vulcanización 4							
Acelerador de vulcanización 5							
Acelerador de vulcanización 6							
Acelerador de vulcanización *9		2	2	2	2	2	2
Evaluación							
Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄)		100	98	99	98	100	99
Tiempo prevulcanización de Mooney (t _s)		105	107	112	115	105	107
Resultados del ensayo de tracción	Eb	100	100	101	102	101	102
	Tb	101	102	100	103	99	105
	M50	100	105	100	101	98	101
La unidad del valor numérico en cada componente de la composición de caucho es en partes en masa							

Tabla 3

		Ejemplo 11	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14	Ejemplo comparativo 5	Ejemplo comparativo 6
Caucho natural		100	100	90	90	90	90
Caucho de butadieno *7				10		10	
Caucho de estireno-butadieno *8					10		10
Negro de carbono de grado HAF *1		60	60	60	60	60	60
Óxido de cinc		8	8	8	8	8	8
Antioxidante *2		2	2	2	2	2	2
Acelerador de vulcanización A *3							
Acelerador de vulcanización B *4			0,2			1	
Azufre		5	5	5	5	5	5
Acelerador de vulcanización 1							
Acelerador de vulcanización 2		1	0,8	1	1		
Acelerador de vulcanización 3							
Acelerador de vulcanización 4							
Acelerador de vulcanización 5							
Acelerador de vulcanización 6							
Derivado de bismaleimida *9		2	2	2	2	2	2
Sal de ácido alifático de cobalto *6		1	1	1	1	1	1
Evaluación							
Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄)		100	101	100	100	99	99
Tiempo de prevulcanización de Mooney (t _s)		110	108	111	110	90	100
Resultados del ensayo de tracción	Eb	100	100	100	99	98	99
	Tb	101	102	97	96	99	98
	M50	100	101	99	99	100	99
(% de adhesividad resistente al calor)	Deterioro después de 15 días	90	85	85	90	60	70
	Deterioro después de 30 días	60	60	55	55	20	40
La unidad del valor numérico en cada componente de la composición de caucho es en partes en masa							

*1: nombre comercial: Seast 300, fabricado por Tokai Carbon Co., Ltd. Superficie específica de adsorción de nitrógeno 84 m²/g, absorción DBP 75 ml/100g.

*2: N-fenil-N'-1,3-dimetilbutil-p-fenilendiamina (Nocrac 6C, fabricado por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.)

*3: N,N'-diclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (Nocceler DZ, fabricado por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.)

*4: N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (Nocceler DZ, fabricado por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.)

*5: N-t-butilbenzotiazol-2-sulfenamida (Nocceler NS, fabricado por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL Co., Ltd.)

*6: nombre comercial: MANOBOND C22.5, fabricado por OMG Co., Ltd. Contenido de cobalto: 22,5% en masa

*7: BR07

5 *8: SBR nº 1778

*9: N,N'-(4,4'-difenilmetano)bismaleimida (BMI-S, fabricado por Mitsui Chemicals, Inc.)

10 Como se ve de los resultados de las Tablas 1-3, los Ejemplos 1-6 que comprenden los anteriormente especificados acelerador de vulcanización, derivado de bismaleimida y azufre desarrollan la alta elasticidad y baja acumulación de calor manteniendo la buena trabajabilidad comparado con el Ejemplo comparativo 1 que contiene el acelerador de vulcanización convencional (DCBS) y azufre pero no contiene derivado de bismaleimida.

15 Además, se ha entendido que aunque los Ejemplos 1-6 y el Ejemplo comparativo 2 contienen el mismo derivado de bismaleimida en la misma cantidad, respectivamente, los Ejemplos 1-6 muestran un tiempo de prevulcanización de Mooney más favorable suprimiendo efectivamente la elevación de la viscosidad Mooney comparado con el Ejemplo comparativo 2 que usa el acelerador de vulcanización convencional (DCBS). Además, se ha entendido que el efecto de incrementar la elasticidad y disminuir la acumulación de calor es sustancialmente igual o mayor que el del Ejemplo comparativo 2.

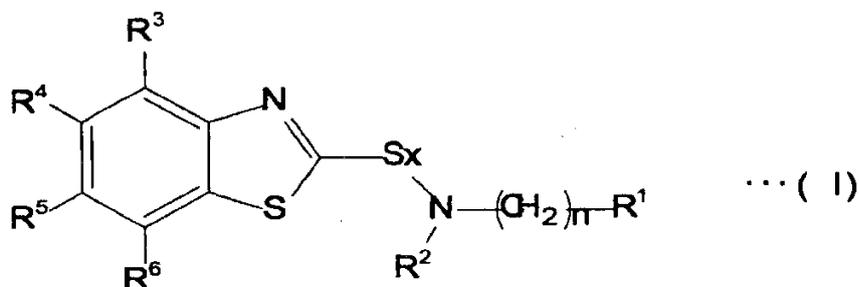
20 Además, como se ve de los resultados de las Tablas 2-3, los Ejemplos 7-14 efectivamente previenen el deterioro de la resistencia a la fractura. Particularmente, los Ejemplos 11-14 mezclados con el componente basado en cobalto son excelentes en la adhesividad resistente al calor manteniendo las buenas características anteriores comparado con los Ejemplos 7-10.

25 Por lo tanto, la composición de caucho según la invención comprende el acelerador de vulcanización especificado que tiene un efecto retardante igual o mayor que el del DCBS y adicionalmente la bismaleimida y el derivado de azufre, de modo que la trabajabilidad es excelente pero también la elasticidad es alta y se puede conseguir la buena baja acumulación de calor. Además, es posible mejorar más la adhesividad mezclando el componente basado en cobalto.

REIVINDICACIONES

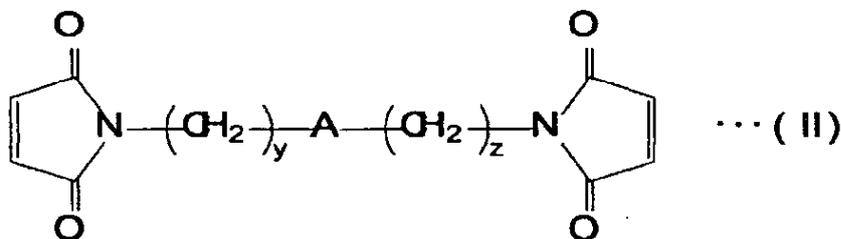
1. Una composición de caucho que comprende un componente de caucho, un acelerador de vulcanización basado en sulfenamida representado por una fórmula (I), un derivado de bismaleimida representada por una fórmula (II) y azufre:

[Substancia química 1]



5 (En la fórmula (I), R¹ es un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-12, R² es un grupo alquilo lineal que tiene un número de carbonos de 1-10 o un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-10, R³-R⁶ son independientemente un átomo de hidrógeno, un grupo alquilo lineal o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 1-4 o un grupo alquilo ramificado o un grupo alcoxi que tiene un número de carbonos de 3-4 y pueden ser iguales o diferentes, y n es 0 o 1, y x es 1 o 2).

[Substancia química 2]



(en la fórmula (II), A es un resto aromático bivalente que tiene un número de carbonos de 6-30 e y y z son independientemente un número entero de 0-3).

- 15 2. Una composición de caucho según la reivindicación 1, en la que el acelerador de vulcanización basado en sulfenamida está incluido en una cantidad de 0-10 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho.
3. Una composición de caucho según la reivindicación 1 o 2, en la que el derivado de bismaleimida está incluido en una cantidad de 0,1-30 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho.
- 20 4. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-3, en la que el azufre está incluido en una cantidad de 0,3-10 partes en masa, basado en 100 partes en masa del componente de caucho.
5. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en la que R¹ y R² en la fórmula (I) son un grupo alquilo ramificado que tiene una ramificación en el sitio α .
6. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en la que en la fórmula (I), R¹ es un grupo terc-butilo y n es 0.
- 25 7. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-6, en la que en la fórmula (I), R¹ es un grupo terc-butilo, R² es un grupo alquilo lineal que tiene un número de carbonos de 1-6 o un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-6 y cada uno de R³-R⁶ es un átomo de hidrógeno.
8. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en la que en la fórmula (I), R¹ es un grupo terc-butilo, R² es un grupo alquilo lineal que tiene un número de carbonos de 1-6 o un grupo alquilo ramificado que tiene un número de carbonos de 3-6, cada uno de R³-R⁶ es un átomo de hidrógeno y n es 0.
- 30 9. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en la que en la fórmula (I),

R^1 es un grupo terc-butilo, R^2 es un grupo metilo, grupo etilo o grupo n-propilo, cada uno de R^3 - R^6 es un átomo de hidrógeno y n es 0.

10. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en la que en la fórmula (I), R^1 es un grupo terc-butilo, R^2 es un grupo etilo, cada uno de R^3 - R^6 es un átomo de hidrógeno y n es 0.

5 11. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en la que la composición de caucho contiene adicionalmente un componente basado en cobalto hecho de cobalto elemental y/o un compuesto que contiene cobalto.

12. Una composición de caucho según la reivindicación 11, en la que el contenido del componente basado en cobalto es 0,03-3 partes en masa como cantidad de cobalto por 100 partes en masa del componente de caucho.

10 13. Una composición de caucho según la reivindicación 11 o 12, en la que el compuesto que contiene cobalto es una sal de cobalto de un ácido orgánico.

14. Una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1-13, en la que el componente de caucho comprende por lo menos uno de caucho natural y caucho de poliisopreno.

15 15. Una composición de caucho según la reivindicación 14, en la que no menos de 50% en masa de caucho natural está incluido en 100% en masa del componente de caucho.