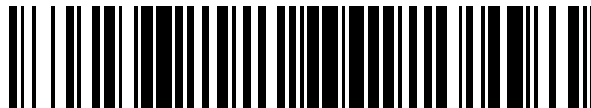


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 432 998**

51 Int. Cl.:

C08K 5/19 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.10.2010 E 10782372 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.08.2013 EP 2486091**

54 Título: **Activadores de curado**

30 Prioridad:

07.10.2009 IT TO20090765

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

05.12.2013

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**COTUGNO, SALVATORE;
STRAFFI, PAOLO y
SECCHI, BARBARA**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 432 998 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

Activadores de curado

Campo técnico

La presente invención se refiere a activadores de curado.

5 Técnica antecedente

Para conseguir resultados específicos, el curado de una mezcla de caucho exige aditivos especiales, que incluyen activadores de curado y agentes aceleradores.

En algunas aplicaciones industriales que requieren curado rápido, muy eficaz, se usan agentes aceleradores impulsores.

10 Algunos de estos han sido recientemente objeto de ataque por razones sanitarias.

Comúnmente también se usan ácidos grasos como activadores de curado, pero, si bien son eficaces en la activación del proceso de curado, pueden dar como resultado una reducción de la adhesión de la mezcla verde. En realidad, los ácidos grasos, al reaccionar con óxido de cinc, pueden producir, como subproducto no deseado, sales de cinc que tienden a migrar hacia la superficie de la mezcla, reduciendo con ello la adhesión de la mezcla verde.

15 Se siente por tanto la necesidad de nuevos sistemas de activadores de curado diseñados para garantizar un curado rápido, que limiten al mismo tiempo el uso de ácidos grasos.

Descripción de la invención

La presente invención se refiere al uso de compuestos de fórmula molecular (I) como activadores de curado de mezclas que comprenden una base reticulable de polímero de cadena insaturada;

20
$$[(R_1R_2R_3NR_5(NR_4R_6R_7)_n]^{(n+1)+})y(n+1)X^{y-} \quad (I)$$

donde:

X es un átomo o grupo aniónico

R₁, R₂ y R₃, que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno C_mH_{2m+1}, donde m oscila entre 1 y 3, o CH₂CHCH₂ o CHCHCH₃

25 R₄, R₆ y R₇, que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno CH₂CHCH₂ o CHCHCH₃

n es 0 ó 1

y es 1 cuando n es 1, y es 1 ó 2 cuando n es 0

R₅ es un grupo alifático C₁₅-C₂₂ cuando n es 0; y es un grupo alifático C₈-C₁₆ cuando n es 1

cuando n es 0, al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅ comprende un enlace doble.

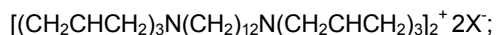
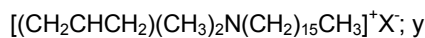
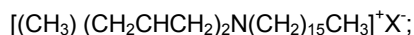
30 R₁, R₂ y R₃ son preferiblemente CH₂CHCH₂, y, más preferiblemente, n es 1 y R₅ es un grupo alifático saturado.

Preferiblemente, R₅ comprende un enlace doble, y n es 0.

El activador de curado tiene preferiblemente una fórmula molecular en el grupo que comprende:



35 $[(CH_2CHCH_2)_3N(CH_2)_{15}CH_3]^+X^-;$



Preferiblemente, X⁻ es I⁻ o Br⁻.

40 Preferiblemente, se usa en la mezcla 0,01 a 10 phr (partes por cien partes de caucho) del activador de curado.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

Los siguientes son puramente ejemplos no limitativos para una comprensión más clara de la invención.

Ejemplos

5 En los ejemplos a continuación, se emplearon cinco compuestos diferentes (a, b, c, d, e) de la clase de adyuvantes de curado según la presente invención.

Los cinco activadores de curado fueron como sigue:

- compuesto (a) de formula molecular $[(CH_3)_3N(CH_2)_8CHCH(CH_2)_7CH_3]^+ I^-$

- compuesto (b) de formula molecular $[(CH_2CHCH_2)_3N(CH_2)_{15}CH_3]^+ Br^-$

- compuesto (c) de formula molecular $[(CH_3)(CH_2CHCH_2)_2N(CH_2)_{15}CH_3]^+ I^-$

10 - compuesto (d) de formula molecular $[(CH_2CHCH_2)(CH_3)_2N(CH_2)_{15}CH_3]^+ I^-$

- compuesto (e) de formula molecular $[(CH_2CHCH_2)_3N(CH_2)_{12}N(CH_2CHCH_2)_3]_2^+ 2Br^-$;

Puramente a modo de ejemplo, se probaron los activadores de curado anteriores usando agentes aceleradores de TBBS y DPG según se describen a continuación.

- Mezclas con TBBS -

15 Se prepararon diez mezclas (A₁, A₂, B₁, B₂, C₁, C₂, D₁, D₂, E₁, E₂), de las que cada una comprendía uno de los cinco activadores de curado anteriores (a, b, c, d, e) según la presente invención. Más específicamente, se usaron los cinco activadores de curado diferentes (a, b, c, d, e) a dos concentraciones diferentes.

La Tabla I muestra las composiciones en phr de las mezclas anteriores.

TABLA I

	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	E ₁	E ₂
S-SBR	100									
N660	40									
ZnO	2									
S	2									
TBBS	2									
comp. (a)	2	5								
comp. (a)			2	5						
comp. (a)					2	5				
comp. (a)							2	5		
comp. (a)									2	5

20 Para evaluar con precisión las ventajas de las mezclas que comprenden los activadores de curado según la presente invención, se preparó una mezcla de control (MC_{TBBS}) que comprendía ácidos grasos como activadores, como opuesta a los activadores de curado de las mezclas de la Tabla I.

La Tabla II muestra la composición en phr de la mezcla de control.

25

TABLA II

	MC _{TBBS}
S-SBR	100
N660	40
ÁCIDOS GRASOS	1
ZnO	2
S	2
TBBS	2

- Mezclas con DPG -

5 Se prepararon cuatro mezclas (C₃, C₄, E₃, E₄), que comprendían activadores de curado (c) y (e) según la presente invención respectivamente. Como se muestra a continuación, se probaron los activadores de curado (c) y (e) en ambas condiciones de presencia y ausencia de ácidos grasos.

Para evaluar con precisión las ventajas de las mezclas que comprenden los activadores de curado según la presente invención, se preparó una mezcla de control (MC_{DPG}) que no comprendía activadores de curado, y solo comprendía DPG y ácidos grasos como activadores.

La Tabla III muestra las composiciones en phr de las mezclas C₃, C₄, E₃, E₄ y la mezcla de control MC_{DPG}.

10

TABLA III

	C ₃	C ₄	E ₃	E ₄	MC _{DPG}
S-SBR	100				
N660	40				
ÁCIDOS GRASOS		1		1	1
ZnO	2				
S	1				
DPG	1				
Acc. (c)	1	1			
Acc. (e)			1	1	

- Pruebas -

Las mezclas con las composiciones anteriores se sometieron a pruebas de curado a diferentes temperaturas. Más específicamente, se probaron las propiedades reométricas de cada mezcla conforme a la Norma ISO 6502.

15 La Tabla IV muestra los resultados de las propiedades reométricas de las mezclas con TBBS. Las pruebas de curado se realizaron a temperaturas de 145°C, 160°C, 175°C y 195°C. Los valores de MH y ML están expresados en dNM, y T'10 y T'90 en minutos.

TABLA IV

MC _{TBBS}	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	E ₁	E ₂
145°C										
1,81	1,36	1,4	1,76	1,66	1,64	1,48	1,38	1,28	1,29	1,18
22,03	17,79	14,36	17,49	12,05	17,73	15,43	19,58	16,78	18,36	14,7
26,39	5,26	3,3	10,3	5,32	7,53	7,15	4,38	4,22	3,7	3,5
37,64	15,18	25,23	20,53	29,32	17,9	27,52	13,46	23,12	13,36	24,1
160°C										
1,72	1,29	0,61	1,7	1,44	1,02	0,98	1,16	1,06	1,32	1,13
21,23	19,02	13,21	17,38	11,16	18,59	15,04	20,05	16,87	18,2	11,11
8,79	1,68	0,9	2,36	1,7	1,61	1,56	1,96	1,92	2,86	2,59
14,9	7,81	10,56	6,63	10,52	5,41	9,26	6,34	11,58	8,12	10,12
175°C										
1,53	1,12	0,74	1,53	0,98	0,86	0,8		0,93	1,2	0,95
21,24	19,65	13,12	17,39	12,62	18,63	15,96	20,32	17,57	18,36	12,44
3,23	0,75	0,49	1,01	0,77	0,77	0,76	0,96	0,94	1,22	1,09
7,09	5,02	5,22	2,68	5,33	2,63	5,18	3,39	4,99	3,92	5,91
195°C										
1,34	0,55	0,74	1,29	1,03	0,79	0,78	0,92	0,84	1,13	0,88
20,77	19,12	14,52	17,42	12,34	18,22	15,46	20,14	17,16	18,18	13

(continuación)

MC _{TBBS}	A ₁	A ₂	B ₁	B ₂	C ₁	C ₂	D ₁	D ₂	E ₁	E ₂
0,94	0,27	0,24	0,46	0,4	0,38	0,39	0,46	0,45	0,51	0,47
2,28	1,27	1,27	1,29	2,9	1,08	2,45	1,42	2,43	1,53	3,38

5 La Tabla V muestra los resultados de las propiedades reométricas de las mezclas con DPG. Las pruebas de curado se realizaron a la temperatura de 160°C.

Dado que no se produjo curado en las condiciones establecidas, la Tabla V no muestra los resultados de la mezcla de control MC_{DPG}.

TABLA V

	C ₃	C ₄	E ₃	E ₄
ML	1,54	1,05	1,89	1,64
MH	12,31	13,58	15,14	14,2
T10	1,91	2,89	1,83	1,51
T50	4,84	10,17	4,49	4,7
T90	13,92	20,04	12,42	16,61

5 Como muestran claramente los resultados anteriores, los activadores de curado según la presente invención proporcionan un sorprendente aumento significativo en la eficacia de los agentes aceleradores que se usan con ellos. Esto constituye una ventaja importante en términos de producción, así como una alternativa válida a los agentes aceleradores impulsores que se usan ampliamente en la industria del caucho, algunos de los cuales están actualmente bajo investigación por las agencias de protección sanitaria.

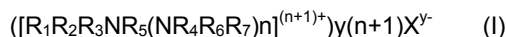
10 Los activadores de curado según la presente invención también proporcionan la limitación en el uso de ácidos grasos en la mezcla como activadores, lo que tiene la ventaja de resolver los problemas de adhesión de la mezcla verde que se plantean por la migración de sales hacia la superficie de la mezcla. En realidad, se forman sales de cinc como subproducto no deseado de ácidos grasos que reaccionan con óxido de cinc.

Como estará claro para cualquier experto en la técnica, la presente invención se puede usar para tener ventajas en las industrias que implican la fabricación de productos de caucho de curado rápido, en particular, y preferiblemente, en la industria de neumáticos.

15

REIVINDICACIONES

1. Uso de compuestos de fórmula molecular (I) como activadores de curado de mezclas que comprenden una base reticulable de polímero de cadena insaturada;



5 donde:

X es un átomo o grupo aniónico

R₁, R₂ y R₃, que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno C_mH_{2m+1}, donde m oscila entre 1 y 3, o CH₂CHCH₂ o CHCHCH₃

R₄, R₆ y R₇, que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno CH₂CHCH₂ o CHCHCH₃

10 n es 0 ó 1

y es 1 cuando n es 1; y es 1 ó 2 cuando n es 0

R₅ es un grupo alifático C₁₅-C₂₂ cuando n es 0; y es un grupo alifático C₈-C₁₆ cuando n es 1

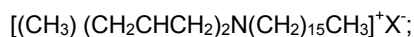
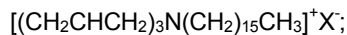
cuando n es 0, al menos uno de R₁, R₂, R₃ y R₅ comprende un enlace doble.

- 15 2. Uso de compuestos de fórmula molecular (I) según se describe en la reivindicación 1, caracterizado porque R₁, R₂ y R₃ son CH₂CHCH₂.

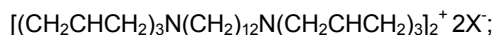
3. Uso de compuestos de fórmula molecular (I) según se describe en la reivindicación 2, caracterizado porque n es 1 y R₅ es un grupo alifático saturado.

4. Uso de compuestos de fórmula molecular (I) según se describe en la reivindicación 1, caracterizado porque R₅ comprende un enlace doble y n es 0.

- 20 5. Uso de compuestos de fórmula molecular (I) según se describe en la reivindicación 1, caracterizado porque dichos compuestos de fórmula molecular (I) tienen una fórmula molecular en el grupo que comprende



25 $[(CH_2CHCH_2)(CH_3)_2N(CH_2)_{15}CH_3]^+X^-;$ y



6. Uso de compuestos de fórmula molecular (I) según se describe en una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque X⁻ es I⁻ o Br⁻.