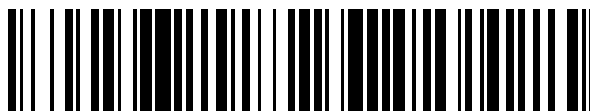


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 435 575**

51 Int. Cl.:

C08L 21/00 (2006.01)
C08K 3/06 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08K 5/47 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08K 5/3417 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.12.2008** **E 08866719 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013** **EP 2233521**

54 Título: **Composición de caucho**

30 Prioridad:

27.12.2007 JP 2007337817
04.03.2008 JP 2008053298
11.06.2008 JP 2008152832
24.06.2008 JP 2008164739

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.12.2013

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 2 435 575 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 de la técnica

La presente invención se refiere a una composición de caucho que contiene un agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida específica, particularmente a una composición de caucho que se proporciona con una excelente trabajabilidad y una notablemente reducida generación de combustión de caucho sin deterioro de las propiedades físicas de un caucho vulcanizado y que es excelente en la durabilidad de la adherencia con materiales de refuerzo de metal, tales como los hilos de acero usados para productos de caucho tales como neumáticos, correas industriales al usar un agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida específica con un efecto retardante de la vulcanización.

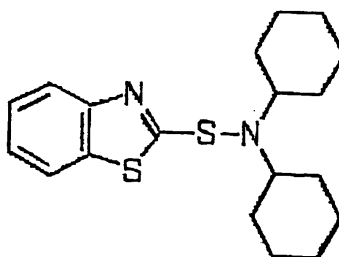
Antecedentes de la técnica

Los materiales compuestos preparados al revestir materiales de refuerzo de metal tales como hilos de acero con composiciones de caucho con el propósito de reforzar los cauchos para mejorar la resistencia y la durabilidad de los mismos se han usado hasta ahora para neumáticos para automóviles, cintas transportadoras, mangueras y similares, en particular para productos de caucho a los que se exige resistencia.

Los materiales compuestos de caucho-metal anteriores requieren una propiedad adhesiva que sea estable y que cambie poco con el paso del tiempo entre el caucho y un material de refuerzo de metal con el fin de mostrar un elevado efecto de refuerzo y obtener fiabilidad.

Además, si el caucho se adhiere con un metal, es decir, un método en el que el caucho y el metal se unen al mismo tiempo, esto se conoce como método de unión por vulcanización directa, y en este caso, se considera que es eficaz que se use un agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida que proporcione la reacción de vulcanización con una acción retardante cuando se lleven a cabo al mismo tiempo la vulcanización del caucho y la unión del caucho y del metal.

En la actualidad, la N,N-diciclohexil- 2-benzotiazolil- sulfeneamida (en lo sucesivo abreviada como "DCBS") y representada por la siguiente fórmula se conoce como un agente acelerante para la vulcanización que proporciona la reacción de vulcanización con la mayor acción retardante entre los agentes acelerantes para la vulcanización a base de sulfeneamida disponibles comercialmente:



Además, cuando se requiere una acción retardante mayor que la presente en la reacción de vulcanización mediante la DCBS, se usa un agente retardante para la vulcanización diferente en combinación con un agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida. La N-(ciclohexiltio) ftalimida (en lo sucesivo abreviada como "CTP") se conoce como un agente retardante representativo para la vulcanización que está disponible comercialmente, pero ya se sabe que si esta CTP se mezcla con el caucho en una gran cantidad, ésta ejerce un efecto adverso sobre las propiedades físicas del caucho vulcanizado y causa la eflorescencia lo que deteriora el aspecto del caucho vulcanizado y ejerce un efecto adverso sobre una propiedad adhesiva del mismo.

Además, la bissulfeneamida representada por una fórmula específica (consultar el Documento de Patente 1) y los agentes acelerantes para la vulcanización a base de benzotiazolil- sulfeneamida (consultar el Documento de Patente 2) obtenidos al usar aminas originarias de grasas y aceites naturales como materias primas se conocen como agentes acelerantes para la vulcanización a base de sulfeneamida diferentes a la DCBS descrita anteriormente.

Sin embargo, con respecto a los agentes acelerantes para la vulcanización a base de sulfeneamida descritos en los Documentos de Patente 1 y 2, sólo se describen las propiedades físicas del caucho, y no se describen ni se sugieren en los mismos comportamientos de adherencia. Además en los mismos, no se describe ni se sugiere en absoluto que se pueda usar el compuesto de sulfeneamida de la presente invención como un agente acelerante novedoso para la vulcanización de cauchos.

Además, se conocen varios procesos de producción para los compuestos de sulfeneamida usados en la presente invención, por ejemplo, en los Documentos de Patentes 3, 4 y 5, pero no se describe ni se sugiere en absoluto que

los compuestos anteriores se puedan usar de forma novedosa como un agente acelerante para la vulcanización para cauchos, y ni tampoco se describe o se sugiere en absoluto un comportamiento de adherencia con un hilo de acero en el que se proporcionen los anteriores agentes acelerantes para la vulcanización.

Documento de Patente 1: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública de N° 2005-139082.

5 Documento de Patente 2: Solicitud de Patente Japonesa Abierta a la Inspección Pública de N° 2005-139239.

Documento de Patente 3: Patente Europea EP 0314663A1.

Documento de Patente 4: Patente Británica de N° 1177790.

Documento de Patente 5: Patente Japonesa de N° de Publicación 1973 – 11214.

Descripción de la invención

10 Problemas a resolver por la invención

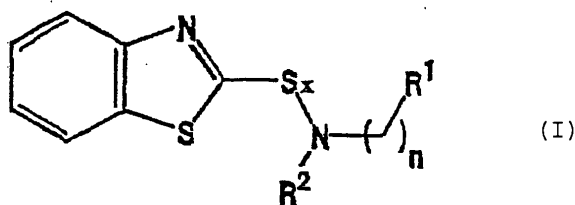
A la luz de los problemas convencionales descritos anteriormente, los presentes inventores han tratado de resolverlos, y un objeto de la presente invención es proporcionar una composición de caucho notablemente reducida en la generación de combustión del caucho usando un agente acelerante para la vulcanización con un efecto retardante para la vulcanización que es igual o mayor que el de la DCBS sin usar un agente retardante para la vulcanización que es probable que provoque problemas tales como el deterioro en las propiedades físicas, la eflorescencia del caucho vulcanizado y similares, y proporcionar una composición de caucho que es excelente en una propiedad adhesiva con un metal, tal como un hilo de acero.

Medios para resolver los problemas

20 Los estudios intensivos sobre los problemas convencionales descritos anteriormente y repetidos por los presentes inventores han dado como resultado el descubrimiento de que la composición de caucho específica descrita anteriormente se puede obtener usando un agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida específica, y de este modo se ha logrado la presente invención.

Es decir, la presente invención comprende los siguientes puntos (1) a (13).

25 (1) Una composición de caucho que comprende un componente de caucho, azufre y un agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida representado por la siguiente Fórmula (I):



(en donde R¹ representa un grupo alquilo ramificado con 3 a 12 átomos de carbono; R² representa un grupo alquilo lineal con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 10 átomos de carbono; x representa un número entero de 1 ó 2, y n representa un número entero de 0 ó 1).

30 (2) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (1), que comprende 0,1 a 10 partes en masa del agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

(3) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (1), que comprende 0,3 a 10 partes en masa de azufre basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

35 (4) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (1), que comprende 0,3 a 10 partes en masa de azufre y 0,1 a 10 partes en masa del agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

(5) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (1), en donde en la Fórmula (I) R¹ es un grupo terc-alquilo, y n es 0.

40 (6) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (1), en donde en la Fórmula (I) R¹ es un grupo terc-alquilo, y R² es un grupo alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono.

(7) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (1), en donde en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo; n es 0; y R^2 es un grupo alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono.

5 (8) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (7), en donde en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo; n es 0; y R^2 es un grupo metilo, etilo o n-propilo.

(9) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (1), que además comprende cobalto y/o un compuesto que contiene cobalto.

10 (10) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (9), en donde un contenido de cobalto y/o del compuesto que contiene cobalto es 0,03 a 3 partes en masa en términos de una cantidad de cobalto basada en 100 partes en masa del componente de caucho.

(11) La composición de caucho como se describe en el punto anterior (9) ó (10), en donde el compuesto que contiene cobalto es una sal de cobalto de un ácido orgánico.

(12) La composición de caucho como se describe en uno cualquiera de los puntos anteriores (1) a (11), en donde el componente de caucho contiene al menos uno de caucho natural y caucho de poliisopreno.

15 (13) La composición de caucho como se describe en uno cualquiera de los puntos anteriores (1) a (11), en donde el componente de caucho comprende 50 % en masa o más de caucho natural y el resto un caucho sintético.

Efectos de la invención

20 La invención descrita en el punto anterior (1) es una composición de caucho que contiene un novedoso agente acelerante para la vulcanización adecuado para caucho y con un efecto retardante para la vulcanización que es el mismo o más alto que el de la N,N-diciclohexil- 2-benzotiazolil sulfeneamida conocida como un agente acelerante para la vulcanización que proporciona la reacción de vulcanización con la mayor acción retardante entre los agentes acelerantes para la vulcanización a base de sulfeneamida. Se puede ampliar el tiempo de inducción Mooney sin deteriorar la propiedad de vulcanización, y por lo tanto se obtiene una composición de caucho que es excelente en la trabajabilidad y en las características de tracción y notablemente reducida en la generación de la combustión del caucho.

Según la invención descrita en los puntos anteriores (2) a (8), el tiempo de inducción Mooney se puede ampliar de forma adicional en un intervalo adecuado sin deteriorar la propiedad de vulcanización, y por lo tanto se obtiene una composición de caucho que es más excelente en la trabajabilidad y en las características de tracción y notablemente reducida en la generación de la combustión del caucho.

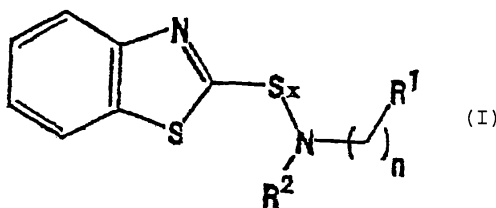
30 Según la invención descrita en los puntos anteriores (9) a (11), se obtiene una composición de caucho que es excelente en la durabilidad de la adherencia con materiales de refuerzo de metal, tales como hilos de acero que se usan para productos de caucho tales como neumáticos y correas industriales.

Según la invención descrita en el punto anterior (12) ó (13), se obtiene una composición de caucho que es excelente en durabilidad.

35 Mejor modo de llevar a cabo la invención

A continuación se explican en detalle las realizaciones de la presente invención.

La composición de caucho de la presente invención se caracteriza por comprender un componente de caucho, azufre y un agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida representado por la siguiente Fórmula (I):



40 (en donde R^1 representa un grupo alquilo ramificado con 3 a 12 átomos de carbono; R^2 representa un grupo alquilo lineal con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 10 átomos de carbono; x representa un número entero de 1 ó 2, y n representa un número entero de 0 ó 1).

45 El componente de caucho usado en la presente invención no deberá estar restringido de una forma específica siempre y cuando se use caucho para los productos de caucho tales como neumáticos, correas industriales, y si se

trata de un componente de caucho con un doble enlace en una cadena principal, éste puede estar reticulado por azufre. En consecuencia, el agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente funciona para ello, y por ejemplo, se usan cauchos naturales y/o cauchos sintéticos a base de dieno. Cauchos capaces de ser usados son, para ser específicos, al menos uno de caucho natural, caucho de isopreno, copolímeros de estireno-butadieno, caucho de butadieno, copolímeros de etileno-propileno-dieno, caucho de cloropreno, caucho de butilo halogenado, caucho de acrilonitrilo-butadieno y similares.

Al menos uno de caucho natural y caucho de isopreno está contenido preferiblemente desde el punto de vista de una propiedad de adherencia con materiales de refuerzo de metal, tales como hilos de acero, y el componente de caucho comprende más preferiblemente 50 % en masa o más de caucho natural y el resto de al menos un caucho seleccionado de los cauchos sintéticos descritos anteriormente desde el punto de vista de la durabilidad del caucho de cinta.

El agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente según la presente invención aún no se ha reportado hasta ahora en la forma de una combinación del mismo con un adhesivo a base de cobalto, y tiene un efecto retardante para la vulcanización igual a la de la N,N-diciclohexil- 2-benzotiazolil sulfeneamida y es excelente en la durabilidad de la adherencia en una unión por vulcanización directa con materiales de refuerzo de metal, tales como hilos de acero de manera que se puede usar adecuadamente para una composición de caucho para revestir productos de caucho con un gran espesor.

Además, entre los agentes acelerantes para la vulcanización a base de sulfeneamida representados por la Fórmula (I) descritos anteriormente, usados como el agente acelerante para la vulcanización desde los puntos de vista de una propiedad de adherencia y de un efecto retardante para la vulcanización está el compuesto de sulfeneamida en el que R¹ es un grupo terc-alquilo; x es 1 ó 2; y n es 0; R² es preferiblemente el grupo lineal, y entre los grupos lineales, R² es más preferiblemente metilo, etilo o n-propilo. Estos agentes acelerantes para la vulcanización a base de sulfeneamida se usan en la presente invención por primera vez como un agente acelerante para la vulcanización, y mientras tienen un efecto retardante para la vulcanización más grande que el de la N,N-diciclohexil- 2-benzotiazolil sulfeneamida conocida como un agente acelerante para la vulcanización que proporciona reacción de vulcanización con la más grande de acción retardante entre los agentes acelerantes convencionales de vulcanización a base de sulfeneamida, tienen un comportamiento acelerante para la vulcanización suficientemente alto compatible con el efecto anterior. Además de esto, son excelentes en durabilidad de la adherencia en una unión por vulcanización directa con los materiales de refuerzo de metal, tales como hilos de acero. En consecuencia, se pueden usar adecuadamente para productos de caucho con un gran espesor y en una composición de caucho para revestimiento.

En la presente invención, R¹ en el compuesto de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente representa un grupo alquilo ramificado con 3 a 12 átomos de carbono. Si este R¹ es un grupo alquilo ramificado con 3 a 12 átomos de carbono, el compuesto representado por la Fórmula (I) tiene un buen comportamiento acelerante para la vulcanización y se puede mejorar en un comportamiento de adherencia.

Los ejemplos específicos de R¹ en el compuesto representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente incluyen isopropilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, isoamilo (isopentilo), neopentilo, terc-amilo (terc-pentilo), isohexilo, terc-hexilo, isohexilo, terc-heptilo, isooctilo, terc-octilo, isononilo, terc-nonilo, isodecilo, terc-decilo, isoundecilo, terc-undecilo, isododecilo, terc-dodecilo y similares. Entre ellos, se prefieren los grupos terc-alquilo con 4 a 12 átomos de carbono desde el punto de vista de un efecto tal que se obtiene un tiempo adecuado de inducción, y en particular son económicamente excelentes terc-butilo, terc-amilo (terc-pentilo) y terc-dodecilo, especialmente terc-butilo, desde los puntos de vista del aspecto sintético y de la disponibilidad de materias primas y por lo tanto son preferidos.

R² en el compuesto de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente representa un grupo alquilo lineal con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 10 átomos de carbono. Si este R² es un grupo alquilo lineal con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 10 átomos de carbono, el compuesto representado por la Fórmula (I) tiene un buen comportamiento acelerante para la vulcanización y se puede mejorar en un comportamiento de adherencia.

Los ejemplos específicos de R² en el compuesto representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente incluyen metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo (n-pentilo), isoamilo (isopentilo), neopentilo, terc-amilo (terc-pentilo), n-hexilo, isohexilo, n-heptilo, isohexilo, n-octilo, isooctilo, nonilo, isononilo, decilo y similares. Entre ellos, se prefiere un grupo alquilo lineal con 1 a 8 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 8 átomos de carbono, y es más preferido un grupo alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono desde el punto de vista de efectos tales como la facilidad de la síntesis y el de los costes de las materias primas. Son preferidos metilo, etilo, n-propilo, isopropilo, n-butilo, isobutilo y sec-butilo. En particular, se prefieren los grupos alquilo lineales con el número anteriormente descrito de átomos de carbono en lugar de los grupos alquilo ramificados con el número anteriormente descrito de átomos de carbono desde el punto de vista de obtener el adecuado tiempo de inducción Mooney y la alta adherencia de los hilos de acero. Esto es debido a las razones por las que los grupos alquilo ramificados retardan aún más la vulcanización y por lo tanto reducen la productividad, y por lo que cuando se comparan con los grupos alquilo

lineales con el mismo número de átomos de carbono, los grupos alquilo ramificados deterioran la propiedad de adherencia. Entre ellos, los más preferidos son metilo, etilo y n-propilo.

El sufijo x en el compuesto de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente representa un número entero de 1 ó 2, y n representa un número entero de 0 ó 1. Desde el punto de vista de los efectos tales como la facilidad de la síntesis y de los costes de las materias primas, n es preferiblemente 0.

Como se describió anteriormente, los compuestos preferidos entre los compuestos de sulfeneamida representados por la Fórmula (I) descritos anteriormente que se usan en la presente invención se enumeran a continuación en orden. Para ser más específicos, los compuestos preferidos desde los puntos de vista de no acelerar demasiado el tiempo de inducción Mooney, de no dar lugar a la combustión del caucho en el procesado, y de evitar la reducción en la trabajabilidad y el deterioro de la propiedad de adherencia son 1) los compuestos en los que en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo; n es 0; y R^2 es un grupo alquilo lineal con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 10 átomos de carbono, 2) los compuestos en los que en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo; n es un número entero de 0 ó 1; y R^2 es un grupo alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono, 3) los compuestos en los que en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo; n es 0; y R^2 es un grupo alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono y 4) los compuestos en los que en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo; n es 0; y R^2 es metilo, etilo o n-propilo (los compuestos del último orden son los compuestos de sulfeneamida más preferidos).

En un caso donde R^1 en el compuesto de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) descrito anteriormente es un grupo funcional (por ejemplo, n-octadecilo y similar) diferente a un grupo alquilo ramificado con 3 a 12 átomos de carbono o a un grupo alquilo ramificado con más de 12 átomos de carbono y en un caso donde R^2 es un grupo funcional (por ejemplo, n-octadecilo y similar) diferente de un grupo alquilo lineal de 1 a 10 átomos de carbono o de un grupo alquilo ramificado con 3 a 10 átomos de carbono o de un grupo alquilo lineal o ramificado con más de 10 átomos de carbono y en un caso donde n es 2 o más, los efectos dirigidos de la presente invención son menos claros, y algunas veces se reduce la productividad o se deteriora la propiedad de la adherencia debido al retraso del tiempo de inducción y al aumento del tiempo de vulcanización, o del comportamiento de la vulcanización ya que se deterioran los comportamientos del agente acelerante y del caucho. Además, no se prefiere x de 3 o más en términos de la estabilidad.

En la presente invención, los ejemplos representativos del compuesto representado por la Fórmula (I) incluyen N-metil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (BMBS), N-etil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (BEBS), N-n-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-isopropil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-n-butil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (BBBS), N-isobutil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-sec-butil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-metil- N-isoamilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-etil- N-isoamilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-n-propil- N-isoamilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-isopropil- N-isoamilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-n-butil- N-isoamilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-isobutil- N-isoamilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-sec-butil- N-isoamilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-metil- N-terc-amilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-etil- N-terc-amilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-n-propil- N-terc-amilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-isopropil- N-terc-amilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-n-butil- N-terc-amilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-isobutil- N-terc-amilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-sec-butil- N-terc-amilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-metil- N-terc-heptilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-etil- N-terc-heptilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-n-propil- N-terc-heptilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-isopropil- N-terc-heptilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-n-butil- N-terc-heptilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-isobutil- N-terc-heptilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-sec-butil- N-terc-heptilbenzotiazol- 2-sulfeneamida y similares. Los compuestos anteriores se pueden usar solos o en una mezcla de dos o más clases de los mismos (en lo sucesivo denominado simplemente como "al menos uno").

Desde el punto de vista de proporcionar un mejor comportamiento de adherencia, son preferidos N-metil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (BMBS), N-etil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (BEBS), N-n-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-isopropil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida, N-isobutil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida y N-sec-butil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida.

Entre ellos, se usan preferiblemente en particular N-metil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (BMBS), N-etil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (BEBS) y N-n-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida desde el punto de vista de proporcionar el más largo tiempo de inducción y el excelente comportamiento de adherencia.

Los compuestos anteriores se pueden usar solos o en combinación de los mismos. Además, se pueden usar en combinación con agentes acelerantes para la vulcanización de uso general tales como N-terc-butil- 2-benzotiazolsulfeneamida (TBBS), N-ciclohexil- 2-benzotiazolsulfeneamida (CBS), disulfuro de dibenzotiazolilo (MBTS).

Se puede dar el siguiente proceso como el proceso de producción preferido para el compuesto de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) según la presente invención.

Esto es, la N-cloroamina preparada de antemano al hacer reaccionar una amina correspondiente con hipoclorito de sodio se hace reaccionar con disulfuro de bis(benzotiazol- 2-ilo) en un disolvente adecuado en presencia de una

amina y una base. Cuando se usa una amina como la base, la disolución de reacción se neutraliza para aislar la amina libre, y luego se llevan a cabo tratamientos posteriores adecuados, tales como filtración, lavado con agua, condensación y recristalización según las propiedades de la mezcla de reacción resultante, por los que se obtiene la sulfeneamida específica.

- 5 La base usada en el presente proceso de producción incluye la amina de la materia prima usada en una cantidad en exceso, aminas terciarias tales como la trietilamina, hidróxido alcalino, carbonato alcalino, bicarbonato alcalino, alcóxido de sodio y similares. En particular, se prefiere un proceso en el que se usa un exceso de la amina de materia prima o de trietilamina de amina terciaria como la base para llevar a cabo la reacción y a continuación, se neutraliza la sal de hidrocloreuro resultante con hidróxido de sodio para obtener el compuesto objetivo, seguido de la
10 recuperación de la amina a partir del filtrado y la reutilización.

El disolvente usado en el presente proceso de producción es preferiblemente alcohol, particularmente preferiblemente metanol.

- 15 En el proceso de producción de, por ejemplo, la N-etil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (BEBS), se añade gota a gota una disolución acuosa de hipoclorito de sodio a la N-t-butilamina a 0 °C o menos y se agita durante 2 horas y, a continuación, se separa la capa de aceite. El disulfuro de bis(benzotiazol- 2-ilo), la N-t-butiletilamina y la capa de aceite superior se suspenden en metanol y se agitan a reflujo durante 2 horas. Después de enfriar, la disolución se neutraliza con hidróxido de sodio, se filtra, se lava con agua y se concentra a presión reducida, y luego se recristaliza el concentrado, por lo que se puede obtener el BEBS específico (sólido blanco).

- 20 Un contenido de los agentes acelerantes para la vulcanización a base de sulfeneamida anteriores es 0,1 a 10 partes en masa, preferiblemente 0,5 a 5,0 partes en masa y más preferiblemente 0,8 a 2,5 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

Si un contenido del agente acelerante para la vulcanización anterior es menos de 0,1 partes en masa, la vulcanización no procede de una forma suficiente. Por otro lado, si excede de 10 partes en masa, se produce el problema de la eflorescencia, y por lo tanto no se prefieren ambos intervalos.

- 25 El azufre usado en la presente invención es un agente de vulcanización, y un contenido del mismo es 0,3 a 10 partes en masa, preferiblemente 1,0 y 7,0 partes en masa y más preferiblemente 3,0 a 7,0 partes en masa basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

- 30 Si un contenido del azufre anterior es menos de 0,3 partes en masa, la vulcanización no procede de una forma suficiente. Por otro lado, si excede de 10 partes en masa, se deteriora un comportamiento anti-envejecimiento del caucho, y por lo tanto no se prefiere.

Además, se añaden preferiblemente cobalto (sustancia elemental) y/o un compuesto que contiene cobalto a la composición de caucho de la presente invención desde el punto de vista de mejorar el comportamiento inicial de la adherencia.

- 35 El compuesto que contiene cobalto que se puede usar incluye al menos uno de sales de cobalto de ácidos orgánicos y sales de cobalto de ácidos inorgánicos tales como cloruro de cobalto, sulfato de cobalto, nitrato de cobalto, fosfato de cobalto y cromato de cobalto.

Las sales de cobalto de ácidos orgánicos se usan preferiblemente desde el punto de vista de mejorar aún más el comportamiento inicial de la adherencia.

- 40 Sales capaces de ser aportadas como las sales de cobalto de ácidos orgánicos que se pueden usar son al menos una de, por ejemplo, naftenato de cobalto, estearato de cobalto, neodecanoato de cobalto, rhodinato de cobalto, versatato de cobalto, una sal de cobalto de ácido de aceite de resina y similares. Además, una sal de cobalto de ácido orgánico puede ser una sal compuesta obtenida al sustituir una parte del ácido orgánico con ácido bórico, y para ser específicos, también se puede usar un producto comercialmente disponible de nombre comercial "Manobond" fabricado por OMG Co., Ltd.

- 45 Un contenido (total) de cobalto y/o del compuesto de cobalto anterior que contiene cobalto es 0,03 a 3 partes en masa, preferiblemente 0,03 a 1 parte en masa y más preferiblemente 0,05 a 0,7 partes en masa en términos de una cantidad de cobalto basada en 100 partes en masa del componente de caucho.

- 50 Si un contenido de cobalto es inferior a 0,03 partes en masa, no se puede exhibir de forma adicional más propiedad adhesiva. Por otro lado, si excede de 3 partes en masa, las propiedades físicas frente al envejecimiento se deterioran en gran medida, y por lo tanto no se prefiere.

Además del componente de caucho, azufre, el acelerante para la vulcanización y el compuesto de cobalto descritos anteriormente, se pueden usar los ingredientes de composición usados generalmente para productos de caucho tales como neumáticos, cintas transportadoras, para la composición de caucho de la presente invención siempre y cuando no resulten dañados los efectos de la presente invención. Por ejemplo, se pueden mezclar adecuadamente,

según los usos, una carga inorgánica tal como negro de carbono, sílice, un agente suavizante, un agente anti-envejecimiento y similares.

La composición de caucho de la presente invención se puede producir por amasado de los respectivos componentes descritos anteriormente por medio de, por ejemplo, un mezclador Banbury, una amasadora y similares, y se puede usar adecuadamente para bandas de rodadura de neumáticos para vehículos de pasajeros, camiones, autobuses, vehículos de dos ruedas y similares, en productos de caucho con un gran espesor tales como mangueras, cintas transportadoras y en productos de caucho en los que los cauchos se someten a unión por vulcanización directa con metales.

La composición de caucho de la presente invención se puede aplicar adecuadamente a productos de caucho en los que particularmente se requiere resistencia tales como en los neumáticos para automóviles, cintas transportadoras, mangueras, y para ser específicos, a materiales compuestos de caucho-metal obtenidos al cubrir los materiales reforzados con metal tales como los hilos de acero con las composiciones de caucho con el fin de reforzar los cauchos para mejorar la resistencia y la durabilidad.

La composición de caucho de la presente invención así constituida contiene un novedoso agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida específica con un efecto retardante para la vulcanización que es el mismo o mayor que el de la N,N-diciclohexil- 2-benzotiazolil sulfeneamida conocida como un agente acelerante para la vulcanización que proporciona reacción de vulcanización con la más larga acción retardante entre los agentes acelerantes para la vulcanización a base de sulfeneamida, y por lo tanto se proporciona una composición de caucho con excelente trabajabilidad y notablemente reducida en la generación de la combustión del caucho sin deterioro de las propiedades físicas de un caucho vulcanizado sin usar un agente retardante para la vulcanización que es probable que provoque problemas tales como el deterioro de las propiedades físicas del caucho vulcanizado, la eflorescencia del mismo y similares. Además, en el caso de la composición de caucho que además comprende cobalto (sustancia elemental) y/o un compuesto que contiene cobalto, se obtiene una composición de caucho que es excelente en la durabilidad de la adherencia con materiales de refuerzo de metal tales como hilos de acero usados para los productos de caucho tales como neumáticos y las cintas industriales.

Ejemplos

A continuación, se explicará la presente invención con más detalle en referencia a los ejemplos de producción de los agentes acelerantes para la vulcanización de la presente invención, a los ejemplos de las composiciones de caucho de la presente invención y a los ejemplos comparativos, pero la presente invención de ninguna manera deberá estar restringida por los ejemplos de producción a y los ejemplos que se describen a continuación.

Ejemplo de Producción 1: síntesis del N-etil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (BEBS)

Se añadió gota a gota 148 g de una disolución acuosa de hipoclorito de sodio 12 % a 16,4 g de N-t-butiletilamina (0,162 mol) a 0 °C o menos y se agitó durante 2 horas, y se separó la capa de aceite. Se suspendieron 39,8 g (0,120 moles) de disulfuro de bis(benzotiazol- 2-ilo), 24,3 g (0,240 moles) de N-t-butiletilamina y la capa de aceite superior en 120 ml de metanol y se agitó a reflujo durante 2 horas. Después de enfriar, se neutralizó la disolución mediante 6,6 g (0,166 moles) de hidróxido de sodio, se filtró, se lavó con agua y se concentró a presión reducida, y luego se recristalizó el concentrado, por lo que se obtuvieron 41,9 g (rendimiento: 66 %) del BEBS específico en la forma de un sólido de color blanco (punto de fusión: 60 a 61 °C).

Los datos espectrales del BEBS así obtenido se muestran a continuación.

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 1,29 (t, 3H, J=7,1 Hz, CH₃ (etilo)), 1,34 (s, 9H, CH₃ (t-butilo)), 2,9 a 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.

Espectrometría 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 de Producción 2: síntesis de N-metil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 1 excepto que se usaron 14,1 g (0,162 moles) y 20,9 g (0,240 moles) de N-t-butimetilamina en lugar de N-t-butiletilamina, por lo que se obtuvieron 46,8 g (rendimiento: 82 %) de BMBS en forma de sólido de color blanco (punto de fusión: 56 a 58 °C).

¹H-RMN (400 MHz, CDCl₃) δ = 1,32 (9H, s, CH₃ (t-butilo)), 3,02 (3H, s, CH₃ (metilo)), 7,24 (1H, m), 7,38 (1H, m), 7,77 (1H, m), 7,79 (1H, m).

¹³C-RMN (100 MHz, CDCl₃) δ = 27,3, 41,9, 59,2, 120,9, 121,4, 123,3, 125,7, 135,0, 155,5, 180,8.

Espectrometría de masas (EI, 70 eV): m/z; 252 (M^+), 237 ($M^+ - CH_3$), 223 ($M^+ - C_2H_6$), 195 ($M^+ - C_4H_9$), 167 ($M^+ - C_5H_{12}N$), 86 ($M^+ - C_7H_4NS_2$).

Ejemplo de Producción 3: síntesis de N-n-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usaron 18,7 g (0,162 moles) y 27,7 g (0,240 moles) de N-n-propil- t-butilamina en lugar de N-t-butiletilamina, por que se obtuvo N-n-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida en forma de sólido de color blanco (punto de fusión: 50 a 52 °C).

1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) 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).

^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$) 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.

10 Ejemplo de Producción 4: síntesis de N-i-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usaron 18,7 g (0,162 moles) y 27,7 g (0,240 moles) de N-i-propil-t-butilamina en lugar de N-t-butiletilamina, por lo que se obtuvo N-i-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida en forma de sólido de color blanco (punto de fusión: 68 a 70 °C).

15 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ : 1,20 a 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).

^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$) 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 de Producción 5: síntesis de N,N-di-i-propilbenzotiazol- 2-sulfeneamida

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usaron 16,4 g (0,162 moles) y 24,3 g (0,240 moles) de N-di-i-propilamina en lugar de N-t-butiletilamina, por lo que se obtuvo N,N-di-i-propilbenzotiazol- 2-sulfeneamida en forma de sólido de color blanco (punto de fusión: 57 a 59 °C).

1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) 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).

^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$) δ : 21,7, 22,5, 55,7, 120,8, 121,3, 123,4, 125,7, 134,7, 155,1, 182,2.

25 Espectrometría 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).

Ejemplo de Producción 6: síntesis de N-n-butil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida

Se llevó a cabo el mismo procedimiento que en el Ejemplo de Producción 1, excepto que se usaron 20,9 g (0,162 moles) y 31,0 g (0,240 moles) de N-t-butil- n-butilamina, en lugar de N-t-butiletilamina, por lo que se obtuvieron 42,4 g (rendimiento: 60 %) de BBBS en forma de sólido de color blanco (punto de fusión: 55 a 56 °C).

30 1H -RMN (400 MHz, $CDCl_3$) δ = 0,89 (3H, t, J = 7,32 Hz, CH_3 (n-Bu)), 1,2 a 1,4 (s + m, 11H, CH_3 (t-butilo) + CH_2 (n-butilo)), 1,70 (br. s, 2H, CH_2), 2,9 a 3,2 (br. d, 2H, N- CH_2), 7,23 (1H, m), 7,37 (1H, m), 7,75 (1H, m), 7,78 (1H, m).

^{13}C -RMN (100 MHz, $CDCl_3$) 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.

Espectrometría de masas (EI, 70 eV): m/z; 294 (M^+), 279 ($M^+ - CH_3$), 237 ($M^+ - C_4H_9$), 167 ($M^+ - C_8H_{18}N$), 128 ($M^+ - C_7H_4NS_2$).

35 IR (puro): 1707 cm^{-1} , 3302 cm^{-1} .

Ejemplos 1 a 19 y Ejemplos Comparativos 1 a 9

El componente de caucho, azufre, los agentes acelerantes para la vulcanización obtenidos en los ejemplos de producción, una sal de cobalto de ácido orgánico y otros ingredientes de la composición se mezclaron y amasaron en la formulación de mezcla mostrada en las siguientes Tabla 1 y Tabla 2 por medio de un mezclador Banbury de 2.200 ml para preparar composiciones de caucho no vulcanizado, y se evaluaron por los métodos siguientes la viscosidad Mooney, el tiempo de inducción Mooney, el alargamiento (Eb) y la resistencia (Tb) a la rotura, la resistencia a la tracción (M300) al 300 % de extensión y el comportamiento de la adherencia. Los resultados de los mismos se muestran en las siguientes Tabla 1 y Tabla 2.

45 Métodos de evaluación de la viscosidad Mooney y el tiempo de inducción Mooney: Evaluados según la norma JIS K 6300-1: 2001.

En las evaluaciones, los valores se mostraron mediante índices, en donde los valores obtenidos en el Ejemplo Comparativo 1 se establecieron a 100. En el caso de la viscosidad Mooney, el valor más pequeño muestra que la

trabajabilidad es mejor, y en el caso del tiempo de inducción Mooney, el valor más grande indica que la trabajabilidad es mejor.

Método de evaluación de las características de tracción:

- 5 Los cauchos vulcanizados obtenidos por vulcanización de las composiciones de caucho descritas anteriormente a 145 °C durante 60 minutos se sometieron a pruebas de medición a 25 °C según la norma JIS K 6301-1995 (Pieza de prueba de forma N° 3) para medir un alargamiento (Eb) y una resistencia (Tb) a la rotura y una resistencia a la tracción (M300) al 300 % de extensión, y los valores se mostraron mediante índices, en donde las características de tracción de la composición del caucho obtenidas en el Ejemplo Comparativo 1 se establecieron en 100. Los valores más grandes indican que las características de tracción son mejores.

- 10 Método de evaluación del comportamiento de la adherencia:

Tres hilos de acero (0,5 mm de diámetro exterior x 300 mm de longitud) chapados con latón (Cu: 63 % en peso, Zn: 37% en peso) se dispusieron en paralelo en un intervalo de 10 mm, y estos hilos de acero se revistieron con las respectivas composiciones de caucho desde la parte superior e inferior y se vulcanizaron en las condiciones de 160 °C y 20 minutos para preparar las muestras.

- 15 Las propiedades adhesivas de las respectivas muestras así obtenidas se evaluaron según la norma ASTM-D-2229, en donde los hilos de acero se extrajeron hacia fuera de las respectivas muestras para observar visualmente los estados del revestimiento de los cauchos, y se mostraron por medio de 0 a 100 % como un índice para la propiedad adhesiva. En el caso de la propiedad adhesiva resistente al calor, después de que se dejaron de pie las respectivas muestras en un horno de engranajes de 100 °C durante 15 y 30 días, se extrajeron los hilos de acero de las mismas
- 20 según el método de ensayo descrito anteriormente para observar visualmente los estados del revestimiento de los cauchos, y se mostraron por medio de 0 a 100 % como un índice para la propiedad adhesiva resistente al calor. El valor más grande muestra que la propiedad adhesiva resistente al calor es mejor.

Tabla 1

Unidad de mezcla: parte en masa																			
	Ejemplo										Ejemplo Comparativo								
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5				
Caucho natural	100	100	100	100	90	90	100	100	100	100	100	100	100	90	90				
Caucho de butadieno *1					10									10					
Caucho de estireno-butadieno *2						10													
Negro de carbón HAF	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60				
Óxido de zinc	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8				
Resistente al envejecimiento *3	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2				
Accelerante para la vulcanización DCBS *4	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-				
Accelerante para la vulcanización CBS *5	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-				
Accelerante para la vulcanización NS *6	-	-	-	0,2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-				
Azúfre	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5				
Nuevo acelerante para la vulcanización 1 *7	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Nuevo acelerante para la vulcanización 2 *8	-	1	0,8	0,8	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-	-				
Nuevo acelerante para la vulcanización 3 *9	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-	-				
Nuevo acelerante para la vulcanización 4 *10	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-				
Nuevo acelerante para la vulcanización 5 *11	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-				
Nuevo acelerante para la vulcanización 6 *12	-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-				
Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄)	95	95	94	94	92	93	95	95	95	95	100	100	100	97	101				
Tiempo de inducción Mooney (t ₃)	105	110	99	107	114	115	110	115	112	111	100	70	90	107	109				

Unidad de mezcla: parte en masa															
Evaluación de las características de tracción	Ejemplo										Ejemplo Comparativo				
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	3	4	5
Eb	99	98	101	97	91	88	97	101	104	96	100	103	98	88	85
	105	103	100	100	96	93	98	100	103	100	100	101	97	92	91
	M300	105	105	100	99	100	99	101	99	103	100	98	99	101	99
* 1: BR01															
* 2: SBR # 1778															
* 3: N-fenil-N'-1,3-dimetil-butil-p-fenilendiamina (nombre comercial: Nocceler 6C, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)															
* 4: N,N'-diciohexil-2-benzotiazilsulfeneamida (nombre comercial: Nocceler DZ, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)															
* 5: N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfeneamida (nombre comercial: Nocceler CZ, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)															
* 6: N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida (nombre comercial: Nocceler NS, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)															
* 7: N-metil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida															
* 8: N-etil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida															
* 9: N-n-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida															
* 10: N-i-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida															
* 11: N,N-di-i-propilbenzotiazol- 2-sulfeneamida															
* 12: N-n-butil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida															

Tabla 2

Unidad de mezcla: parte por masa																			
		Ejemplo										Ejemplo Comparativo							
		11	12	13	14	15	16	17	18	19	6	7	8	9					
Caucho natural		100	100	100	90	90	100	100	100	100	100	100	90	90					
Caucho de butadieno *1					10								10						
Caucho de estireno-butadieno *2						10													
Negro de carbón HAF		60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60					
Óxido de zinc		8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8					
Resistente al envejecimiento *3		2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2					
Acelerante para la vulcanización DCBS *4		-	-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	1					
Acelerante para la vulcanización CBS *5		-	-	0.2	-	-	-	-	-	-	-	-	1	1					
Azufre		5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5					
Sal de cobalto de ácido graso *6		1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1					
Nuevo acelerante para la vulcanización 1 *7		1	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-					
Nuevo acelerante para la vulcanización 2 *8		-	1	0,8	1	1	-	-	-	-	-	-	-	-					
Nuevo acelerante para la vulcanización 3 *9		-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-	-					
Nuevo acelerante para la vulcanización 4 *10		-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-	-					
Nuevo acelerante para la vulcanización 5 *11		-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-	-					
Nuevo acelerante para la vulcanización 6 *12		-	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-	-					
Viscosidad Mooney (ML ₁₊₄)		95	95	94	92	93	95	95	95	95	100	100	97	101					
Tiempo de inducción Mooney (t ₃)		105	110	99	114	115	110	115	112	111	100	70	107	109					

Unidad de mezcla: parte por masa																
			Ejemplo										Ejemplo Comparativo			
			11	12	13	14	15	16	17	18	19	6	7	8	9	
Evaluación de las características de tracción	Eb		98	99	101	91	89	96	100	98	100	104	88	85		
	Tb		104	105	100	96	92	100	102	103	100	100	91	91		
	M300		102	104	100	100	99	101	98	100	102	99	100	99		
Propiedad adhesiva resistente al calor	Degradación durante 15 días		90	90	75	85	80	85	75	75	70	60	65	60		
	Degradación durante 30 días		60	60	45	60	55	55	45	40	40	20	40	35		
* 1: BR01																
* 2: SBR # 1778																
* 3: N-fenil-N'-1 ,3-dimetil-butil-p-fenilendiamina (nombre comercial: Nocceler 6C, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)																
* 4 : N, N'-diciclohexil-2-benzotiazil sulfeneamida (nombre comercial: Nocceler DZ, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)																
* 5: N-ciclohexil-2-benzotiazil sulfeneamida (nombre comercial: Nocceler CZ, fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.)																
* 6: nombre comercial Manobond C22.5 (contenido de cobalto: 22,5% en masa) de la empresa OMG Co., Ltd.																
* 7: N-metil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida																
* 8: N-etil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida																
* 9: N-n-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida																
* 10: N-i-propil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida																
* 11: N,N-di-i-propil benzotiazol- 2-sulfeneamida																
* 12: N-n-butil- N-t-butilbenzotiazol- 2-sulfeneamida																

5 Como es evidente a partir de los resultados mostrados en la Tabla 1, se ha encontrado que en los Ejemplos 1 a 10, que caen dentro del alcance de la presente invención, se puede ampliar el tiempo de inducción Mooney sin deteriorar las propiedades físicas del caucho vulcanizado (Eb, Tb y M300) en comparación con los Ejemplos Comparativos 1 a 5, que quedan fuera del alcance de la presente invención, por lo que son excelentes en trabajabilidad.

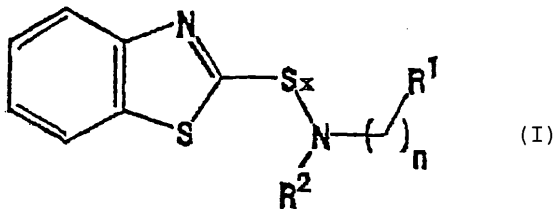
10 Las formulaciones de mezcla de las respectivas composiciones de caucho en las que se añade además un compuesto que contiene cobalto se muestran en la Tabla 2, y como es evidente a partir de los resultados mostrados en la Tabla 2, se ha encontrado que en los Ejemplos 11 a 19, que caen dentro del alcance de la presente invención, se puede ampliar el tiempo de inducción Mooney sin deteriorar las propiedades físicas del caucho vulcanizado (Eb, Tb y M300) en comparación con los Ejemplos Comparativos 6 a 9, que quedan fuera del alcance de la presente invención, por lo que son excelentes en trabajabilidad y en características de tracción, y muestran una excelente propiedad adhesiva resistente al calor.

Aplicabilidad industrial

15 La composición de caucho de la presente invención se puede aplicar convenientemente a bandas de rodadura de neumáticos para vehículos de pasajeros, camiones, autobuses, vehículos de dos ruedas y similares, a productos de caucho con un gran espesor tales como mangueras, cintas transportadoras y a productos de caucho en los que los cauchos están sometidos a unión por vulcanización directa con metales.

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de caucho que comprende un componente de caucho, azufre y un agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida representado por la siguiente Fórmula (I):



5 (en donde R^1 representa un grupo alquilo ramificado con 3 a 12 átomos de carbono; R^2 representa un grupo alquilo lineal con 1 a 10 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 10 átomos de carbono; x representa un número entero de 1 ó 2; y n representa un número entero de 0 ó 1).

10 2.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 1, que comprende 0,1 a 10 partes en masa del agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

3.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 1, que comprende 0,3 a 10 partes en masa de azufre basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

15 4.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 1, que comprende 0,3 a 10 partes en masa de azufre y 0,1 a 10 partes en masa del agente acelerante para la vulcanización a base de sulfeneamida representado por la Fórmula (I) basado en 100 partes en masa del componente de caucho.

5.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 1, en donde en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo, y n es 0.

20 6.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 1, en donde en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo, y R^2 es un grupo alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono.

7.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 1, en donde en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo; n es 0; y R^2 es un grupo alquilo lineal con 1 a 6 átomos de carbono o un grupo alquilo ramificado con 3 a 6 átomos de carbono.

25 8.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 7, en donde en la Fórmula (I) R^1 es un grupo terc-alquilo; n es 0; y R^2 es un grupo metilo, etilo o n -propilo.

30 9.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 1, en donde en la Fórmula (I) R^1 es un grupo alquilo ramificado seleccionado del grupo que consiste en isopropilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, isoamilo (isopentilo), neopentilo, terc-amilo (terc-pentilo), isohexilo, terc-hexilo, isoheptilo, terc-heptilo, isooctilo, terc-octilo, isononilo, terc-nonilo, isodecilo, terc-decilo, isoundecilo, terc-undecilo, isododecilo, terc-dodecilo, R^2 es un grupo alquilo lineal o ramificado seleccionado del grupo que consiste en metilo, etilo, n -propilo, isopropilo, n -butilo, isobutilo, sec-butilo, terc-butilo, n -amilo (n -pentilo), isoamilo (isopentilo), neopentilo, terc-amilo (terc-pentilo), n -hexilo, isohexilo, n -heptilo, isoheptilo, n -octilo, isooctilo, nonilo, isononilo, y decilo.

10.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 1, que además comprende cobalto y/o un compuesto que contiene cobalto.

35 11.- La composición de caucho como se describe en la Reivindicación 10, en donde un contenido de cobalto y/o del compuesto que contiene cobalto es 0,03 a 3 partes en masa en términos de una cantidad de cobalto basada en 100 partes en masa del componente de caucho.

12.- La composición de caucho como se describe en la reivindicación 10 ó 11, en donde el compuesto que contiene cobalto es una sal de cobalto de ácido orgánico.

40 13.- La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las Reivindicaciones 1 a 12, en donde el componente de caucho contiene al menos uno de caucho natural y caucho de poliisopreno.

14.- La composición de caucho como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde el componente de caucho comprende 50 % en masa o más de caucho natural y el resto de un caucho sintético.