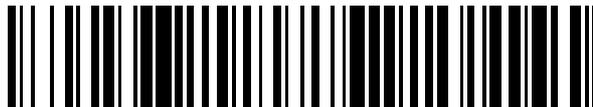


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 078**

51 Int. Cl.:

**B60C 1/00** (2006.01)  
**B32B 25/00** (2006.01)  
**C08L 21/00** (2006.01)  
**C08K 3/06** (2006.01)  
**C08K 3/22** (2006.01)  
**C08K 5/25** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2007 E 07791856 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.09.2013 EP 2060390**

54 Título: **Material compuesto de caucho y neumáticos fabricados mediante la utilización del mismo**

30 Prioridad:

**08.09.2006 JP 2006244806**

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

**08.01.2014**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU  
TOKYO 104-8430, JP**

72 Inventor/es:

**MUKAI, UCHU;  
MISUMI, KAZUHIKO y  
SHIMADA, TAKASHI**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

**ES 2 437 078 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**

Material compuesto de caucho y neumáticos fabricados mediante la utilización del mismo

**Antecedentes de la invención**

5 La presente invención se refiere a un material compuesto de una composición de caucho que comprende un caucho a base de dieno reticulado con azufre, más específicamente a un material compuesto de caucho mejorado en el problema que se origina por la diferencia de las concentraciones de los agentes de mezcla en las composiciones de caucho adyacentes que constituyen el material compuesto, y a un neumático preparado mediante la utilización del mismo.

**Técnica relacionada**

10 En un material compuesto constituido por las composiciones de caucho que se utilizan para neumáticos y que contienen mezclas con diferentes contenidos, cuando se produce una diferencia en las concentraciones de los materiales que se han mezclado, tales como productos químicos y similares, normalmente tiene lugar la difusión y la transferencia de los mismos para que así disminuya la diferencia de las concentraciones. A consecuencia de ello, en la proximidad de la interfase entre los miembros, la composición de caucho se desvía de la composición de mezcla que se fija inicialmente, y en algunos casos no se pueden presentar las características esperadas. En particular, el potencial de propagación de grietas y las propiedades de adherencia se reducen, lo que da lugar a que se produzcan dificultades en la durabilidad del neumático.

15 Por ejemplo, cuando entre los miembros adyacentes se produce una diferencia en la concentración de azufre, se transfiere azufre desde el caucho de la mezcla de alto contenido de azufre al caucho de la mezcla de bajo contenido de azufre, y en la proximidad de la interfase, en el caucho de la mezcla de bajo contenido de azufre está presente una cantidad de mezcla de azufre mayor que la cantidad de mezcla del mismo fijada. A consecuencia de ello, en la proximidad de la interfase se rompe el equilibrio del agente de reticulación, y no se pueden presentar las características esperadas que se fijan inicialmente.

20 Entre el caucho de revestimiento para recubrir un cable de acero y el caucho adyacente al mismo se produce el problema específico descrito anteriormente provocado por la diferencia de las concentraciones, y se está investigando mucho sobre un método mejorado para ello (consúltese, por ejemplo, los documentos de patente 1 y 2).

25 El empeoramiento de la adherencia provocado por el calor en el caucho para revestimiento de un cable de acero se considera que es atribuible a que la capa de adherencia que se calienta, que comprende sulfuro de cobre, se hace reaccionar con el cinc que se libera en el recubrimiento para formar en la capa de adherencia una capa de sulfuro de cinc, y a que la fuerza adhesiva se reduce. Con el fin de mejorar la durabilidad de la resistencia al calor de la adherencia, se considera el impedir que el sulfuro de cobre se fragmente y así evitar que se libere el cinc. Con el fin de conseguir el objetivo anterior, se considera que es eficaz mezclar azufre en gran cantidad.

30 Cuando se mezcla azufre en gran cantidad, con el fin de mejorar la durabilidad de la resistencia al calor de la adherencia de un cable de acero con un caucho de revestimiento aplicado sobre él, las propiedades de rotura empeoran, en particular se produce un empeoramiento de la propiedad de resistencia al calor.

35 Por otra parte, debido a la diferencia de la cantidad de mezcla de azufre con el miembro adyacente, durante la vulcanización se transfiere azufre al miembro adyacente, y carece de sentido aumentar la cantidad de azufre en el caucho de revestimiento con el fin de mejorar la durabilidad de la resistencia al calor de la adherencia con un cable de acero. Por el contrario, la resistencia al calor del miembro adyacente también se reduce. Sin embargo, con el fin de mejorar la durabilidad de la resistencia al calor de la adherencia de un cable de acero con un caucho de revestimiento, es condición esencial mezclar azufre en gran cantidad, y normalmente el azufre se mezcla en una cantidad de 5 a 10 partes en masa, en términos del contenido de azufre en base a 100 partes en masa del componente de caucho.

40 En el documento de patente 1 se han descrito unos neumáticos de gran tamaño para carga pesada y unos neumáticos para todoterreno en los que un caucho amortiguador, adyacente a la capa de carcasa, y una capa de cinturón se mezclan con el polisulfuro prescrito para impedir que se transfiera azufre desde el caucho de revestimiento, para de ese modo resolver el problema de una inferior adherencia del cable de acero con el caucho de revestimiento en la capa de carcasa y la capa de cinturón del neumático, y mejorar la durabilidad y el tiempo de rotura del neumático.

45 Además, en el documento de patente 2 se ha descrito una composición de caucho en la que están contenidas 40 a 70 partes en peso de negro de carbón, 0,1 a 3,0 partes en peso de una sal de cobalto de ácido orgánico y 5 a 10 partes en peso del componente de azufre total, que incluye azufre y un agente de acoplamiento de silano que contiene específicamente azufre, en base a 100 partes en peso del componente de caucho de la composición de caucho, para de ese modo dar lugar a unas propiedades de rotura del caucho con una resistencia al calor que sea compatible con la resistencia al calor de la adherencia y los neumáticos.

En las técnicas descritas en los documentos de patente anteriores se puede conseguir los fines descritos anteriormente impidiendo que el azufre se transfiera a los miembros adyacentes, pero se tiene que utilizar miembros y materias primas específicos, y no se tienen en cuenta los problemas relacionados con los costes y la administración.

- 5 Por consiguiente, sin utilizar materias primas y miembros nuevos específicos, se tiene que controlar tanto como sea posible la diferencia que se produce entre las características de la parte central del miembro de material compuesto de caucho y las características en la proximidad de la interfase con otros miembros adyacentes.

Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública N° 67358/2005.

Documento de patente 2: Solicitud de patente japonesa abierta a la inspección pública N° 75888/2005.

- 10 La patente europea EP-A-1258338 describe un material compuesto de caucho para cable de acero en el que se han mejorado las propiedades de adherencia iniciales y las propiedades de adherencia frente al envejecimiento, entre el cable de acero y la composición de caucho, con una mejor eficacia de los costes de fabricación. El material compuesto de la composición de caucho para cable de acero incluye una capa de revestimiento y un cable de acero, y la capa de revestimiento incluye una capa de revestimiento interior, que recubre directamente el cable de acero, 15 formada por una composición de caucho que contiene un componente de caucho, un compuesto de cobalto y azufre, y una capa de revestimiento exterior, que recubre la parte exterior de la capa de revestimiento interior, formada por una composición de caucho cuyo contenido de compuesto de cobalto y de azufre es menor que el de la capa de revestimiento interior.

#### Descripción de la invención

- 20 Un objeto de la presente invención es proporcionar un material compuesto de caucho mejorado respecto al problema que se origina por la diferencia de la concentración de un agente de mezcla, en particular azufre, en las composiciones de caucho adyacentes que comprenden una composición de caucho que contiene un caucho a base de dieno reticulado con azufre, sin utilizar materias primas y miembros nuevos, y un neumático preparado mediante la utilización del mismo.

- 25 Investigaciones intensas y repetidas realizadas para la presente invención con el fin de conseguir el objeto descrito anteriormente han dado lugar al descubrimiento de que el objeto anterior se puede conseguir mezclando óxido de cinc, y un antioxidante y/o un compuesto de hidracida naftoica, en las cantidades obtenidas mediante las ecuaciones de relación específicas, con la composición de caucho de baja concentración de azufre de un material compuesto en el que la diferencia de la concentración de azufre entre los miembros adyacentes es una cantidad específica o mayor, es decir, mezclando por adelantado óxido de cinc, y el antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica, 30 con la composición de caucho de baja concentración de azufre, mediante la estimación de la cantidad de azufre después de que se transfiera hacia el lado de la composición de baja concentración de azufre. La presente invención se ha concluido en base a los conocimientos anteriores.

- 35 Es decir, la presente invención proporciona un material compuesto de caucho constituido por al menos dos capas de unos miembros que comprenden una composición de caucho que contiene un caucho a base de dieno reticulado con azufre, en donde la diferencia de la concentración de azufre entre los miembros adyacentes del material compuesto de caucho descrito anteriormente es 1,5 partes en masa o más, en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho; en donde se mezcla óxido de cinc en una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (I), en base a 100 partes en masa del componente de 40 caucho en la composición de caucho de baja concentración de azufre entre los miembros adyacentes; y en donde se mezcla un antioxidante y/o un compuesto de hidracida naftoica en una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (II), en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho de baja concentración de azufre:

$$\begin{aligned} & \text{cantidad de mezcla (partes en masa) de óxido de cinc en} \\ & \text{la composición de caucho de baja concentración de azufre} \\ & > Sb \times 1,3 + (Sa - Sb) \times 0,3 \quad (I) \end{aligned}$$

- 45 (en donde Sa representa la cantidad de mezcla (partes en masa) de azufre en la composición de caucho de alta concentración de azufre, y Sb representa la cantidad de mezcla (partes en masa) de azufre en la composición de caucho de baja concentración de azufre) y

$$\begin{aligned} & \text{cantidad de mezcla (moles) del antioxidante y/o el compuesto} \\ & \text{de hidracida naftoica en la composición de caucho de baja} \\ & \text{concentración de azufre} > 0,005 + (Sa - Sb) / 2.000 \quad (II) \end{aligned}$$

(en donde Sa y Sb representan los mismos contenidos que se describen en la ecuación (I)); y un neumático preparado mediante la utilización del anterior material compuesto de caucho en un miembro que no se pone en contacto directo con el aire ambiente.

**El modo mejor de llevar a cabo la invención**

5 En primer lugar, el material compuesto de la presente invención es un material compuesto de caucho constituido por al menos dos capas de unos miembros que comprenden una composición de caucho que contiene un caucho a base de dieno reticulado con azufre; en donde la diferencia de la concentración de azufre entre los miembros adyacentes del material compuesto de caucho descrito anteriormente es 1,5 partes en masa o más, en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho; en donde se mezcla óxido de cinc en una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (I), en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho de baja concentración de azufre entre los miembros adyacentes; y en donde se mezcla un antioxidante y/o un compuesto de hidracida naftoica en una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (II), en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho de baja concentración de azufre: :

$$\begin{aligned} &\text{cantidad de mezcla (partes en masa) de óxido de cinc en} \\ &\text{la composición de caucho de baja concentración de azufre} \\ &> Sb \times 1,3 + (Sa - Sb) \times 0,3 \qquad (I) \end{aligned}$$

15 (en donde Sa representa la cantidad de mezcla (partes en masa) de azufre en la composición de caucho de alta concentración de azufre, y Sb representa la cantidad de mezcla (partes en masa) de azufre en la composición de caucho de baja concentración de azufre) y

$$\begin{aligned} &\text{cantidad de mezcla (moles) del antioxidante y/o el compuesto} \\ &\text{de hidracida naftoica en la composición de caucho de baja} \\ &\text{concentración de azufre} > 0,005 + (Sa - Sb) / 2.000 \qquad (II) \end{aligned}$$

(en donde Sa y Sb representan los mismos contenidos que se describen en la ecuación (I)).

20 En este sentido, "la cantidad de mezcla (moles) del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica en la composición de caucho de baja concentración de azufre" indica la cantidad total de mezcla de los mismos cuando se mezcla el antioxidante y el compuesto de hidracida naftoica, la cantidad de mezcla de los mismos cuando sólo se mezcla el antioxidante y la cantidad de mezcla de los mismos cuando sólo se mezcla el compuesto de hidracida naftoica.

25 En la presente invención, la diferencia de la concentración de azufre entre los miembros adyacentes del material compuesto de caucho tiene que ser 1,5 partes en masa o más, en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho descrita anteriormente. En particular, en la vulcanización, si la diferencia de la concentración de azufre entre los miembros adyacentes del material compuesto de caucho es 1,5 partes en masa o más, se transfiere azufre desde el caucho de la mezcla de alto contenido en azufre al caucho de la mezcla de bajo contenido en azufre, y en la proximidad de la interfase entre ellos está presente una mayor cantidad de mezcla de azufre que la cantidad de mezcla fijada del mismo en el caucho de la mezcla de bajo contenido en azufre. A consecuencia de ello, en la proximidad de la interfase se rompe el equilibrio del agente de reticulación y no se pueden presentar las características que se esperaban inicialmente. Por consiguiente, en la composición de caucho de baja concentración de azufre se estima que cierta cantidad de azufre, después de que se transfiera hacia el lado de la composición de caucho de baja concentración de azufre, se mezcla por adelantado con óxido de cinc, que es un agente acelerador de vulcanización que satisface la condición mostrada en la ecuación (I) descrita anteriormente, y con el antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica, que satisface la condición mostrada en la ecuación (II) descrita anteriormente, con lo que se obtiene el equilibrio descrito anteriormente; se controla la diferencia entre las características que se produce en la parte central de los miembros del material compuesto y las características en la proximidad de la interfase con otros miembros adyacentes; y se puede impedir la reducción de la capacidad de curado, en particular la propagación de grietas.

40 Además, preferiblemente, la cantidad de mezcla de óxido de cinc, en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho de baja concentración de azufre descrita anteriormente, se fija en una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (III), y preferiblemente la cantidad de mezcla del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica se fija en una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (IV):

$$\begin{aligned} &\text{cantidad de mezcla (partes en masa) de óxido de cinc en} \\ &\text{la composición de caucho de baja concentración de azufre} \\ &\geq Sb \times 1,5 + (Sa - Sb) \times 0,5 \qquad (III) \end{aligned}$$

(en donde Sa y Sb representan los mismos contenidos que se describen en la ecuación (I)) y

cantidad de mezcla (moles) del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica en la composición de caucho de baja concentración de azufre  $> 0,005 + (Sa - Sb) / 1.000$  (IV)

(en donde Sa y Sb representan los mismos contenidos que se describen en la ecuación (I)).

No se debe limitar específicamente el límite superior de la diferencia de la concentración de azufre descrita anteriormente, y normalmente es aproximadamente 10 partes en masa.

- 5 Además, no se debe limitar específicamente el límite superior de la cantidad de mezcla de óxido de cinc que se obtiene de acuerdo con las ecuaciones (I) y (III), y generalmente es aproximadamente 10 partes en masa, en base a 100 partes en masa del componente de caucho. Tampoco se debe limitar específicamente el límite superior de la cantidad de mezcla del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica que se obtiene de acuerdo con las ecuaciones (II) y (IV), y normalmente es aproximadamente  $2 \times 10^{-2}$  moles, en base a 100 partes en masa del componente de caucho.

10 El caucho a base a dieno que constituye la composición de caucho de acuerdo con la presente invención incluye cauchos de poliisopreno, tales como los cauchos naturales, los cauchos de poliisopreno sintéticos y similares, cauchos de polibutadieno, cauchos de copolímero de estireno-butadieno y similares. Se prefieren los cauchos de poliisopreno, y en particular se prefieren los cauchos naturales. Además, el componente de caucho que constituye la composición de caucho de baja concentración de azufre descrita anteriormente, preferiblemente, comprende caucho de poliisopreno en una proporción de 50% en masa o más. Más preferiblemente, la proporción es 80% en masa o más, preferiblemente en particular 100% en masa. El control, en el intervalo descrito anteriormente, de la cantidad utilizada de poliisopreno hace que sea suficientemente posible obtener los efectos deseados, sin permitir que los efectos del mismo limiten de algún modo los productos químicos del caucho, tales como el óxido de cinc y el antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica.

15 No se deben limitar específicamente el antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica que se mezclan con la composición de caucho de baja concentración de azufre descrita anteriormente, y se pueden utilizar antioxidantes a base de amina, antioxidantes a base de fenol, derivados de hidracida 3-hidroxi-2-naftoica (HNN) y derivados de hidracida 1-hidroxi-2-naftoica. Preferiblemente, el antioxidante a base de amina y/o el derivado de hidracida 3-hidroxi-2-naftoica (HNN) es al menos 50% en masa del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica. La cantidad de mezcla del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica descrita anteriormente, en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho de baja concentración de azufre, está limitada por la ecuación (II) o la ecuación (IV) descritas anteriormente, y normalmente es  $1,0 \times 10^{-3}$  moles a  $2,0 \times 10^{-2}$  moles.

20 No se deben limitar específicamente los antioxidantes a base de amina, que incluyen antioxidantes a base de amina-cetona tales como los polímeros de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, 6-etoxi-1,2-dihidro-2,2,4-trimetilquinolina y los productos de la reacción de difenilamina con acetona; antioxidantes a base de amina secundaria aromática, tales como fenil-1-naftilamina, difenilamina alquilada, difenilamina octilada, 4,4'-bis( $\alpha,\alpha$ -dimetilbencil)difenilamina, p-(p-toluensulfonilamida)difenilamina, N,N'-di-2-naftil-p-fenilendiamina, N,N'-difenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-isopropil-p-fenilendiamina, N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, N-fenil-N'-(3-metacrililoxi-2-hidroxipropil)-p-fenilendiamina y similares; y antioxidantes a base de monofenol, tales como 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, 2,6-di-terc-butil-4-etilfenol, y mono (o di, o tri) ( $\alpha$ -metilbencil)fenol. Entre ellos, se prefieren los antioxidantes a base de amina secundaria aromática que son excelentes en la resistencia del potencial de propagación de grietas, por ejemplo, la N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina. Los antioxidantes a base de amina anteriores se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más clases de los mismos.

25 Además, el compuesto de hidracida naftoica tiene el efecto de reducir la reversión de la vulcanización y el efecto de reducir la propiedad de generación de calor.

30 El compuesto de hidracida naftoica incluye, por ejemplo, los derivados de la hidracida 3-hidroxi-2-naftoica (HNN) y los derivados de la hidracida 1-hidroxi-2-naftoica. Los derivados de la hidracida 3-hidroxi-2-naftoica (HNN) incluyen, por ejemplo, hidracidas 3-hidroxi-2-naftoicas tales como la (1-metiletilideno) hidracida 3-hidroxi-2-naftoica, la (1-metilpropilideno) hidracida 3-hidroxi-2-naftoica, la (1,3-dimetilpropilideno) hidracida 3-hidroxi-2-naftoica, y la (1-feniletilideno) hidracida 3-hidroxi-2-naftoica. Entre ellas, se prefiere en particular la hidracida 3-hidroxi-N'-(1,3-dimetiletilideno)-2-naftoica (BMH), que es un derivado de la hidracida 3-hidroxi-2-naftoica (HNN), ya que es notablemente eficaz.

35 Los compuestos de hidracida naftoica anteriores se pueden utilizar solos o en combinación de dos o más clases de los mismos, y se pueden utilizar en combinación con los antioxidantes descritos anteriormente.

40 En la presente invención, la cantidad de mezcla de negro de carbón, que es un material de carga para refuerzo que constituye la composición de caucho de baja concentración de azufre descrita anteriormente, preferiblemente es 50

partes en masa o menos en base a 100 partes en masa del componente de caucho. Más preferiblemente es 30 a 45 partes en masa.

5 El control, en el intervalo descrito anteriormente, de la cantidad utilizada de negro de carbón disminuye las limitaciones del mismo para los productos químicos del caucho, tales como los efectos del óxido de cinc y el antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica, y hace que sea posible presentar suficientemente los efectos deseados.

No se debe limitar específicamente el tipo de negro de carbón, y por ejemplo incluye el FEF, el HAF, el ISAF y el SAF.

10 Cuando el material compuesto de la presente invención se utiliza en un miembro de un neumático, preferiblemente se utiliza en particular en un miembro que no se pone en contacto directo con el aire ambiente, ya que los efectos del material compuesto anterior se pueden poner en práctica eficazmente.

15 Cuando el material compuesto descrito anteriormente, en particular la composición de caucho de baja concentración de azufre, se utiliza en un miembro que se pone en contacto directo con el aire ambiente, se provoca en gran medida un efecto de reducción en las propiedades físicas producido por la degradación oxidativa, y se reducen relativamente los efectos de la presente invención.

20 Además de los diversos componentes descritos anteriormente en la composición de caucho de baja concentración de azufre y en la composición de caucho de alta concentración de azufre que se utilizan en el material compuesto de caucho de la presente invención, adecuadamente se pueden mezclar componentes que normalmente se utilizan en la industria del caucho, tales como el ácido esteárico, un agente de ablandamiento, un adyuvante de aceleración de la vulcanización y una cera, siempre y cuando no perjudiquen los efectos de la presente invención.

25 Estas composiciones de caucho se obtienen mediante amasado por medio de una máquina amasadora, tal como un rodillo, un mezclador interno y un mezclador Banbury, y se transforman en materiales compuestos mediante un método convencional, y se vulcanizan después de someterlos a conformación y elaboración, y se utilizan en forma de material compuesto de un miembro de caucho de revestimiento de un cable de acero, que es la composición de caucho de alta concentración de azufre en el neumático de la presente invención para carga pesada, con un miembro de caucho, que es la composición de caucho de baja concentración de azufre adyacente al mismo.

30 De acuerdo con la presente invención, se está en disposición de proporcionar un material compuesto de caucho mejorado en el problema que se origina por la diferencia de la concentración de un agente de mezcla, en particular azufre, entre composiciones de caucho adyacentes que comprenden una composición de caucho reticulado con azufre, sin la utilización de materias primas y miembros nuevos, y un neumático preparado mediante la utilización del mismo.

### Ejemplos

A continuación se explica con más detalle la presente invención con referencia a los ejemplos, pero la presente invención no se limita en modo alguno por estos ejemplos.

35 En los respectivos ejemplos y ejemplos comparativos se llevaron a cabo varias mediciones mediante los métodos siguientes.

Ejemplos 1 a 5, Ejemplos comparativos 1 a 5 y Ejemplo de referencia 1.

< Preparación de los materiales compuestos >

40 De acuerdo con un método habitual, se prepararon unas composiciones de caucho con unas mezclas de alta concentración de azufre y con unas mezclas de baja concentración de azufre, en base a las composiciones de las mezclas que se muestran en la Tabla 1, y se prepararon las láminas de caucho (espesor: 20 mm) respectivas de acuerdo con las combinaciones de las composiciones de caucho de las mezclas de alta concentración de azufre y baja concentración de azufre mostradas en la Tabla 2. Luego, se pegaron entre sí y se vulcanizaron a 130°C durante 240 minutos para obtener los materiales compuestos de caucho respectivos.

45 < Evaluación de los materiales compuestos >

Los materiales compuestos de caucho preparados de este modo se sometieron a un ensayo de envejecimiento, en las condiciones de 80°C y 20 días en atmósfera de nitrógeno.

50 Después del ensayo de envejecimiento, se cortó la muestra en láminas paralelas a la superficie de pegado, y del caucho cortado en láminas (espesor: 1,5 mm) se sacaron con un punzón unas muestras en las partes separadas 1 mm y 15 mm de la interfase de la composición de caucho de la mezcla de baja concentración de azufre, para determinar el esfuerzo de cortadura por tracción (referido en lo sucesivo como TSb) en base a la norma JIS K 6521:2004. Las muestras obtenidas en la parte separada 1 mm de la interfase se refirieron como "proximidad de la interfase" y las muestras obtenidas en la parte separada 15 mm de la interfase se refirieron como "interior".

5 Mediante un índice se muestran los esfuerzos de cortadura por tracción antes del envejecimiento y después del envejecimiento, en donde el TSb del "interior" de las muestras respectivas se fijó en 100, y se determinó la relación del TSb de la "proximidad de la interfase" con él. La diferencia mayor entre los respectivos valores numéricos muestra que es mayor la diferencia entre el TSb de la parte central del miembro del material compuesto de caucho y el TSb de la proximidad de la interfase con otros miembros adyacentes. En la Tabla 2 se muestran los resultados de la evaluación de los mismos.

Tabla 1

Nº de la composición de caucho	Mezcla 1 de alta concentrac. de azufre	Mezcla 2 de alta concentrac. de azufre	Mezcla 1 de baja concentrac. de azufre	Mezcla 2 de baja concentrac. de azufre	Mezcla 3 de baja concentrac. de azufre	Mezcla 4 de baja concentrac. de azufre	Mezcla 5 de baja concentrac. de azufre	Mezcla 6 de baja concentrac. de azufre	Mezcla 7 de baja concentrac. de azufre	Mezcla 8 de baja concentrac. de azufre	Mezcla 9 de baja concentrac. de azufre
Caucho natural*1 (partes en masa)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Negro de carbón*2 (partes en masa)	50	50	40	40	40	40	40	40	40	55	55
Antioxidante 6PPD*3 (partes en masa)	1	1	1	1	1	1	2	1,5	3	2	1
Antioxidante 6PPD (moles)	-	-	0,0037	0,0037	0,0037	0,0037	0,0075	0,0056	0,0111	0,0075	0,0037
Hidrácida naftoica*4 (partes en masa)	-	-	-	-	-	-	-	1	-	-	-
Hidrácida naftoica (moles)	-	-	-	-	-	-	-	0,0035	-	-	-
Ácido esteárico (partes en masa)	1	1	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Óxido de cinc (partes en masa)	5	5	3	3	5	7	5	5	5	5	5
Agente acelerador de vulcanización*5 (partes en masa)	0,6	0,6	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Azufre (partes en masa)	6	4	2	3	2	2	2	2	2	2	2

Notas:

\*1: Caucho natural RSS #3.

\*2: Negro de carbón N330.

5 \*3: Antioxidante a base de amina "SANTOFLEX 6PPD", fabricado por FLEXSIS Inc.; el valor en moles se calculó a partir del valor en gramos en masa de las partes mezcladas, en base a 100 partes en masa del componente de caucho, suponiendo que el peso molecular era 268,4.

\*4: Hidracida naftoica: hidracida 3-hidroxi-N'-(1,3-dimetilbutiliden)-2-naftoica; el valor en moles se calculó a partir del valor de gramos en masa de las partes mezcladas, en base a 100 partes en masa del componente de caucho, suponiendo que el peso molecular era 284,4.

10 \*5: Agente acelerador de vulcanización: N,N-diciclohexil-2-benzotiacilsulfenamida, nombre comercial "Nocceler DZ-G", fabricado por Ouchi Shinko Chemical Industrial Co., Ltd.

Tabla 2

	Ejemplo comparativo					Ejemplo				Ejem. de referencia	Ejemplo	Ejemplo comparativo		
	1	2	3	4		1	2	3	4					
Material compuesto de caucho (combinación)	1	1	1	1	1	1	1	1	1	2	2	5	1	
														Nº de la composición de la mezcla de alta concentración de azufre
Diferencia de la concentración de azufre entre la mezcla de alta concentración de azufre y la mezcla de baja concentración de azufre (partes en masa)	4	3	4	4	4	4	4	4	4	4	4	2	1	4
Partes en masa de óxido de cinc: ecuación (I)	3,8	4,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,8	3,2	4,2	3,8
Cantidad de mezcla (partes en masa) de óxido de cinc	3	3	5	7	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5
Antioxidante y/o hidracida naftoica (moles);ecuación (II)	0,0070	0,0065	0,0070	0,0070	0,0070	0,0070	0,0070	0,0070	0,0070	0,0070	0,0070	0,0060	0,0055	0,0070
Cantidad de mezcla de antioxidante y/o hidracida naftoica (moles)	0,0037	0,0037	0,0037	0,0037	0,0075	0,0075	0,0112	0,0075	0,0075	0,0091	0,0112	0,0112	0,0037	0,0037
Partes en masa de óxido de cinc: ecuación (III)	5	6	5	5	5	5	5	5	5	5	5	4	5	5
Cantidad de mezcla (partes en masa) de óxido de cinc	3	3	5	7	5	5	5	5	5	5	5	5	3	5

	Ejemplo comparativo					Ejemplo					Ejem. de referencia	Ejemplo	Ejemplo comparativo
	1	2	3	4		1	2	3	4				
Antioxidante y/o hidracida naftoica (moles): ecuación (IV)	0,0090	0,0080	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0,0090	0,0060	0,0070	0,0090
Cantidad de mezcla (moles) de antioxidante y/o hidracida naftoica	0,0037	0,0037	0,0037	0,0037	0,0037	0,0075	0,0091	0,0112	0,0075	0,0037	0,0037	0,0112	0,0037
Esfuerzo de cortadura por tracción (TSb) antes del ensayo de envejecimiento	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	96	96	96	97	97	97	97	97	96	98	98	98	95
Esfuerzo de cortadura por tracción (TSb) después del ensayo de envejecimiento	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
	83	84	85	86	88	92	91	89	99	93	87		

En la Tabla 2 se puede encontrar lo siguiente.

5 En los Ejemplos 1 a 5 de la presente invención, se puede encontrar que mejoran los índices de los esfuerzos de cortadura por tracción (TSb) después del ensayo de envejecimiento, en comparación con los Ejemplos comparativos 1 a 5, y que mejoran en la medida en que los materiales compuestos satisfacen simultáneamente los requisitos (I) y (II) descritos anteriormente y en que los materiales compuestos satisfacen simultáneamente los requisitos (III) y (IV) descritos anteriormente.

10 En el material compuesto preparado en el Ejemplo de referencia 1 se puede encontrar que la diferencia de la concentración del azufre contenido en la composición de caucho de la mezcla con alta concentración de azufre y la composición de caucho de la mezcla con baja concentración de azufre es tan pequeña como 1 parte en masa, y que el esfuerzo de cortadura por tracción (TSb) después del ensayo de envejecimiento es tan alto como 99, y en el Ejemplo 7 se puede encontrar que el índice descrito anteriormente mejoró hasta 93.

#### **Aplicabilidad industrial**

15 La presente invención puede proporcionar un material compuesto de caucho mejorado en el problema que se origina por la diferencia de la concentración de un agente de mezcla, en particular azufre, entre composiciones de caucho adyacentes que comprenden una composición de caucho reticulado con azufre, sin utilizar materias primas y miembros nuevos, y un neumático preparado mediante la utilización del mismo.

20 En particular, la presente invención se puede aplicar a neumáticos para carga pesada en forma de un material compuesto para un miembro de caucho de revestimiento de cable de acero, que es una composición de caucho de alta concentración de azufre, y un miembro de caucho adyacente al mismo, que es una composición de caucho de baja concentración de azufre.

**REIVINDICACIONES**

1.- Un material compuesto de caucho constituido por al menos dos capas de unos miembros que comprenden una composición de caucho que contiene un caucho a base de dieno reticulado con azufre, en donde la diferencia de la concentración de azufre entre los miembros adyacentes del material compuesto de caucho descrito anteriormente es 1,5 partes en masa o más, en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho descrita anteriormente; en donde se mezcla óxido de cinc en una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (I), en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho de baja concentración de azufre entre los miembros adyacentes; y en donde se mezcla un antioxidante y/o un compuesto de hidracida naftoica en una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (II), en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho de baja concentración de azufre:

$$\text{cantidad de mezcla (partes en masa) de óxido de cinc en la composición de caucho de baja concentración de azufre} > Sb \times 1,3 + (Sa - Sb) \times 0,3 \quad (I)$$

(en donde Sa representa la cantidad de mezcla (partes en masa) de azufre en la composición de caucho de alta concentración de azufre, y Sb representa la cantidad de mezcla (partes en masa) de azufre en la composición de caucho de baja concentración de azufre) y

$$\text{cantidad de mezcla (moles) del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica en la composición de caucho de baja concentración de azufre} > 0,005 + (Sa - Sb) / 2.000 \quad (II)$$

(en donde Sa y Sb representan los mismos contenidos que se describen en la ecuación (I)).

2.- Un material compuesto de caucho según la reivindicación 1, en donde la cantidad de mezcla de óxido de cinc, en base a 100 partes en masa del componente de caucho en la composición de caucho de baja concentración de azufre descrita anteriormente, es una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (III), y la cantidad de mezcla del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica es una cantidad que satisface la condición mostrada en la siguiente ecuación (IV):

$$\text{cantidad de mezcla (partes en masa) de óxido de cinc en la composición de caucho de baja concentración de azufre} \geq Sb \times 1,5 + (Sa - Sb) \times 0,5 \quad (III)$$

(en donde Sa y Sb representan los mismos contenidos que se describen en la ecuación (I)) y

$$\text{cantidad de mezcla (moles) del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica en la composición de caucho de baja concentración de azufre} > 0,005 + (Sa - Sb) / 1.000 \quad (IV)$$

(en donde Sa y Sb representan los mismos contenidos que se describen en la ecuación (I)).

3.- Un material compuesto de caucho según la reivindicación 1 ó 2, en donde al menos 50% en masa del antioxidante y/o el compuesto de hidracida naftoica que se ha mezclado en la composición de caucho de baja concentración de azufre es un antioxidante a base de amina y/o un derivado de hidracida 3-hidroxi-2-naftoica.

4.- Un material compuesto de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde al menos 50% en masa del componente de caucho que constituye la composición de caucho de baja concentración de azufre es poliisopreno.

5.- Un material compuesto de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cantidad de mezcla de negro de carbón, que es un material de carga para refuerzo que constituye la composición de caucho de baja concentración de azufre, es 50 partes en masa o menos en base a 100 partes en masa del componente de caucho.

6.- Un neumático caracterizado por utilizar un material compuesto de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un miembro que no se pone en contacto directo con el aire ambiente.

7.- Un neumático según la reivindicación 6, que es un neumático para carga pesada.