

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 593 494**

51 Int. Cl.:

C08L 85/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 5/55 (2006.01)
C08G 79/00 (2006.01)
C08J 5/10 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08G 83/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.09.2009** **PCT/EP2009/006631**
87 Fecha y número de publicación internacional: **18.03.2010** **WO10028851**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.09.2009** **E 09778506 (7)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.07.2016** **EP 2326687**

54 Título: **Composición elastomérica que comprende un polímero que porta cobalto**

30 Prioridad:

12.09.2008 EP 08016087
18.09.2008 US 136596 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
09.12.2016

73 Titular/es:

UMICORE (100.0%)
Rue du Marais 31
1000 Bruxelles, BE

72 Inventor/es:

CLAUWAERT, EDDY y
KAMPHUIS, BERT-JAN

74 Agente/Representante:

DEL VALLE VALIENTE, Sonia

ES 2 593 494 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 elastomérica que comprende un polímero que porta cobalto

5 La invención se refiere a composiciones elastoméricas que comprenden compuestos poliméricos que portan cobalto, en particular para su uso como promotores de adhesión metal-caucho (RAP) en productos tales como neumáticos, cintas y tubos flexibles.

10 Se han ensayado muchas formulaciones para este tipo de aplicación. De acuerdo con la práctica actual, se usan típicamente sustancias que portan cobalto. De hecho, el cobalto parece tener una función esencial en la consecución de la adhesión deseada. Son sustancias activas conocidas, entre otras, estearatos, naftenatos, resinatos, decanoatos, boro-decanoatos de cobalto, y muchas otras formas de acilatos. Pueden encontrarse ejemplos en los documentos GB-1338930, EP-0065476, US-4340515 y GB-972804.

15 Aunque estas sustancias parecen potenciar la adhesión de metal-caucho, todas ellas también acarrearán desventajas significativas. La mayoría de estos RAP muestran, por ejemplo, una biodisponibilidad relativamente alta de cobalto, según se indica por los ensayos de deslavado acuoso. Esto es una preocupación a la vista de la bien conocida toxicidad del cobalto. Otros RAP, tales como aquellos basados en productos naturales, pueden ofrecer solo una calidad bastante variable.

20 Según se añaden los RAP al caucho, estos pueden, en determinadas circunstancias, y como un efecto secundario no deseable, interferir con las características del caucho. Uno tiende por tanto generalmente a minimizar las adiciones de RAP, mientras que sin embargo se asegura de que se obtiene una concentración de cobalto suficiente en el caucho. Esto conduce al uso de los RAP con una concentración relativamente alta de cobalto, una característica que tiende a empeorar más su toxicidad.

Por tanto, el objetivo de la presente invención es proporcionar una formulación de RAP que combine una alta concentración de cobalto con una baja solubilidad del cobalto en medios acuosos.

30 Para este fin, y según la invención, se presenta una familia de polímeros con una alta concentración de cobalto (Co), que ofrecen baja solubilidad en cobalto, proporcionando todavía excelentes propiedades como promotores de adhesión.

El polímero que se usa según la invención comprende secuencias de cobalto-carboxilato, con un contenido de Co de al menos 3% en peso, y con un peso molecular promedio de más de 2000.

35 Se prefiere un polímero con una concentración de Co superior al 10%, o incluso superior al 12%.

Se entiende que la repetición de secuencias de Co-carboxilato corresponde a moléculas de polímero con al menos 2, y, preferiblemente, 3 o más grupos Co-dicarboxilato, que forman una parte integral de la estructura principal de la molécula de polímero.

En otra realización, el polímero comprende además uno o más grupos borato.

45 El polímero contiene preferiblemente insaturación residual.

La presente invención se refiere a una composición elastomérica no vulcanizada que comprende el polímero mencionado anteriormente y caucho.

50 Otra realización de la presente invención se refiere a un material compuesto de caucho-metal obtenible mediante vulcanización de la composición elastomérica no vulcanizada mencionada anteriormente en presencia de una o más partes metálicas. El objeto obtenido de este modo puede ser típicamente un neumático, una cinta o un tubo flexible.

Una realización adicional se refiere al uso del polímero mencionado anteriormente como un promotor de adhesión de caucho-metal, en particular para la preparación de un material compuesto que comprende una composición elastomérica no vulcanizada y una o más partes metálicas.

El material compuesto no vulcanizado mencionado anteriormente puede usarse para la fabricación de un material compuesto de caucho-metal vulcanizado, en particular para la fabricación de un neumático, una cinta o un tubo flexible.

60 También se desvela un proceso para la síntesis del polímero mencionado anteriormente, que comprende secuencias de Co-carboxilato, con un contenido de Co de al menos 3% en peso, y con un peso molecular promedio superior a 2000. El proceso comprende las etapas de:

65 - seleccionar una primera cantidad de x moles de uno o más ácidos monocarboxílicos o de un precursor correspondiente, con C4 a C36;

- seleccionar una segunda cantidad de y moles de un ácido policarboxílico n-básico o de un precursor correspondiente con C4 a C36;
 - seleccionar una tercera cantidad de z moles de una fuente de Co^{2+} ;
 - por lo cual $1,0 < (x + ny) / 2z < 1,2$ y $0 < x / y < 1$; y,
- 5 - mezclar y calentar los ácidos carboxílicos y la fuente de Co^{2+} a de 100 a 250 °C, eliminando de este modo los subproductos de reacción volátiles.

10 Deben evitarse temperaturas de síntesis por encima de 250 °C puesto que esto daría como resultado la descomposición de los ácidos carboxílicos. Por tanto, es aconsejable seleccionar polímeros que tengan un punto de fusión inferior a 250 °C, puesto que esto permitirá una agitación adecuada de los productos de reacción usando un equipo industrial común, a la vez que se minimiza la descomposición térmica. Además, se prefieren polímeros con un peso molecular promedio inferior a 10000 para garantizar una viscosidad suficientemente baja durante la síntesis.

15 Los productos recién desarrollados comprenden un contenido de Co adecuadamente alto. Sin embargo, tienden a mostrar una baja solubilidad de Co en medios acuosos, mientras que demuestran una actividad excelente como RAP. Por tanto, parece que incrustar el Co en cadenas de polímero reduce significativamente la solubilidad en agua del Co, sin perjudicar su actividad como RAP.

20 Los métodos de síntesis están basados en la reacción entre ácidos mono y policarboxílicos, y un reactante de cobalto básico, tal como hidróxido de cobalto. También, pueden sustituirse grupos borato por parte de los grupos carboxilato. Los polímeros resultantes muestran típicamente un amplio intervalo de pesos moleculares, según se demuestra por Cromatografía de Permeación en Gel (CPG).

25 Para las determinaciones de CPG, se usa un PL-CPG-50 de Polymer Laboratories®. Las columnas se cargan con gel de poliestireno como fase estacionaria, y la respuesta se calibra usando soluciones de poliestireno suministradas convencionales. Las muestras se disuelven en tetrahidrofurano, que también se usa como eluyente. La detección se realiza mediante el detector de R1 convencional.

30 El peso molecular promedio se determina mediante métodos de cálculo convencionales, tales como los que se usan normalmente en la formulación de poliésteres y poliésteres modificados con aceite. Tal método se describe en "Alkyd Resin Technology", T.C. Patton, Interscience Publ. 1962, pág. 82, 83, 106 y 107.

35 El método de síntesis permite muchas modificaciones y sustituciones. Esto puede ponerse en práctica para ajustar las propiedades físicas y químicas de los compuestos resultantes. De hecho, cuando se usan solo ácidos mono y policarboxílicos, se obtienen estructuras lineales de bajo punto de fusión. El uso de ácidos tri o tetracarboxílicos da como resultado estructuras tridimensionales, que también muestran generalmente un punto de fusión mayor. El punto de fusión es un parámetro relevante, que define la técnica preferida para mezclar homogéneamente la cantidad deseada de RAP con el caucho.

40 Pueden sintetizarse moléculas poliméricas insaturadas seleccionando consecuentemente ácidos carboxílicos insaturados como productos de partida. Los polímeros insaturados así obtenidos tienden a co-vulcanizarse, volviéndose de este modo una parte integral del caucho. Esto reduce el riesgo de una influencia perjudicial del RAP añadido sobre las características finales del caucho.

45 Los compuestos inventados pueden además usarse individualmente o como mezclas, a discreción del usuario. Las sustancias pueden además modificarse mezclándolas con diluyentes reactivos o no reactivos.

50 Las Figuras 1 a 3 muestran ejemplos de estructuras específicas que se cree que se obtienen según los ejemplos a continuación. El átomo designado por M, es cobalto.

La Figura 1 muestra la fórmula estructural de polímeros esencialmente lineales. R1, R2 y R3 son grupos alquilo con 5 a 36 átomos de carbono, lineales o ramificados, insaturados o saturados. R2 es la parte central de un ácido di-carboxílico. El Ejemplo 1 ilustra la síntesis de tal compuesto.

55 La Figura 2 muestra la fórmula estructural de polímeros tridimensionales ramificados. R1, R2, R3, R4 y R5 son grupos alquilo con de 5 a 36 átomos de carbono, lineales o ramificados, insaturados o saturados. R2', R3', R2'' y R3'' son las partes laterales de R2 después de la adición de dieno. El Ejemplo 2 ilustra la síntesis de tal compuesto.

60 La Figura 3 muestra la fórmula estructural de polímeros que contienen boro. R6, R7 y R8, son sustituyentes según las estructuras de las Figuras 3a, 3b y 3c, con Ri siendo R1, R2 o R3. El Ejemplo 3 ilustra la síntesis de tal compuesto.

Ejemplo 1

65 El aparato usado para la síntesis comprende un recipiente de reacción de vidrio de fondo redondo de 2 l de capacidad, equipado con un agitador, medios de calentamiento, un condensador de agua refrigerado y con provisiones para un flujo de nitrógeno.

Se añaden:

- 5
- 350 g de ácido neo-decanoico; y,
 - 590 g de ácidos grasos diméricos.

10 La mezcla se agita en una atmósfera de nitrógeno y la temperatura se eleva a 120 °C. Se añaden en pequeñas porciones 190 g de hidróxido de cobalto durante un periodo de 6 h, durante el cual la temperatura de reacción se eleva lentamente a de 160 a 170 °C, de manera que se mantenga la viscosidad dentro del intervalo para que el agitador funcione normalmente. La mezcla de reacción se mantiene a 180 °C durante 2 h, para finalizar la reacción.

El producto obtenido es una masa fundida homogénea de color azulado oscuro. Después, este se vierte para refrigeración en un sólido friable, que después se muele o granula.

15 El punto de fusión, según se determina por el método de Ball & Ring, es 120 °C. El producto contiene 11,2% de Co (en peso). Su peso molecular promedio es 3700.

Ejemplo 2

20 Se añaden en un aparato similar al del Ejemplo 1:

- 576 g de ácidos grasos de Tall Oil; y,
- 98 g de anhídrido maleico.

25 La mezcla se agita mientras la temperatura se eleva a 90 °C. Después se añaden:

- 40 g de agua.

30 La mezcla de reacción se calienta a aproximadamente a 100 °C durante 30 minutos. Después, se añaden en pequeñas porciones:

- 190 g de hidróxido de cobalto.

35 Después de la adición de los primeros 50 g de hidróxido de cobalto, la temperatura se eleva lentamente a 120 °C, retirando así por ebullición el exceso y el agua de la reacción. Después, se continúa la adición durante un periodo de 6 h, aumentando la temperatura según sea necesario para permitir la agitación. Con la adición final, la temperatura alcanza aproximadamente 250 °C. Esta temperatura se mantiene durante 2 h más.

40 El producto obtenido es una masa fundida de color azulado oscuro, que se vierte para refrigeración en forma de un producto sólido friable de color azulado oscuro. Este puede molerse para dar un polvo o granularse.

El punto de fusión es 220 °C, y la concentración de Co es 14,6%. El peso molecular promedio es 2800.

Ejemplo 3

45 Se añaden en un aparato similar al del Ejemplo 1:

- 50
- 365 g de ácido neo-decanoico;
 - 490 g de ácidos grasos diméricos; y,
 - 15,25 g de ácido acético glacial.

Los componentes se mezclan y la temperatura se eleva a 80 °C. Después, se añaden en pequeñas porciones:

- 55
- 180 g de hidróxido de cobalto.

Durante la adición, la temperatura se eleva según sea necesario para el funcionamiento normal del agitador. Finalmente, se alcanza una temperatura de 165 °C. La mezcla de reacción se mantiene a esta temperatura durante 1 h.

Después, se añaden lentamente:

- 60
- 39,40 g de éster de ortoborato de tributilo.

La temperatura se aumenta lentamente a 230 °C, donde se mantiene durante 1 h.

65 El producto obtenido es una masa fundida de color azulado oscuro, que se vierte para refrigeración en forma de un producto sólido friable de color azulado oscuro. Este puede molerse para dar un polvo o granularse.

El punto de fusión es 150 °C, y la concentración de Co es 11,4%. El peso molecular promedio es 4900.

Ejemplo 4

Se realizan experimentos para determinar la solubilidad acuosa del Co en los polímeros inventados. Estos ensayos son relevantes como indicadores para la biodisponibilidad de Co.

Se usan como disolvente, agua pura, así como una solución acuosa fisiológica que contiene 0,9 g/l de NaCl. Los ensayos de deslavado se realizan según el método de matraz estándar OCDE 105, según se describe en la directriz de la OCDE para el Ensayo de Compuestos Químicos, adoptada el 27 de julio de 1995, y en el Diario Oficial de la Unión Europea L 383 A, 54-62 (1992).

La solubilidad de 3 polímeros típicos según la invención se compara con la de 3 productos comerciales. Los resultados se resumen en la Tabla 1.

Tabla 1: Solubilidad de Co en agua y en una solución al 0,9% de NaCl

Producto	Disolvente	Co (mg/l)
Polímero ex. Ejemplo 1	Agua	65
	NaCl al 0,9%	40
Polímero ex. Ejemplo 2	Agua	170
	NaCl al 0,9%	164
Polímero ex. Ejemplo 3	Agua	44
	NaCl al 0,9%	20
Co-acetilacetato (*)	Agua	1600
	NaCl al 0,9%	1400
Co-boro-neo-decanoato (*)	Agua	990
	NaCl al 0,9%	1080
Manobond® 680C (*)	Agua	830
	NaCl al 0,9%	790
(*) Ejemplo comparativo		

Los polímeros según la invención liberan únicamente cantidades muy limitadas de Co. Los resultados inferiores a 200 mg/l se consideran como aceptables.

Ejemplo 5

En este ejemplo, se ensaya y se compara la eficacia como RAP de los polímeros inventados con la de productos comerciales.

Para este fin, se determina la fuerza de adhesión máxima de caucho a acero recubierto de latón para compuestos de caucho que contienen diferentes RAP. Todos los RAP se añaden a un nivel equivalente a 0,2 pcc (por ciento de caucho) de Co, que es una concentración típica.

La Tabla 2 muestra la composición del caucho, mientras que la Tabla 3 muestra los resultados en términos de fuerzas de arrancamiento.

Tabla 2: Composición del caucho

Producto	Cantidades relativas (pcc)
Caucho natural SMR CV20	100
Carbono HAF 326	50
Óxido de cinc	8
Ácido esteárico	0,5
TMQ (1)	1
DCBS (2)	1
Azufre (molido)	5
Aceite de procesamiento aromático	4
(1) polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (agente anti-envejecimiento)	
(2) N,N-Diciclohexil-2-benzotiacil sulfonamida (acelerador)	

Los compuestos de caucho, incluidos los RAP, se preparan según procedimientos industriales convencionales en un mezclador interno con capacidad nominal de 1,5 l. La temperatura de descarga es de 157 a 162 °C. El azufre y DCBS se mezclan según los procedimientos industriales convencionales a una temperatura de 60 °C en un mezclador abierto de dos rodillos.

Se preparan piezas de ensayo con 10 alambres cada una según el estándar ruso GOST 14863-69, y posteriormente se envejecen manteniéndolas en agua con NaCl al 5% a 23 °C durante 7 días. La temperatura de vulcanización es 160 °C, durante un tiempo de $t_{95} + 8$ minutos. Esto corresponde a aproximadamente 14 a 18 minutos, dependiendo del compuesto. El alambre usado es acero revestido de latón 3 x 7 x 0,22 de Bekaert®.

Las fuerzas máximas necesarias para arrancar el cable fuera del caucho, tanto antes como después del envejecimiento de las piezas de ensayo, se indican en la Tabla 3.

Tabla 3: Fuerzas de arrancamiento

Producto	Fuerza de arrancamiento (N)	
	Antes del envejecimiento	Después del envejecimiento
No tratado (sin RAP) (*)	195 +/- 8	195 +/- 4
Polímero ex. Ejemplo 1	471 +/- 26	429 +/- 19
Polímero ex. Ejemplo 2	592 +/- 20	501 +/- 31
Polímero ex. Ejemplo 3	480 +/- 24	406 +/- 12
Manobond® 680C (*)	536 +/- 22	518 +/- 26
(*) Ejemplo comparativo		

Los resultados muestran un potenciamiento significativo de la adhesión cuando se usan los RAP según la invención, tanto antes como después del envejecimiento, comparable en magnitud a un producto industrial estándar. Este nivel de rendimiento se considera como más que adecuado.

Ejemplo 6

Este experimento se realiza con materiales y en condiciones similares a las del Ejemplo 5, pero con las siguientes diferencias:

- se usa cable 7 x 4 x 0,22 de Bekaert®;
- la temperatura de vulcanización y el tiempo son 162 °C y 15,5 minutos;
- la concentración de RAP es 0,15 pcc de Co;
- el método de ensayo está de acuerdo con la norma ASTM 2229-04;
- el número de cables por ensayo asciende a 7;
- el envejecimiento se realiza a 100 °C al aire durante 72 h.

La composición del caucho también es ligeramente diferente a la del Ejemplo 5, según la Tabla 4.

Tabla 4: Composición del caucho

Producto	Cantidades relativas (pcc)
Caucho natural TSR 10	100
Carbono HAF 326	55
Óxido de cinc	8
Ácido esteárico	0,5
6PPD	1
TMQ (1)	1
DCBS (2)	1,1
Azufre Crystex OT 20	5
Resina SP 1068	2
(1) polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (agente anti-envejecimiento)	
(2) N,N-Diciclohexil-2-benzotiacil sulfonamida (acelerador)	

Las fuerzas máximas necesarias para arrancar el cable fuera del caucho, tanto antes como después del envejecimiento de las piezas de ensayo, se indican en la Tabla 5.

Tabla 5: Fuerzas de arrancamiento

Producto	Fuerza de arrancamiento (N)	
	Antes del envejecimiento	Después del envejecimiento
No tratado (sin RAP) (*)	364 +/- 27	235 +/-14
Polímero ex. Ejemplo 1	708 +/- 53	568 +/- 50
Polímero ex. Ejemplo 2	611 +/- 69	546 +/- 91
Polímero ex. Ejemplo 3	644 +/- 63	647 +/- 21
Co-boro-neo-decanoato (*)	806 +/- 50	626 +/- 38
Co-resinato (*)	824 +/- 97	695 +/- 66
(*) Ejemplo comparativo		

- 5 Los resultados muestran un potenciamiento significativo de la adhesión cuando se usan los RAP según la invención, tanto antes como después del envejecimiento, comparable en magnitud a productos industriales estándar. Este nivel de rendimiento se considera como más que adecuado.

REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición elastomérica no vulcanizada, que comprende un polímero que comprende secuencias de cobalto-carboxilato que forman una parte integral de la estructura principal del polímero con un contenido de cobalto de al menos 3% de Co en peso de polímero y un peso molecular promedio de más de 2000, según se determinó de acuerdo con "Alkyd Resin Technology", T.C. Patton, Interscience Publ. 1962, pág. 82, 83, 106 y 107, y caucho.
- 10 2. Composición elastomérica no vulcanizada según la reivindicación 1, en donde el polímero comprende además uno o más grupos borato.
3. Material compuesto de caucho-metal obtenible mediante vulcanización de la composición según las reivindicaciones 1 o 2, en la presencia de una o más partes metálicas.
- 15 4. Material compuesto de caucho-metal según la reivindicación 3, por lo cual dicho material compuesto es un neumático, una cinta o un tubo flexible.
- 20 5. Uso de un polímero que comprende secuencias de cobalto-carboxilato que forman una parte integral de la estructura principal del polímero con un contenido de cobalto de al menos 3% de Co en peso de polímero y un peso molecular promedio de más de 2000, según se determinó de acuerdo con "Alkyd Resin Technology", T.C. Patton, Interscience Publ. 1962, pág. 82, 83, 106 y 107, como un promotor de adhesión de caucho-metal.
6. Uso del polímero según la reivindicación 5, en donde el polímero además comprende uno o más grupos borato.

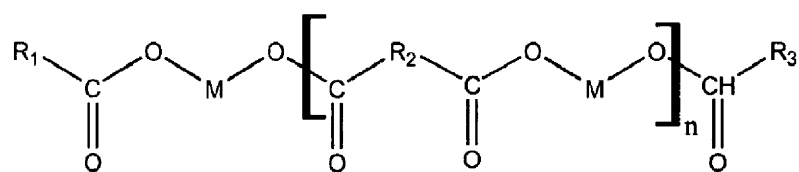


Fig. 1

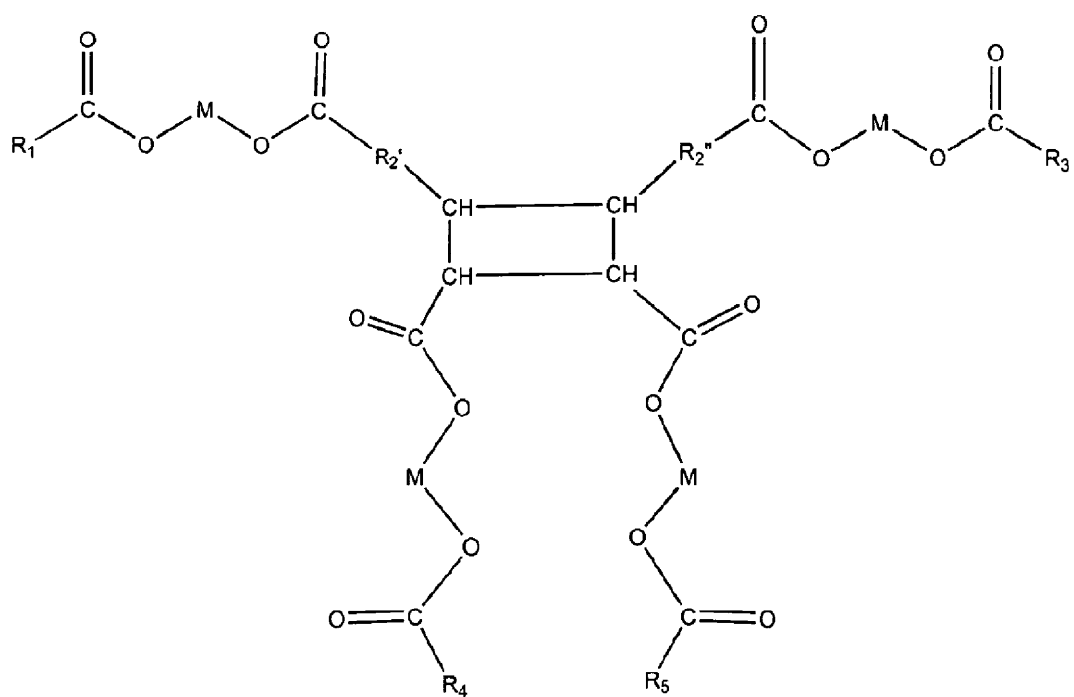


Fig. 2

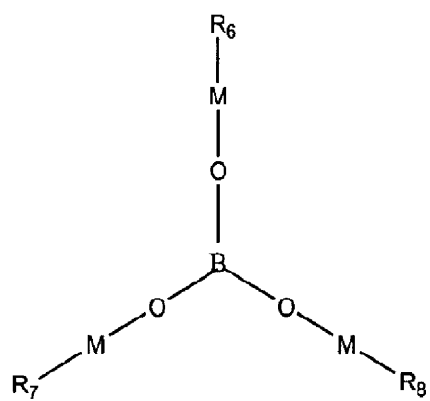


Fig. 3

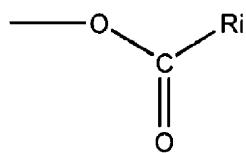


Fig. 3a

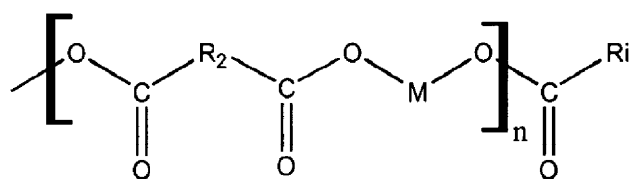


Fig. 3b

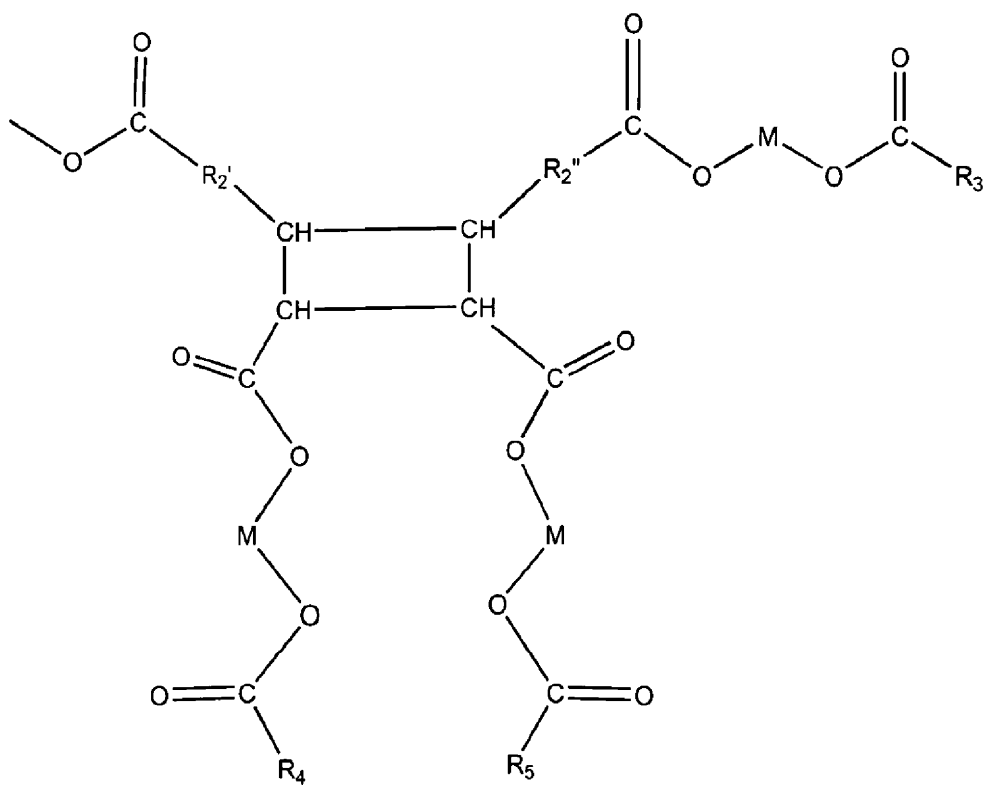


Fig. 3c