

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 700 780**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/09 (2006.01)

C08K 5/548 (2006.01)

C08K 5/098 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.07.2010 PCT/JP2010/061905**

87 Fecha y número de publicación internacional: **03.02.2011 WO11013513**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.07.2010 E 10804259 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2018 EP 2460848**

54 Título: **Carga para uso en composición de caucho y caucho**

30 Prioridad:

31.07.2009 JP 2009180040

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

19.02.2019

73 Titular/es:

**OSAKA SODA CO., LTD. (100.0%)
12-18 Awaza 1-chome, Nishi-ku, Osaka-shi
Osaka 550-0011, JP**

72 Inventor/es:

**ICHINO,TOMOYUKI;
YAMADA,NOBUO y
NAKAMURA,SHOUKICHI**

74 Agente/Representante:

MANRESA VAL, Manuel

Observaciones:

**Véase nota informativa (Remarks, Remarques o
Bemerkungen) en el folleto original publicado por
la Oficina Europea de Patentes**

ES 2 700 780 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

Carga para uso en composición de caucho y caucho.

5 CAMPO TÉCNICO

La presente invención se refiere a un compuesto de relleno para caucho obtenido añadiendo ácido láctico.

10 ANTECEDENTES DE LA TÉCNICA

10 En los últimos años se están utilizando cada vez más los neumáticos que contienen sílice, que pueden proporcionar una eficiencia elevada en lo que se refiere al combustible y un alto rendimiento de frenado. Desafortunadamente, la adición de sílice aumenta considerablemente la viscosidad del compuesto de caucho y, por lo tanto, se añade un agente de adherencia de silano para reducir el aumento de viscosidad. Se conoce
15 asimismo que un agente de adherencia de silano de este tipo reacciona con grupos silanol en la superficie de la sílice para reducir la interacción entre las partículas de sílice y disminuir la tangente de pérdida y el módulo elástico dinámico del caucho.

20 Sin embargo, la velocidad de la reacción entre la sílice y el agente de adherencia de silano es muy baja, y resulta necesario un proceso de amasamiento a una temperatura elevada, o dos o más procesos de amasamiento para una reacción suficiente entre los mismos. No se prefiere un proceso de amasamiento a una temperatura elevada ya que puede provocar la gelificación del caucho e imposibilitar el procesamiento. Resulta complicado realizar dos o más procesos de amasamiento, aunque no existe problema alguno con la gelificación del caucho.

25 Para resolver los problemas anteriores, se propone un agente de adherencia que presenta una reactividad elevada con la sílice y que se considera capaz de proporcionar una buena procesabilidad, pero dicho agente de adherencia adolece de muchos problemas prácticos en relación con la rentabilidad, etc.

30 Se han intentado utilizar diversas técnicas tales como la adición de un organosilano o ácido bórico para acelerar la reacción entre la sílice y un agente de adherencia de silano. Desafortunadamente, dicho aditivo adolece de un problema tal como la necesidad de un material de silano bruto que es costoso o el uso de ácido bórico que es muy tóxico (véanse los documentos de patente 1 y 2).

35 El documento de patente 3 da a conocer un intento de tratamiento previo directo de la sílice húmeda con un agente de adherencia de silano de tal modo que se puede obtener un compuesto de caucho con unas buenas propiedades de reticulación. Con dicho procedimiento se alcanzan algunos resultados positivos, pero adolece algunos problemas con respecto a la rentabilidad y el manejo de los costes, tal como la utilización de un catalizador de alcoxitanio que presente una alta reactividad con el agua.

40 DOCUMENTOS DE LA TÉCNICA ANTERIOR:

Documentos de patente

45 Documento de patente 1: Solicitud de patente japonesa en trámite JP-A-2005-002 065

Documento de patente 2: JP-A-2007-077 322

Documento de patente 3: JP-A-2006-249 387

50 SUMARIO DE LA INVENCION

PROBLEMAS QUE RESUELVE LA PRESENTE INVENCION:

55 En vista de lo anterior, un objetivo de la presente invención comprende proporcionar: un compuesto de relleno que pueda proporcionar unas buenas características dinámicas al caucho; una sustancia de relleno obtenida mediante la reacción de dicho compuesto de relleno; un compuesto de caucho que comprende dicha sustancia de relleno; y un producto de la reacción de reticulación del mismo.

MEDIOS PARA RESOLVER LOS PROBLEMAS

60 Como resultado de estudios exhaustivos orientados a resolver los problemas anteriores, los presentes inventores han descubierto que el ácido láctico, que presenta un grupo hidroxilo y un grupo carboxilo por molécula, puede acelerar particularmente la reacción entre una sustancia de relleno basada en la sílice y un agente de adherencia de silano y se puede alcanzar el objetivo mediante un compuesto de relleno que contiene una sustancia de relleno basada en la sílice, un agente de adherencia de silano y ácido láctico; una sustancia de relleno obtenida
65

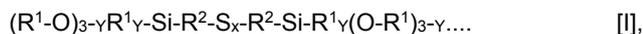
mediante la reacción del compuesto de relleno; un compuesto de caucho que contiene la sustancia de relleno; y el producto de la reacción de reticulación del mismo; o un compuesto que comprende un caucho de dieno, una sustancia de relleno basada en la sílice, un agente de adherencia de silano y ácido láctico; y un producto de la reacción de reticulación del mismo.

5 Específicamente, la presente invención se refiere a un compuesto de relleno para el caucho que comprende 100 partes en peso de una sustancia de relleno basada en la sílice, entre 2 y 25 partes en peso de un agente de adherencia de silano, y entre 0,1 y 10 partes en peso de ácido láctico.

10 En el compuesto de relleno para caucho de la presente invención, el hidroxiácido y/o la sal del hidroxiácido es preferentemente un hidroxiácido alifático con un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y/o una sal de un hidroxiácido alifático con un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 o un hidroxiácido aromático con un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 18 y/o una sal de un hidroxiácido aromático con un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 18. Se prefiere particularmente un
15 hidroxiácido que presente los grupos carboxilo e hidroxilo unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono adyacentes.

En el compuesto de relleno para caucho de la presente invención, el agente de adherencia de silano es preferentemente un agente de adherencia de polisulfursilano representado por la Fórmula [I]:

20 Fórmula 1



25 en la que R¹ es un grupo hidrocarbúrico monovalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 18, R² es un grupo hidrocarbúrico divalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 9, X está comprendido entre 2 y 6, e Y es un número entero que comprende 0, 1 o 2.

30 El compuesto de relleno para caucho de la presente invención comprende preferentemente entre 0,5 y 2,0 equivalentes molares de un material básico por equivalente molar del grupo carboxilo en el hidroxiácido.

En el compuesto de relleno para caucho de la presente invención, la sustancia de relleno basada en la sílice es preferentemente sílice húmeda con un área superficial específica BET comprendida entre 20 y 250 m²/g, y la sílice húmeda presenta preferentemente un tamaño de partícula aparente de 100 nm o inferior. La sustancia de
35 relleno basada en la sílice presenta preferentemente un contenido en agua del 4% en peso o inferior, y la sustancia de relleno basada en la sílice se puede haber sometido previamente a un tratamiento térmico.

40 El compuesto de relleno para caucho de la presente invención se obtiene preferentemente mediante la reacción entre la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia en el compuesto de relleno anterior para caucho.

El compuesto de caucho de la presente invención comprende preferentemente 100 partes en peso de un caucho de dieno y entre 5 y 120 partes en peso de la sustancia de relleno anterior.

45 Se da a conocer un compuesto de caucho que comprende sílice y que comprende 100 partes en peso de un caucho de dieno, entre 10 y 120 partes en peso de una sustancia de relleno basada en la sílice, entre 0,5 a 20 partes en peso de un agente de adherencia de silano y entre 0,1 a 10 partes en peso de un hidroxiácido y/o una sal del hidroxiácido.

50 En el compuesto de caucho que comprende sílice, el hidroxiácido y/o la sal del hidroxiácido es preferentemente un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y/o una sal de un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 o un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 18 y/o una sal de un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 18.
55

En el compuesto de caucho que comprende sílice, el agente de adherencia de silano es preferentemente un agente de adherencia de polisulfursilano representado por la Fórmula [I]:

60 Fórmula 2



65 en la que R¹ es un grupo hidrocarbúrico monovalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 18, R² es un grupo hidrocarbúrico divalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 9, X está comprendido entre 2 y 6, e Y es un número entero que comprende 0, 1 o 2.

El compuesto de caucho reticulable de la presente invención comprende preferentemente el compuesto de caucho anterior y un agente reticulante.

5 El producto reticulado de la presente invención comprende preferentemente un producto de la reacción de reticulación del compuesto de caucho reticulable.

El neumático de la presente invención comprende preferentemente el producto reticulado.

10 El amortiguador de vibraciones de caucho de la presente invención comprende preferentemente el producto reticulado.

EFFECTOS DE LA PRESENTE INVENCION

15 En el compuesto que comprende una sustancia de relleno basada en la sílice, un agente de adherencia de silano y ácido láctico, la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia pueden reaccionar eficientemente, de tal modo que se puede reducir el tiempo requerido para tratar la superficie de la sustancia de relleno basada en la sílice con el agente de adherencia, lo que facilita la obtención de una sustancia de relleno para caucho.

20 En el compuesto que comprende un caucho de dieno, una sustancia de relleno basada en la sílice, un agente de adherencia de silano y ácido láctico, la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia de silano en la mezcla de caucho de dieno se dejan reaccionar eficientemente mediante amasamiento, de tal modo que se alcanza un efecto de acoplamiento suficiente únicamente mediante un solo procedimiento de amasamiento.

25 Puesto que la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia de silano reaccionan de eficientemente, el producto reticulado obtenido según la presente invención presenta características dinámicas, es decir, una tangente de pérdida baja ($\tan \delta$).

FORMAS DE REALIZACION DE LA PRESENTE INVENCION

30 En primer lugar, se describirán en detalladamente el compuesto de relleno para caucho, la sustancia de relleno obtenida del compuesto de relleno para caucho y el compuesto de caucho que comprende la sustancia de relleno.

Compuesto de relleno para caucho

35 El compuesto de relleno para caucho de la presente invención, que corresponde a un compuesto que no experimenta una reacción entre una sustancia de relleno basada en la sílice y un agente de adherencia de silano, comprende por lo menos una sustancia de relleno basada en la sílice, un agente de adherencia de silano, ácido láctico.

Sustancia de relleno basada en la sílice

45 Aunque la sustancia de relleno basada en la sílice para utilizar en una forma de realización de la presente invención puede ser arcilla, mica, sílice seca o similar, es preferentemente sílice húmeda con un área superficial específica BET comprendida entre 20 y 250 m²/g, más preferentemente sílice húmeda con un área superficial específica BET comprendida entre 50 y 200 m²/g. El área superficial específica se encuentra comprendida preferentemente entre 20 m²/g y 250 m²/g, ya que en este intervalo se pueden obtener unas propiedades de refuerzo suficientes para el caucho y la reactividad con el agente de adherencia de silano será buena.

50 En una forma de realización de la presente invención se puede utilizar sílice comercialmente disponible, cuyos ejemplos comprenden Nipsil VN-3, AQ, ER y E743 fabricados por Tosoh Silica Corporation, TOKUSIL 255, UR, GU, y 233 fabricados por Tokuyama Corporation, y ULTRASIL VN3 y VN2 fabricados por Degussa AG.

55 El tamaño de partícula aparente de la sustancia de relleno basada en la sílice corresponde a un tamaño de partícula medio, que se puede medir utilizando uno o más tamices o un pulvómetro (Elzone 280 PC, fabricado por Particle Data Inc.). Se pueden medir partículas pequeñas con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 10 μ m utilizando un pulvómetro, mientras que las partículas grandes con un tamaño medio de partícula de aproximadamente 100 μ m se miden ventajosamente utilizando uno o más tamices.

60 El tamaño de partícula aparente de la sustancia de relleno basada en la sílice es preferentemente de 100 μ m o inferior, más preferentemente de 80 μ m o inferior. Cuando el tamaño de partícula aparente es de 100 μ m o inferior, los grupos silanol de la superficie de la carga basada en la sílice se pueden someter suficientemente al procedimiento de tratamiento al mismo tiempo que se evita que las partículas de la sustancia de relleno basadas en la sílice se acumulen, lo que se prefiere.

65

5 El contenido de agua (% en peso) de la sustancia de relleno basada en la sílice no se encuentra siempre limitado siempre que no se altere el efecto de acelerar la reacción entre la sílice y el agente de adherencia de silano, un efecto ventajoso de la presente invención. Sin embargo, en una característica significativa de la presente invención (el primer compuesto de relleno para caucho), puesto que la sílice y el agente de adherencia ya han reaccionado, se pueden presentar las propiedades físicas pretendidas sin calentamiento durante el amasamiento.

10 Desde este punto de vista, si el contenido de agua es demasiado elevado y si se realiza el amasamiento sin calentamiento, la vaporización del agua puede provocar la formación de vesículas (burbujas en el caucho) durante la vulcanización del compuesto de caucho que comprende la sustancia de relleno para caucho descrita a continuación. En este caso, el producto vulcanizado puede haber disminuido la calidad.

15 Por lo tanto, el contenido de agua es preferentemente del 4% en peso o inferior, más preferentemente del 2% en peso o menos. Se puede realizar asimismo un tratamiento térmico para reducir el contenido de agua hasta el 4% en peso o inferior.

20 El contenido de agua (% en peso) de la sustancia de relleno basada en la sílice se puede determinar a partir de la pérdida de peso antes y después del calentamiento. Por ejemplo, se puede utilizar un analizador de humedad (tal como el Electronic Moisture Analyzer Model MA45, fabricado por SARTORIUS K.K.) y se puede aplicar el procedimiento descrito en el documento JIS K 6218-1:2005.

Agente de adherencia de silano

25 Los ejemplos del agente de adherencia de silano para uso en una forma de realización de la presente invención comprenden, pero sin limitarse a los mismos, vinilosilanos, aminosilanos, epoxisilanos y metacriloxisilanos. En particular se prefieren los (poli)sulfurosilanos y los mercaptosilanos.

30 Los ejemplos específicos comprenden, pero sin limitarse a los mismos, CABRUS 2A, CABRUS 2B, y CABRUS 4 fabricados por DAISO CO., LTD., Si-75, Si-69, y Si-363 fabricados por Degussa AG, A-1289, NXT, NXT-LowV y A-189 fabricados por Momentive Performance Materials Inc., y KBE-846 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd.

35 Dichos compuestos se pueden utilizar solos o en cualquier combinación. Se prefiere más un agente de adherencia de polisulfursilano representado por la Fórmula [I], y se prefiere particularmente el disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) (cuya abreviatura es TESP) o el tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) (cuya abreviatura es TESPT).

Fórmula 3:



45 en la que R¹ es un grupo hidrocarbúrico monovalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 18, R² es un grupo hidrocarbúrico divalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 9, X está comprendido entre 2 y 6, e Y es un número entero que comprende 0, 1 o 2.

50 La cantidad de agente de adherencia de silano en el compuesto está comprendida entre 2 y 25 partes en peso, preferentemente entre 5 y 20 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la sustancia de relleno basada en la sílice. Se prefiere el intervalo de 2 a 25 partes en peso porque en dicho intervalo se obtiene suficientemente el efecto del agente de adherencia de silano sin que se degraden las propiedades del conjunto de compresión u otras propiedades.

Hidroxiácido y/o sal de hidroxiácido

55 En una forma de realización de la presente invención se puede utilizar cualquier hidroxiácido y/o cualquier sal de hidroxiácido, siempre que pueda acelerar la reacción entre la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia de silano. Más específicamente, se puede utilizar un compuesto que presente por lo menos un grupo carboxilo y por lo menos un grupo hidroxilo por molécula y/o una sal del mismo (tal como una sal de sodio, una sal de calcio o una sal de cinc), que puede presentar una cadena principal alifática o aromática.

60 Se prefiere un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y/o una sal de un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 o un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 18 y/o una sal de un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 18. Se prefiere más un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 12 y/o una sal de un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 12

o un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 12 y/o una sal de un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 12. Se prefiere particularmente un hidroxiácido que presente los grupos carboxilo e hidroxilo unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono adyacentes y/o una sal del mismo.

5 Los ejemplos comprenden, pero sin limitarse a los mismos, un hidroxiácido alifático saturado o insaturado tal como ácido láctico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido ricinoleico o ácido hidroxiesteárico y un ácido hidroxiaromático tal como ácido salicílico, ácido mandélico, ácido creosótico o ácido cumárico.

10 Se pueden utilizar asimismo las sales de los mismos, cuyos ejemplos comprenden, pero sin limitarse a los mismos, una sal de un hidroxiácido alifático saturado o insaturado, tal como lactato de sodio, lactato de cinc, lactato de calcio, citrato de sodio, ácido cítrico anhidro o tartrato de potasio, y una sal de un hidroxiácido aromático, tal como salicilato de sodio.

15 El hidroxiácido y/o la sal de hidroxiácido para utilizar en una forma de realización de la presente invención es ácido láctico o preferentemente ácido salicílico, y/o una sal del mismo, más preferiblemente ácido láctico racémico y lactato si se tienen en cuenta las propiedades físicas y la rentabilidad.

20 La cantidad de ácido láctico o del hidroxiácido y/o la sal del hidroxiácido en el compuesto está comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso, preferentemente entre 0,1 y 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso de la sustancia de relleno basada en la sílice. Se prefiere el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso porque en dicho intervalo, se puede alcanzar el efecto de acelerar la reacción entre la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia de silano.

25 En una forma de realización de la presente invención, se puede añadir un compuesto básico destinado a neutralizar el hidroxiácido de la sustancia de relleno, si la velocidad de reticulación del compuesto de caucho varía con el pH, si no se prefiere un cambio del pH del sistema de mezcla (materia prima) a la zona ácida, o si no se pretende ningún cambio de pH de la materia prima de relleno. Los ejemplos de compuesto básico comprenden, pero sin limitarse a los mismos, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio y óxido de cinc (blanco de cinc).

35 El compuesto básico se utiliza preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2,0 equivalentes molares, más preferentemente entre 0,8 y 1,2 equivalentes molares, por equivalente molar del grupo carboxilo en el hidroxiácido.

Sustancia de relleno de caucho

40 La sustancia de relleno para caucho de la presente invención se puede obtener mediante la reacción entre la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia de silano en el compuesto de relleno para caucho que comprende la sustancia de relleno basada en la sílice, el agente de adherencia de silano y el hidroxiácido y/o sal de hidroxiácido y, opcionalmente, el compuesto alcalino.

Procedimiento para producir la sustancia de relleno para caucho

45 El procedimiento para producir la sustancia de relleno para caucho de la presente invención puede comprender la aplicación de un tratamiento térmico para acelerar la reacción entre la sílice y el agente de adherencia, sin que se limite el procedimiento de calentamiento, el tiempo, la temperatura, etc. Específicamente, un ejemplo de procedimiento puede comprender aplicar calentamiento y agitación con un mezclador Nauta, un mezclador de cinta, un mezclador Henschel o similar, y a continuación calentar el compuesto con una estufa o similar. La temperatura y el tiempo de calentamiento y agitación están generalmente comprendidos entre 40 °C y 200 °C y entre 1 minuto y 24 horas.

55 En la producción de la sustancia de relleno de la presente invención se pueden añadir la sustancia de relleno de sílice, el agente de adherencia y diversos aditivos en cualquier orden. El procedimiento comprende preferentemente añadir el hidroxiácido y/o la sal de hidroxiácido y el agente de adherencia de silano a la sustancia de relleno de sílice y, si es necesario, añadir independientemente el material básico. El procedimiento comprende más preferentemente añadir el hidroxiácido y/o la sal de hidroxiácido y el agente de adherencia de silano independientemente con respecto a la sustancia de relleno de sílice y, a continuación, añadir el material básico.

60 Cuando el hidroxiácido y/o la sal de hidroxiácido es un sólido, la etapa de añadir el hidroxiácido y/o la sal de hidroxiácido comprende preferentemente disolver el hidroxiácido y/o la sal de hidroxiácido en un disolvente a fin de que se pueda mejorar la capacidad de dispersión, y a continuación se añade la disolución. Los ejemplos de disolvente comprenden, pero sin limitarse a los mismos, un alcohol tal como etanol, acetona, tolueno y agua.

65

Compuesto de caucho que contiene la sustancia de relleno para caucho

A continuación, se describirá el compuesto de caucho que comprende la sustancia de relleno para caucho.

5 Los ejemplos de compuesto de caucho para utilizar en una forma de realización de la presente invención comprenden cauchos de dieno tales como caucho natural, caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno, terpolímero de etileno-propileno, caucho de butilo, caucho de acrilonitrilbutadieno y caucho de cloropreno. Se puede utilizar uno de dichos cauchos de dieno, o se pueden utilizar dos o más de dichos cauchos de dieno en una mezcla.

10 La cantidad de la sustancia de relleno para caucho en el compuesto se encuentra preferentemente comprendida entre 5 y 120 partes en peso, más preferentemente entre 10 y 110 partes en peso, en particular, preferentemente entre 20 y 100 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho de dieno. Si es inferior a 5 partes en peso, la sustancia de relleno no puede presentar unas propiedades de refuerzo suficientes, y si es superior a 15 120 partes en peso, la sustancia de relleno proporcionará una viscosidad elevada con lo que disminuye la facilidad de empleo de la misma.

Se utiliza un agente reticulante en el compuesto de caucho que comprende la sustancia de relleno para caucho de la presente invención. Los ejemplos de agente reticulante comprenden, pero sin limitarse a los mismos, agentes vulcanizantes tales como azufre, peróxidos, tiuramos y oximas. La cantidad de agente reticulante del compuesto se encuentra comprendida preferentemente entre 0,1 y 10 partes en peso, y más preferentemente entre 0,1 y 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho de dieno.

20 Además de los compuestos anteriores, se pueden usar aditivos utilizados habitualmente en la industria del caucho para formar el compuesto de caucho que comprende la sustancia de relleno para caucho según la presente invención, siempre que el compuesto no se aparte del propósito de la presente invención. Por ejemplo, se pueden utilizar un acelerador de la vulcanización, un coadyuvante tecnológico, un antioxidante, una sustancia de relleno, un agente reforzante, un suavizante, un plastificante, etc.

25 Se describirá detalladamente un compuesto de caucho que comprende sílice que se dará a conocer posteriormente. Cabe señalar que el compuesto de caucho que comprende sílice es distinto del compuesto de caucho que comprende la sustancia de relleno para caucho en que la sílice y un agente de adherencia de silano que permanece sin reaccionar se mezclan con un caucho de dieno en el compuesto de caucho que comprende sílice.

35 Compuesto de caucho que comprende sílice

El compuesto de caucho que comprende sílice presenta por lo menos un caucho de dieno, una sustancia de relleno basada en la sílice, un agente de adherencia de silano y un hidroxácido y/o una sal del hidroxácido.

40 Caucho de dieno

Los ejemplos de caucho de dieno para utilizar en el compuesto de caucho que comprende sílice comprenden caucho natural, caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno, terpolímero de etileno-propileno, caucho de butilo, caucho de acrilonitrilbutadieno y caucho de cloropreno. Se puede utilizar uno de dichos cauchos de dieno, o se pueden utilizar dos o más de dichos cauchos de dieno en una mezcla.

Sustancia de relleno basada en la sílice

50 La sustancia de relleno basada en la sílice utilizada en el compuesto de caucho que comprende sílice es preferentemente sílice húmeda con un área superficial específica BET comprendida entre 20 y 250 m²/g, más preferentemente sílice húmeda con un área superficial específica BET comprendida 50 y 200 m²/g. El área superficial específica se encuentra comprendida preferentemente entre 20 m²/g y 250 m²/g, ya que en este intervalo se pueden obtener unas propiedades de refuerzo suficientes para el caucho y la reactividad con el agente de adherencia de silano será buena.

La sílice comercialmente disponible se puede utilizar como dicha sílice, cuyos ejemplos comprenden Nipsil VN-3, AQ, ER y E743 fabricados por Tosoh Silica Corporation, TOKUSIL 255, UR, GU, y 233 fabricados por Tokuyama Corporation, y ULTRASIL VN3 y VN2 fabricados por Degussa AG.

60 La cantidad de la sustancia de relleno basada en la sílice del compuesto se encuentra preferentemente comprendida entre 10 y 120 partes en peso, más preferentemente entre 10 y 110 partes en peso, en particular, preferentemente entre 20 y 100 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho de dieno. Si es inferior a 10 partes en peso, la sustancia de relleno no puede presentar unas propiedades de refuerzo suficientes, y si es superior a 120 partes en peso, la sustancia de relleno proporcionará una viscosidad elevada con lo que disminuye la facilidad de empleo de la misma.

Esta cantidad mínima difiere de la del primer compuesto de relleno para caucho porque las propiedades de refuerzo de la sílice en dicho compuesto son generalmente inferiores a las del primer compuesto de relleno para caucho.

5 Específicamente se debe a la presencia de grupos silanol en la superficie de la sílice, la sílice presenta generalmente una compatibilidad baja con el caucho (afinidad baja hacia el caucho), por lo que sus propiedades de refuerzo pueden ser bajas. Se considera asimismo que la sílice (sílice tratada en su superficie) obtenida mediante la reacción entre el agente de adherencia de silano y la sílice se reduce en el número de grupos silanol para que presente una mejor compatibilidad con el caucho y, por consiguiente, unas propiedades de refuerzo elevadas.

Agente de adherencia de silano

15 Los ejemplos del agente de adherencia de silano utilizados en un compuesto de caucho que comprende sílice comprenden, pero sin limitarse a los mismos, vinilosilanos, aminosilanos, epoxisilanos y metacriloxisilanos. En particular se prefieren los (poli)sulfurosilanos y los mercaptosilanos.

20 Los ejemplos específicos comprenden, pero sin limitarse a los mismos, CABRUS 2A, CABRUS 2B, y CABRUS 4 fabricados por DAISO CO., LTD., Si-75, Si-69, y Si-363 fabricados por Degussa AG, A-1289, NXT, NXT-LowV y A-189 fabricados por Momentive Performance Materials Inc., y KBE-846 fabricado por Shin-Etsu Chemical Co., Ltd. Estos se pueden utilizar solos o en cualquier combinación. Se prefiere particularmente un agente de adherencia de polisulfursilano representado por la Fórmula [I], y se prefiere particularmente el disulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) (cuya abreviatura es TESP) o el tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) (cuya abreviatura es TESPT).

Fórmula 4:



30 en la que R¹ es un grupo hidrocarbúrico monovalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 18, R² es un grupo hidrocarbúrico divalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 9, X está comprendido entre 2 y 6, e Y es un número entero que comprende 0, 1 o 2.

35 La cantidad de agente de adherencia de silano en el compuesto está comprendida entre 0,5 y 20 partes en peso, preferentemente entre 1 y 12 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho de dieno. Se prefiere el intervalo de 0,5 a 20 partes en peso porque en dicho intervalo, se obtiene suficientemente el efecto del agente de adherencia de silano sin que se degraden las propiedades del conjunto de compresión u otras propiedades.

Hidroxiácido y/o sal de hidroxiácido

40 Se puede utilizar cualquier hidroxiácido y/o cualquier sal de hidroxiácido en el compuesto de caucho que comprende sílice, siempre que pueda acelerar la reacción entre la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia de silano. Más específicamente, se puede utilizar un compuesto que presente por lo menos un grupo carboxilo y por lo menos un grupo hidroxilo por molécula y/o una sal del mismo (tal como una sal de sodio, una sal de calcio o una sal de cinc), que puede presentar una cadena principal alifática o aromática.

45 Se prefiere un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 y/o una sal de un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 18 o un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 18 y/o una sal de un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 18. Se prefiere más un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 12 y/o una sal de un hidroxiácido alifático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 2 y 12 o un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 12 y/o una sal de un hidroxiácido aromático que presenta un número de átomos de carbono comprendido entre 7 y 12. Se prefiere particularmente un hidroxiácido que presente los grupos carboxilo e hidroxilo unidos al mismo átomo de carbono o a átomos de carbono adyacentes.

50 Los ejemplos comprenden, pero sin limitarse a los mismos, un hidroxiácido alifático saturado o insaturado tal como ácido láctico, ácido cítrico, ácido isocítrico, ácido málico, ácido tartárico, ácido ricinoleico o ácido hidroxiesteárico y un ácido hidroxiaromático tal como ácido salicílico, ácido mandélico, ácido creosótico o ácido cumárico.

60 Se pueden utilizar asimismo las sales de los mismos, cuyos ejemplos comprenden, pero sin limitarse a los mismos, una sal de un hidroxiácido alifático saturado o insaturado, tal como lactato de sodio, lactato de cinc,

lactato de calcio, citrato de sodio, ácido cítrico anhidro o tartrato de potasio, y una sal de un hidroxiaácido aromático, tal como salicilato de sodio.

5 El hidroxiaácido y/o la sal de hidroxiaácido es preferentemente ácido láctico o ácido salicílico, y/o una sal del mismo, más preferiblemente ácido láctico racémico y lactato si se tienen en cuenta las propiedades físicas y la rentabilidad.

10 La cantidad de hidroxiaácido y/o la sal del hidroxiaácido en el compuesto está comprendida entre 0,1 y 10 partes en peso, preferentemente entre 0,1 y 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho de dieno. Se prefiere el intervalo de 0,1 a 10 partes en peso porque en dicho intervalo, se puede alcanzar el efecto de acelerar la reacción entre la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia de silano.

15 Se puede añadir un compuesto básico destinado a neutralizar el hidroxiaácido de la sustancia de relleno, si la velocidad de reticulación del compuesto de caucho que comprende sílice varía con el pH, si no se prefiere un cambio del pH del sistema de mezcla (materia prima) a la zona ácida, o si no se pretende ningún cambio de pH de la materia prima de relleno. Los ejemplos de compuesto básico comprenden, pero sin limitarse a los mismos, hidróxido de sodio, hidróxido de potasio, hidróxido de calcio, carbonato de calcio y óxido de cinc (blanco de cinc).

20 El compuesto básico se utiliza preferentemente en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2,0 equivalentes molares, más preferentemente entre 0,8 y 1,2 equivalentes molares, por equivalente molar del grupo carboxilo en el hidroxiaácido.

25 Se puede utilizar un agente reticulante en el compuesto de caucho que comprende sílice. Los ejemplos de agente reticulante comprenden, pero sin limitarse a los mismos, agentes vulcanizantes tales como azufre, peróxidos, tiuramos y oximas. La cantidad de agente reticulante del compuesto se encuentra comprendida preferentemente entre 0,1 y 10 partes en peso, y más preferentemente entre 0,1 y 5 partes en peso, basándose en 100 partes en peso del caucho de dieno.

30 Además de los compuestos anteriores, se pueden usar aditivos utilizados habitualmente en la industria del caucho para formar el compuesto de caucho que comprende sílice, siempre que el compuesto no se aparte del propósito de la presente invención. Por ejemplo, se pueden utilizar un acelerador de la vulcanización, un coadyuvante tecnológico, un antioxidante, una sustancia de relleno, un agente reforzante, un suavizante, un plastificante, etc.

35 Procedimiento para producir el compuesto de caucho que comprende la sustancia de relleno para caucho

40 El procedimiento para producir el compuesto de caucho que comprende la sustancia de relleno para caucho según la presente invención comprende preferentemente el amasamiento entre 10 y 250 °C, más preferentemente el amasamiento entre 30 °C y 180 °C. El tiempo de amasamiento está normalmente comprendido, pero sin limitarse a ello, entre 1 minuto y 1 hora.

Procedimiento para producir el compuesto de caucho que comprende sílice

45 El procedimiento para producir el caucho que comprende sílice comprende preferentemente el amasamiento entre 80 y 200 °C, más preferentemente el amasamiento entre 100 °C y 180 °C. El tiempo de amasamiento está normalmente comprendido, pero sin limitarse a ello, entre 1 minuto y 1 hora.

Procedimiento para producir el compuesto de caucho reticulable

50 El compuesto de caucho reticulable de la presente invención se produce preferentemente añadiendo el agente reticulante al compuesto de caucho que comprende la sustancia de relleno para caucho o el compuesto de caucho que comprende sílice y amasando la mezcla a una temperatura de 100 °C o inferior.

55 El compuesto de caucho según la presente invención se puede amasar usando cualquiera de las diversas máquinas mezcladoras utilizadas habitualmente en la industria del caucho, tales como un rodillo, una amasadora a presión, un entremezclador y un mezclador Banbury. El compuesto de caucho según la presente invención es apto para utilizar en la producción de componentes de caucho destinados a aplicaciones dinámicas, tales como superficies de rodadura de neumáticos, amortiguadores de vibraciones de caucho y suelas de zapatos.

60 Procedimiento para producir el producto reticulado

65 El producto reticulado de la presente invención, que es un producto de la reacción de reticulación del compuesto de caucho reticulable, se puede producir formando el compuesto de caucho reticulable en una conformación pretendida utilizando una extrusora, un cilindro compresor o una prensa y calentando el producto formado a una temperatura comprendida entre 130 °C y 230 °C durante un período comprendido entre 1 minuto y 3 horas. Se puede utilizar asimismo un molde en la reticulación.

EJEMPLOS

5 A continuación, se describirá más específicamente la presente invención haciendo referencia a algunos ejemplos y ejemplos comparativos. Se debe comprender que los ejemplos que se describirán a continuación no pretenden limitar el alcance de la presente invención.

Producción de sustancias de relleno para caucho

10 Cien partes en peso de sílice, que se secaron a 130 °C durante 24 horas para obtener un contenido en materia volátil del 0% en peso, se mezclaron con agua destilada y un aditivo o aditivos de tal modo que se alcanzó el contenido en agua y el contenido en aditivo mostrados en cada una de las tablas 1 a 4, y se agitó la mezcla resultante a 600 rpm a temperatura ambiente durante 15 minutos utilizando un mezclador Henschel de 2 l. (SUPERMIXER PICCOLO, fabricado por KAWATA MFG Co., Ltd.).

15 Posteriormente, se añadió tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropil) (TESPT) a la mezcla y se agitó a 600 rpm durante 45 minutos, de tal modo que se obtuvo una sustancia de relleno. Se obtuvo una sustancia de relleno neutralizada añadiendo, a la sustancia de relleno, blanco de cinc como neutralizante en la cantidad que se muestra en la tabla 2.

20 La sílice utilizada tal como se muestra en las tablas 1 a 3 presentaba una superficie específica BET de 109 m²/g y un tamaño de partícula medio aparente de 10 mm, y la sílice utilizada tal como se muestra en la tabla 4 presentaba una superficie específica BET de 214 m²/g y un tamaño de partícula medio aparente de 25 mm. El área de la superficie específica BET fue el valor de la hoja de análisis adjunta a la sílice adquirida.

25 El tamaño de partícula medio aparente se determinó utilizando un pulvómetro (EL•ZONE 280 PC, fabricado por Particle Data Inc.). Basándose en la cantidad de sílice, la cantidad añadida de TESPT fue del 15% en peso en los casos mostrados en las tablas 1 a 3 o fue tal como se muestra en la tabla 4.

Valoración del nivel de tratamiento de las sustancias de relleno

30 Cada una de las distintas sustancias de relleno producidas tal como se ha descrito anteriormente se valoró utilizando una cantidad extraída (cantidad de extracción del disolvente (% en peso)) como indicador del nivel de acoplamiento de la sustancia de relleno. Tras la preparación, dichas sustancias de relleno se sellaron en una bolsa aluminizada y se almacenaron en una cámara termostática a 23 °C.

35 Después de un período de una semana, se valoraron las sustancias de relleno. Cada una de las sustancias de relleno (10 g) se dispuso en metil etil cetona (50 g) y se agitó enérgicamente durante 10 minutos. La pasta resultante se sometió a filtración a una presión reducida y se lavó el residuo con metil etil cetona (5 ml x 5 veces).

40 Se concentró la disolución resultante a una presión reducida de 50 mmHg a 70 °C durante 20 minutos utilizando un evaporador rotatorio y se determinó la cantidad extraída resultante. La mayor cantidad extraída significa que cuanto más TESPT permanezca sin reaccionar y cuanto menor sea la cantidad extraída se obtendrá un mejor resultado.

45

Tabla 1

	Ejemplo Comparativo 1	Ejemplo Comparativo 2	Ejemplo Comparativo 3	Ejemplo Comparativo 4	Ejemplo Comparativo 5	Ejemplo Comparativo 6	Ejemplo Comparativo 7
Contenido en agua (% en peso) con respecto a la sílice	0	0	1.0	0.15	1.0	1.0	2.0
Aditivo	No hay	Ácido esteárico	Ácido esteárico	Ácido clorhídrico 1 N	Oleato de potasio	Condensado de formalina de melaminsulfonato de sodio	Ácido hexanoico
Contenido en aditivo (% en peso) con respecto a la sílice	0	1.0	1.0	0.15	1.0	1.0	0.5
Cantidad extraída (% en peso)	10.3	9.5	8.6	10.7	10.0	9.9	8.2

Tabla 2

	Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8
Contenido en agua (% en peso) con respecto a la sílice	0,5	0,5	0,5	2,0	4,0	4,7	1,0	1,0
Aditivo	Ácido L-láctico	Ácido DL-láctico	Ácido D-láctico	Ácido DL-láctico	Ácido DL-láctico	Ácido DL-láctico	Ácido L-láctico	Ácido L-láctico/ blanco de cinc
Contenido en aditivo (% en peso) con respecto a la sílice	0,1	0,1	0,1	0,5	0,5	0,5	0,5	1,0/0,5
Cantidad extraída (% en peso)	3,4	3,2	3,2	0,2	0,1	0,1	0,5	1,2

Tabla 3

	Ejemplo 9	Ejemplo 10	Ejemplo 11
Contenido en agua (% en peso) con respecto a la sílice	0,5	1,0	2,0
Aditivo	Sal de cinc de Ácido L-láctico	Ácido 2,2-dimetil-3-hidroxiopropiónico	Ácido 2-hidroxiisobutilbutírico
Contenido en aditivo (% en peso) con respecto a la sílice	0,5	1,0	0,5
Cantidad extraída (% en peso)	0,2	1,1	0,2

Tabla 4

	Ejemplo 12	Ejemplo 13	Ejemplo 14
Contenido en agua (% en peso) con respecto a la sílice	0,5	0,5	0,5
Aditivo	Ácido DL-láctico	Ácido DL-láctico	Ácido DL-láctico
Contenido en aditivo (% en peso) con respecto a la sílice	0,5	0,5	0,5
Cantidad añadida de TESPT (% en peso)	15	17,5	20,5
Cantidad extraída (% en peso)	0,5	0,4	0,2

5 Los resultados presentados en las tablas 1 a 4 demuestran que la cantidad extraída de la sustancia de relleno de cada uno de los ejemplos 1 a 14, a la que se añadió un hidroxácido, es significativamente inferior a la de la sustancia de relleno que no contiene aditivo (ejemplo comparativo 1), que comprende un ácido graso sin grupo hidroxilo, tal como ácido esteárico (ejemplo comparativo 2 o 3), ácido oleico (ejemplo comparativo 5) o ácido hexanoico (ejemplo comparativo 7), que comprende ácido clorhídrico (ejemplo comparativo 4), o que comprende una condensado de formalina de melaminsulfonato de sodio (ejemplo comparativo 6), lo que significa que la sílice reaccionó bien con el agente de adherencia de los ejemplos 1 a 14, e indica que se pueden proporcionar unas buenas características dinámicas al caucho mediante añadiendo la sustancia de relleno presentada en cada uno de los ejemplos 1 a 14. Este punto se pone de manifiesto mediante los resultados de la prueba de propiedades viscoelásticas que se describirá a continuación.

15 Los ácidos grasos (ácidos carboxílicos alifáticos) con un número pequeño de átomos de carbono (tal como ácido acético, ácido butírico, ácido hexanoico y otros ácidos carboxílicos alifáticos con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 8, particularmente, ácidos carboxílicos alifáticos con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 6) no son aptos para su uso práctico debido a su olor u olor característico. En cambio, los hidroxácidos incluso con un número pequeño de átomos de carbono, tales como el ácido láctico, no presentan olor característico y se prefieren asimismo desde este punto de vista.

20 Tampoco se prefiere un ácido inorgánico tal como ácido clorhídrico o ácido sulfúrico porque, en función de la concentración, no puede provocar que la sílice reaccione con el agente de adherencia, pero sí puede provocar que el agente de adherencia reaccione entre sí para formar un gel. Además, cuando no se produce reacción entre el agente de adherencia y la sílice, no disminuye el efecto Payne, que está provocado por la interacción entre los grupos silanol de la superficie de la sílice, por lo que la $\tan \delta$ puede aumentar, es decir, la eficiencia del combustible puede disminuir, lo que no se prefiere.

25 Producción del compuesto de caucho 1

30 Los componentes presentados en la formulación (I) de la tabla 5 se amasaron con un rodillo de 6 pulgadas a una temperatura comprendida entre 40 °C y 50 °C durante 30 minutos, basándose en 200 g de los componentes del caucho. Posteriormente, se añadieron los componentes del agente reticulante mostrados en la formulación (II) de la tabla 5 y se amasaron durante 10 minutos, y a continuación se obtuvo una lámina de aproximadamente 2 mm de espesor.

35 Se reticuló la lámina prensando en caliente a 160 °C durante 20 minutos, de tal modo que se obtuvo una muestra para ensayo. Se utilizó la sustancia de relleno una semana después de la preparación, tal como se utilizó en la valoración del nivel de tratamiento de la sustancia de relleno descrita anteriormente.

Tabla 5

	Unidad (Partes en peso)	Ejemplo Comparativo 8	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Formulación (I)	Caucho de estireno-butadieno *1)	70	70	70	70	70	70
	Caucho de butadieno *2)	30	30	30	30	30	30
	Sustancia de relleno del ejemplo comparativo 1	67.8					
	Sustancia de relleno del ejemplo 6		67.8				
	Sustancia de relleno del ejemplo 7			67.8			
	Sustancia de relleno del ejemplo 8				67.8		
	Sustancia de relleno del ejemplo 12					67.8	
	Sustancia de relleno del ejemplo 14						67.8
	Plastificante *3)	15	15	15	15	15	15
	Blanco de cinc	4	4	4	4	4	4
Formulación (II)	Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2
	Fenil- α -naftilamina	1	1	1	1	1	1
	Acelerador D *4)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	Acelerador CZ-G *5)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Azufre	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

*1): SL552 fabricado por JSR Corporation

*2): BR01 fabricado por JSR Corporation

*3): SUNTHENE 415 fabricado por JAPAN SUN OIL COMPANY, LTD.

*4): Difenilguanidina fabricado por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

*5): N-ciclohexil-2-bencisulfenamida fabricado por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

Prueba de las propiedades viscoelásticas

5 Se perforó una pieza para pruebas de 4 mm de ancho, 40 mm de largo y 2 mm de espesor de la lámina vulcanizada y se midió con respecto a las características dinámicas (tangente de pérdida: $\tan \delta$) en las condiciones de una carga inicial de 1.000 mN, una deformación de tracción de 10 mm, y unas vibraciones de 10 Hz utilizando el DMS 6100 fabricado por Seiko Instruments Inc.

10 El intervalo de temperatura de medición fue de -20 °C a 80 °C, y la temperatura se elevó a una velocidad de 2 °C/minuto. El valor de la tangente de pérdida ($\tan \delta$) a 60 °C determinado mediante el procedimiento de medición anterior constituye un indicador de la resistencia a la rodadura del neumático, y cuanto menor sea el valor de la tangente de pérdida, mejor será el resultado obtenido.

15 La tabla 6 muestra los resultados de la prueba de los ejemplos y los ejemplos comparativos obtenidos mediante el procedimiento de producción anterior. La tabla 7 muestra los resultados de la valoración relativa de los ejemplos 15 a 19, en los que se utilizó el ejemplo comparativo 8 como referencia (valor de referencia: 100).

Tabla 6

	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Tan δ a 60 °C	0,0533	0,0466	0,0430	0,0431	0,0501	0,0486

20

Tabla 7

	Ejemplo comparativo 8	Ejemplo 15	Ejemplo 16	Ejemplo 17	Ejemplo 18	Ejemplo 19
Tan δ a 60 °C	100	87	81	81	94	91

25 La $\tan \delta$ a 60 °C es un indicador de la resistencia a la rodadura del neumático y a medida que dicho valor disminuye, el neumático puede proporcionar una mayor eficiencia con respecto al combustible. Cada uno de los ejemplos 15 a 19 muestra un valor inferior al del ejemplo comparativo 8, lo que demuestra que la reacción entre la sílice y el agente de adherencia se acelera con el hidroxácido.

30 Producción del compuesto de caucho 2

35 Se amasaron los componentes presentados en la formulación (I) de la tabla 8 a 150 °C durante 6 minutos en un mezclador Banbury de 1,7 l, basándose en 650 g de los componentes de caucho, y se enfrió la mezcla con un rodillo de 12 pulgadas tras la descarga. Posteriormente, se añadieron los componentes del agente reticulante mostrados en la formulación (II) de la tabla 8 y se amasaron durante 10 minutos, y a continuación se obtuvo una lámina de aproximadamente 2 mm de espesor. Se reticuló la lámina prensando en caliente a 160 °C durante 20 minutos, de tal modo que se obtuvo una muestra para ensayo.

Tabla 8

Formulación(I)	Unidad (Partes en peso)	Ejemplo Comparativo 9	Ejemplo Comparativo 10	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
	Caucho de estireno-butadieno *6)	70	70	70	70	70	70	70	70	70	70
	Caucho de butadieno *7)	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
	Silice *8)	80	80	80	80	80	80	80	80	80	80
	Plastificante *9)	20	20	20	20	20	20	20	20	20	20
	Blanco de cinc	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
	Ácido esteárico	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
	Ácido hexanoico	2	2								
	Ácido L-láctico (disolución acuosa al 90%)			0.1	1	5					
	Ácido DL-láctico (disolución acuosa al 90%)						1				
	Ácido D-láctico (disolución acuosa al 90%)							1			
	Ácido cítrico (disolución acuosa al 50%)								2		
	Ácido málico (disolución acuosa al 50%)									2	
	Ácido salicílico										1
	Agente de adherencia de silano *10)	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2	7.2
	Fenil- α -naftilamina	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1

(Continuación)

Formulación (II)	Unidad (Partes en peso)	Ejemplo comparativo 9	Ejemplo comparativo 10	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
	Acelerador D *11)	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0	2.0
	Acelerador CZ-G *12)	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8	1.8
	Azufre	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5	1.5

*6): SL552 fabricado por JSR Corporation
 *7): BR01 fabricado por JSR Corporation
 *8): Nipsil AQ fabricado por Tosoh Silica Corporation
 *9): SUNTHENE 415 fabricado por JAPAN SUN OIL COMPANY, LTD.
 *10): CABRUS-4 fabricado por DAISO CO., LTD.
 *11): Difenilguanidina fabricado por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.
 *12): N-ciclohexil-2-bencil-sulfenamida fabricado por OUCHI SHINKO CHEMICAL INDUSTRIAL CO., LTD.

La tabla 9 muestra los resultados de la prueba de los ejemplos y los ejemplos comparativos obtenidos mediante el procedimiento de producción anterior. La tabla 10 muestra los resultados de la valoración relativa del ejemplo comparativo 10 y los ejemplos 20 a 27, en los que se utilizó el ejemplo comparativo 9 como referencia (valor de referencia: 100).

5

Tabla 9

	Comparativo Ejemplo 9	Comparativo Ejemplo 10	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Tan δ a 60 °C	0.0779	0.0827	0.0744	0.0683	0.0717	0.0649	0.0650	0.0715	0.0656	0.0683

Tabla 10

	Comparativo Ejemplo 9	Comparativo Ejemplo 10	Ejemplo 20	Ejemplo 21	Ejemplo 22	Ejemplo 23	Ejemplo 24	Ejemplo 25	Ejemplo 26	Ejemplo 27
Tan δ a 60 °C	100	106	96	88	92	83	83	92	84	88

La tabla 9 muestra cómo el valor la $\tan \delta$ a 60 °C de cada uno de los ejemplos 20 a 27, en los que se añadió un hidroxilácido, era inferior al de un caso en el que no se añadió hidroxilácido (ejemplo comparativo 9) o un caso en el que se utilizó ácido hexanoico, un ácido graso, en lugar del hidroxilácido (ejemplo comparativo 10), lo que indica que los ejemplos 20 a 27 presentan unas buenas características dinámicas.

5

Ello indica que la reacción entre la sílice y el agente de adherencia se acelera mediante el hidroxilácido no únicamente cuando la sustancia de relleno en la que la sílice ha reaccionado previamente con el agente de adherencia de silano se añade al caucho (ejemplos 15 a 19) sino asimismo cuando se añade una sustancia de relleno y un agente de adherencia para formar un compuesto de caucho mediante la denominada combinación integral (ejemplos 20 a 27).

10

APLICABILIDAD INDUSTRIAL

Según la presente invención, el agente de adherencia puede resultar suficientemente activo en la sustancia de relleno para caucho o compuesto de caucho que comprende ácido láctico, de tal modo que se pueden proporcionar procedimientos de amasamiento más simples que los convencionales y que se pueden presentar unas buenas características dinámicas. Por lo tanto, la presente invención es apta para utilizar en la producción de componentes de caucho destinados a aplicaciones dinámicas, tales como superficies de rodadura de neumáticos, amortiguadores de vibraciones de caucho y suelas de zapatos.

15

20

REIVINDICACIONES

1. Compuesto de relleno para caucho, que comprende:
- 5 100 partes en peso de una sustancia de relleno basada en la sílice;
entre 2 y 25 partes en peso de un agente de adherencia de silano; y
entre 0,1 y 10 partes en peso de ácido láctico.
2. Compuesto de relleno para caucho según la reivindicación 1,
10 en la que el agente de adherencia de silano es un agente de adherencia de polisulfursilano representado por la Fórmula [I]:
- $$(R^1-O)_3-YR^1_Y-Si-R^2-S_x-R^2-Si-R^1Y(O-R^1)_3-Y\dots \quad [I],$$
- 15 en la que R¹ es un grupo hidrocarbúrico monovalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 18, R² es un grupo hidrocarbúrico divalente con un número de átomos de carbono comprendido entre 1 y 9, X está comprendido entre 2 y 6, e Y es un número entero que comprende 0, 1 o 2.
- 20 3. Compuesto de relleno para caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, en la que la sustancia de relleno basada en la sílice es sílice húmeda con un área superficial específica BET comprendida entre 20 y 250 m²/g, más preferentemente entre 50 y 200 m²/g.
- 25 4. Compuesto de relleno para caucho, que comprende un producto que se obtiene mediante la reacción entre la sustancia de relleno basada en la sílice y el agente de adherencia en el compuesto de relleno para caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3.
5. Compuesto de caucho, que comprende:
- 30 100 partes en peso de un caucho de dieno; y
entre 5 y 120 partes en peso de la sustancia de relleno según la reivindicación 4.
6. Compuesto de caucho reticulable, que comprende:
- 35 el compuesto de caucho según la reivindicación 5; y
un agente reticulante.
7. Un producto reticulado,
40 que comprende un producto de la reacción de reticulación del compuesto de caucho reticulable según la reivindicación 6.
8. Un neumático que comprende el producto reticulado según la reivindicación 7.
- 45 9. Un amortiguador de vibraciones de caucho,
que comprende el producto reticulado según la reivindicación 7.