

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 224 947**

51 Int. Cl.:

C08K 5/54

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **31.03.2000 E 00106928 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **25.10.2017 EP 1043357**

54 Título: **Mezclas de caucho**

30 Prioridad:

03.04.1999 DE 19915281

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
27.02.2018

73 Titular/es:

**EVONIK DEGUSSA GMBH (100.0%)
Rellinghauser Strasse 1-11
45128 Essen, DE**

72 Inventor/es:

LUGINSLAND, HANS-DETLEF, DR.

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

Observaciones :

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

ES 2 224 947 T5

DESCRIPCIÓN

Mezclas de caucho

La presente invención se refiere a mezclas de caucho, así como a cuerpos moldeados.

Es conocido emplear compuestos organosilícicos que contienen azufre, tales como 3-mercaptopropiltrimetoxi-silano, 3-tiocianatopropiltrióxosilano o bis-(3-[trióxosilil]-propil)tetrasulfano, como inductor de la adherencia de silano o aditivo reforzador en mezclas de caucho oxídicas cargadas, entre otros para la producción de superficies de rodadura y otras piezas de neumáticos de automóviles (documentos DE 2 141 159, DE 2 212 239, DE 195 444 69 A1, US 3 978 103, US 4 048 206, EP 784 072 A1).

Además, es conocida la utilización adicional de alquilsilanos en mezclas de caucho para disminuir la viscosidad de la mezcla (documentos EP 795 577 A1, EP 864 605 A2).

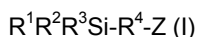
En la preparación de mezclas de caucho con organosilanos y un material de carga, por ejemplo, un ácido silicio precipitado, tiene lugar una reacción química durante el proceso de mezcla, por ejemplo, en un mezclador interno. En el caso de esta reacción química se trata de una reacción de condensación, la cual se encuentra ligada a una considerable liberación de alcohol. Como se describe en la bibliografía [A. Hunsche, U. Görl, A. Müller, M. Knaack, T. Göbel, Kautsch. Gummi, Kunstst. 50, 881 (1997)], esta reacción de condensación se compone de una reacción primaria, en la cual un grupo etoxi reacciona con grupo silanol del ácido silícico, y una reacción secundaria entre dos grupos etoxi, los cuales conducen a una reticulación cruzada entre las moléculas de silano. Mediante estas reacciones en la utilización de silanos trietoxifuncionalizados según el estado de la técnica se pueden desprender hasta tres moles de etanol por mol de silicio.

Este alcohol desprendido ocasiona, en parte, considerables problemas técnicos en el tratamiento ulterior de las mezclas de caucho, tal como porosidad de la mezcla durante la extrusión o la formación indeseada de burbujas en el mismo caucho. Además, es deseable una reducción de la liberación de alcohol durante la reacción, debido a razones de salud y medioambientales.

Se encontró que esta desventaja del estado de la técnica se podía reducir en gran medida mediante la utilización de organosilanos que posean funciones sililo con menos grupos alcoxi, en lugar de las funciones trialcóxosililo utilizadas anteriormente.

Por consiguiente, la presente invención se refiere a la utilización de organosilanos de la estructura general $R^1R^2R^3SiR^4-Z$ (I), en donde el organosilano puede presentar menos de 3 grupos etoxi por cada silicio.

Objeto de la invención son cuerpos moldeados conforme a la reivindicación 1, así como mezclas de caucho conforme a la reivindicación 3, las cuales se caracterizan porque contienen organosilanos con la estructura general



en la cual $R^1=$ etoxi, $R^2=R^3=$ metilo, $R^4=$ propilo o isobutilo, y $Z= Sx-R^4-SiR^1R^2R^3$, en donde x es, en media estadística 2 a 4, a saber uno de los dos organosilanospolisulfanos bis-(3-[dimetiletoxosilil]-propil)tetrasulfano y bis-(3-[dimetiletoxosilil]-propil)disulfano.

Debido al bajo número de grupos alcoxi en los organosilanos de la estructura general (I), se reduce la incómoda liberación de alcohol al utilizar éstos en procesos de mezcla de caucho. En comparación con el modo de trabajo conocido, por ejemplo, mediante la simple utilización de bis-(3-[trióxosilil]-propil)-tetrasulfano (TESPT) como inductor de la adherencia se reduce el posible desprendimiento máximo de alcohol en un 66%.

De forma sorprendente, se encontró que las mezclas de caucho preparadas con los silanos de acuerdo con la invención y los vulcanizados derivados de ellas, frente a la referencia con una función trietoxisililo de acuerdo con el estado de la técnica, no presenta ninguna desventaja en lo que se refiere a sus propiedades técnicas de caucho (Ejemplos 1 y 2).

La adición de organosilanos de acuerdo con la invención, así como la adición de los materiales de carga, se produce preferentemente a temperaturas de masa de 100 hasta 200°C, pero también pueden producirse más tarde a temperaturas inferiores (40 hasta 100°C), por ejemplo, junto con otros coadyuvantes de caucho.

Los organosilanos se pueden agregar también al proceso de mezcladura en forma pura, como también ser introducidos en un soporte inerte orgánico o inorgánico. Materiales de soporte preferidos son ácidos silícicos, silicatos naturales o sintéticos, óxido de aluminio o negros de carbono.

Como materiales de carga para las mezclas de caucho conformes a la invención entran en consideración:

- Ácidos silícicos altamente dispersos preparados, por ejemplo, mediante precipitación de disoluciones de silicatos o mediante hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio, con superficies específicas de 5 hasta 1000, preferentemente 20 hasta 400 m²/g (superficie BET) y con tamaño de partícula primaria de 10 hasta

400 nm. Los ácidos silícicos de pueden presentar también eventualmente como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio.

Se utilizan preferentemente negros de carbono con superficie BET de 20 hasta 400 m²/g o ácidos silícicos altamente dispersos, obtenidos mediante precipitación de disoluciones de silicatos, con superficies BET de 20 hasta 400 m²/g en cantidad de 5 hasta 150 partes en peso, en cada caso referido a 100 partes de caucho.

Los materiales de carga mencionados se pueden utilizar solos o en mezcla. En una realización del procedimiento especialmente preferida, se utilizan 10 a 150 partes en peso de materiales de carga claros para la preparación de las mezclas, eventualmente junto con 0 hasta 100 partes en peso de negro de carbono, así como 0,3 hasta 10 partes en peso de un compuesto de fórmula (I), en cada caso referido a 100 partes en peso de caucho.

Cauchos sintéticos preferidos se describen, a modo de ejemplo, por W. Hofmann, Tecnología del caucho, Editorial Genter, Stuttgart 1980. Abarcan, entre otros:

- Polibutadieno (BR)
- Poliisopreno (IR)
- Copolímeros de estireno/butadieno con contenidos en estireno de 1 hasta 60, preferentemente 2 a 50% en peso (SBR)
- Copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR)
- Copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con contenidos en acrilonitrilo de 5 hasta 60, preferentemente 10 hasta 50% en peso (NBR)
- Caucho NBR hidratado parcial o completamente (HNBR)
- Copolímerizados de etileno/propileno/dieno (EPDM),

así como mezclas de dichos cauchos. Para la preparación de neumáticos para vehículos automóviles son de interés especialmente disoluciones aniónicas polimerizadas de caucho SBR, con una temperatura vítrea por encima de -50°C, así como sus mezclas con cauchos de dieno.

Los vulcanizados de caucho de acuerdo con la invención pueden contener otros coadyuvantes de caucho, tales como aceleradores de la reacción, agentes de protección al envejecimiento, estabilizadores térmicos, agentes fotoprotectores, agentes de protección frente al ozono, coadyuvantes de tratamiento, plastificantes, adhesivos, carburantes, colorantes, pigmentos, ceras, agentes extendedores, ácidos orgánicos, retardadores, óxidos metálicos, así como activadores, tales como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, los cuales son conocidos en la industria del caucho.

Los coadyuvantes del caucho se utilizan en las cantidades habituales, las cuales se emplean según la finalidad de su uso. Cantidades habituales son, por ejemplo, cantidades de 0,1 hasta 50% en peso, referidas al caucho. Los organosilanos con grupos reactivos de caucho pueden servir aislados como reticulantes. Por regla general se recomienda la adición de otros reticulantes. Como otros reticulantes conocidos se pueden utilizar azufre o peróxidos. Las mezclas de caucho de acuerdo con la invención pueden contener también aceleradores de la vulcanización. Ejemplos de aceleradores de la vulcanización adecuados son mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, guanidinas, tiuramas, ditiocarbamatos, tioureas y tiocarbonatos. Los aceleradores de la vulcanización y azufre o peróxidos se utilizan en cantidades de 0,1 hasta 10% en peso, preferentemente 0,1 hasta 5% en peso, referido al caucho.

La vulcanización de las mezclas de caucho según la invención se pueden realizar a temperaturas de 100 hasta 200°C, preferentemente 130 hasta 180°C, eventualmente bajo presión de 10 hasta 200 bar. La mezcladura de los cauchos con el material de carga, eventualmente coadyuvantes del caucho y los silanos de la estructura general (I), puede conducir a los grupos de mezcla habituales, tales como cilindros, mezcladores internos y extrusoras de mezcladura. Los vulcanizados de caucho de acuerdo con la invención son adecuados para la preparación de cuerpos moldeados, por ejemplo, para la preparación de neumáticos de aire, superficies de rodadura neumáticas, recubrimientos de cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de cilindros, neumáticos, suelas de zapato, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguamiento.

Ejemplos: preparación de las mezclas de caucho y vulcanizados

Prescripción general de ejecución

La mezcla de caucho se prepara en dos etapas en un mezclador interno (Werner & Pfleiderer GK1.5N) con un tiempo de mezcladura de 6 y 5 minutos a un número de revoluciones de 60-70 rpm, a una temperatura máxima de expulsión de 155°C, seguido de una etapa de mezcladura en un mezclador interno a un máximo de 90°C, correspondiente a la receta que se da a continuación en la Tabla 1. La unidad phr significa en este caso partes en peso, referido a 100 partes del caucho bruto utilizado.

Procedimientos generales para la preparación de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describen, por ejemplo, en: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Editorial Hanser 1994.

El tiempo de vulcanización a 165°C se eleva a 16 minutos para los cuerpos de prueba en el Ejemplo 1, y para el mismo, en el Ejemplo 2, a 30 minutos.

5 **Tabla 1**

Sustancia	Cantidad (phr)
1ª etapa	
Buna VSL 5025-1	96,0
Buna CB 24	30,0
Ultrasil VN3	80,0
ZnO	3,0
Ácido esteárico	2,0
Naftolen ZD	10,0
Vulkanox 4020	1,5
Protector G35P	1,0
Silano	de acuerdo con Ej. 1, 2
2ª etapa	
Tanda de la primera etapa	
3ª etapa	
Tanda de la segunda etapa	
Perkacit TBZTD	0,2
Vulkacit D	2,0
Vulkacit CZ	1,5
Azufre	1,5

10 En el caso del polímero VSL 5025-1 se trata de un copolímero SBR, polimerizado en disolución, de Bayer AG con un contenido en estireno de 25% en peso y un contenido en butadieno de 75% en peso. El butadieno está enlazado un 73% 1,2, un 10% cis 1,4 y un 17% trans 1,4. El copolímero contiene 37,5 phr de aceite y presenta una viscosidad Mooney (ML 1+4/100°C) de 50±5.

En el caso del polímero Buna CB 24 se trata de un polibutadieno cis 1,4 (tipo neodima) de Bayer AG con un contenido en cis 1,4 de 97%, un contenido en trans 1,4 de 2%, un contenido en 1,2 de 1% y una viscosidad Money entre 39 y 49.

15 El ácido silícico VN3 de Degussa AG posee una superficie BET de 175 m²/g. TESP (bis-(3-[trietoxisilil]-propil)disulfano) del Ejemplo de referencia 1 se prepara de acuerdo con la patente D 195 414 04. El silano del Ejemplo 2, bis-(3-[dimetiletoxisilil]-propil)disulfano, se prepara según el estado de la técnica mediante hidrosililación de clorodimetilsilano con cloruro de alilo, seguida de etanolisis y azufrado de forma análoga al procedimiento indicado en la patente D 197 342 95 A1.

20 Como aceite aromático se utiliza Naftolen ZD de Chemetall. En el caso de Vulkanox 4020 se trata de PPD de Bayer AG y el protector G35P es una cera protectora de ozono de HB-Fuller GMBH. Vulkacit D (DPG) y Vulkacit CZ (CBS) son productos comerciales de Bayer AG. Perkacit TBZTD es un producto comercial de Flexis S.A.

El análisis técnico de caucho se realiza de acuerdo con los métodos de análisis mencionados en la Tabla 2.

Tabla 2

Test físico	Norma/condiciones
ML 1+4, 100°C	DIN 53523/3, ISO 667
Análisis vulcamétrico, 165°C	DIN 53529/3, ISO 6502
Ensayo de tracción en anillo, 23°C Resistencia a la tracción Valores de tensión Alargamiento a la rotura	DN 53505, ISO 37
Dureza Shore-A, 23°C	DIN 53 505
Rebote de bola, 0, 23 y 60°C	ASTM D 5308
Caract. viscoelast., 0 y 60°C E* tan $\square$	DIN 53 513, ISO 2856
Fricción DIN, fuerza 10N	DIN 53 516
Dispersión	ISO/DIS 11345

Ejemplos 1 y 2:

La realización de los Ejemplos 1 (ejemplo comparativo) y 2 se efectúa según la prescripción general de ejecución.

- 5 A diferencia del ejemplo comparativo 1, con 5,8 phr de TESP, se añaden a la mezcla 4,3 phr de bis-(3-[dimetiletoxisilil]-propil)disulfano en el Ejemplo 2, lo cual corresponde a una dosificación equimolar. Se producen los siguientes datos técnicos de caucho para mezclas brutas y vulcanizados (Tabla 3):

Tabla 3

Mezcla bruta			
Característica	Unidad	Ej. 1	Ej.2
ML (1+4) (3ª etapa)	[ME]	69	74
MDR, 165°C			
Dmax-Dmin	[dNm]	14,1	13,8
t 10%	[min]	2,4	3,1
Vulcanizado			
Característica	Unidad	Ej. 1	Ej.2
Ensayo de tracción en anillo			
Resistencia a la tracción	[MPa]	16,3	17,1
Valor de tensión 100%	[MPa]	1,5	1,6

ES 2 224 947 T5

Valor de tensión 30%	[MPa]	6,2	6,4
Alargamiento a la rotura	[%]	540	560
Dureza Shore-A	[SH]	60	59
Fricción-DIN	[mm ³]	100	110
Rebote de bola (0°C)	[%]	12,5	11,6
Rebote de bola (23°C)	[%]	34,3	32
Rebote de bola (60°C)	[%]	59,8	59,4
Análisis dinámicos			
Módulo din. E* (0°C)	[MPa]	16,7	17,1
Módulo din. E* (60°C)	[MPa]	7,3	7,3
Pérdida módulo tan δ (0°C)	[-]	0,444	0,476
Pérdida módulo tan δ (60°C)	[-]	0,143	0,131
Dispersión	[-]	6	6

Los datos de la Tabla 3 confirman que no se registra ningún empeoramiento de las características técnicas del caucho debido a la utilización del dimetiletoxissilano de acuerdo con la invención (Ej. 2), frente a la utilización del trietoxissilano según el estado de la técnica (Ej. 1). Es más, incluso se reconoce una ventaja por el descenso del valor de tan δ (60°C), el cual se correlaciona con la resistencia al enrollamiento.

5

REIVINDICACIONES

1. Cuerpos moldeados obtenibles a partir de una mezcla de caucho, caracterizada porque contiene 0,1 a 15% en peso, referido a la cantidad de caucho empleada, de organosilanos de la estructura general



5 en la cual R^1 = etoxi, $R^2=R^3$ = metilo, R^4 = propilo o isobutilo, y $Z= Sx-R^4-SiR^1R^2R^3$, en donde x es, en media estadística, 2 a 4, conteniendo la mezcla de caucho un caucho sintético, un ácido silícico como material de carga y uno de los dos organosilanpolisulfanos bis-(3-[dimetiletoxisilil]-propil)tetrasulfano o bis-(3-[dimetiletoxisilil]-propil)disulfano.

10 2. Cuerpos moldeados de acuerdo con la reivindicación 1, seleccionados de un neumático de aire y una superficie de rodadura de un neumático.

3. Mezcla de caucho, caracterizada porque contiene 0,1 a 15% en peso, referido a la cantidad del caucho utilizado, de organosilanos de la estructura general



15 en la cual R^1 = etoxi, $R^2=R^3$ = metilo, R^4 = propilo o isobutilo, y $Z= Sx-R^4-SiR^1R^2R^3$, en donde x es, en media estadística, 2 a 4, conteniendo la mezcla de caucho un caucho sintético, un ácido silícico como material de carga y uno de los dos organosilanpolisulfanos bis-(3-[dimetiletoxisilil]-propil)tetrasulfano o bis-(3-[dimetiletoxisilil]-propil)disulfano.