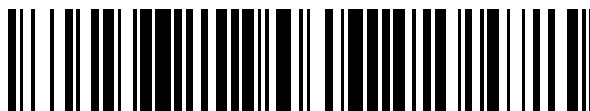


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 380 645**

51 Int. Cl.:
G03C 1/047 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 96 Número de solicitud europea: **07839966 .4**
96 Fecha de presentación: **06.11.2007**
97 Número de publicación de la solicitud: **2080063**
97 Fecha de publicación de la solicitud: **22.07.2009**

54 Título: **Procedimiento y formulación para reforzar elastómeros**

30 Prioridad:
07.11.2006 US 857445 P
24.10.2007 US 977390

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
17.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
17.05.2012

73 Titular/es:
COOPER TIRE & RUBBER COMPANY
701 LIMA AVENUE
FINDLAY, OH 45840, US

72 Inventor/es:
COLVIN, Howard A. y
OPPERMAN, Jeffrey M.

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 380 645 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

Procedimiento y formulación para reforzar elastómeros

Referencia a solicitudes relacionadas

5 La presente solicitud está basada y reivindica el beneficio de la solicitud de patente provisional de Estados Unidos número 60/857.445 presentada el 7 de noviembre de 2006 y de la solicitud de modelo de utilidad número 11/977.390 presentada el 24 de octubre de 2007.

10 La presente invención se refiere a un procedimiento eficaz y de bajo coste para reforzar elastómeros usando recursos renovables. Se refiere al refuerzo de elastómeros para neumáticos usando proteína y, de forma más específica, materiales que contienen proteínas derivados de subproductos de biodiésel, tales como proteína de soja. Las formulaciones incluyen proteína de soja que contiene biomateriales junto con un agente de acoplamiento de silano.

Antecedentes de la invención

15 La proteína de soja es un material que, con la llegada del combustible biodiésel fabricado usando habas de soja, cada vez estará más disponible. Por cada kilogramo de biodiésel producido usando habas de soja, se producen varios kilogramos de subproductos de soja. Si se usan otros aceites de semillas, tales como aceite de cáñola, para producir biodiésel, entonces estarán disponibles también de esos procesos subproductos que contienen proteína. La mayor parte de la proteína de soja se usa en la actualidad en piensos animales, pero con las previsiones de combustible biodiésel, el mercado de los piensos animales será incapaz de absorber todos los subproductos que contengan proteína.

20 Como resultado, existe potencialmente una abundancia de material de bajo coste disponible para aplicaciones de materiales de carga. Se ha hecho muy poco con materiales compuestos de caucho que tienen proteínas. Los materiales compuestos de caucho que tienen proteínas se han reivindicado en cubiertas para suelos (documento US 2.056.958), en adhesivos, materiales de unión, revestimientos o agentes de impregnación (documento US 2.127.298) y proteínas derivadas de la leche para impartir un aumento cuatro veces superior en el módulo de un producto de látex de caucho natural después de que ha sido tratado con un aldehído (documento US 2.931.845). Los efectos reforzantes de diversas proteínas de soja se han estudiado más recientemente en SBR carboxilado. Véase, por ejemplo, los siguientes artículos de L. Jong: "Characterization of soy protein/styrene-butadiene rubber composites," Composites Magazine, Part A 36 (2005), páginas 675-682; y "Rubber composites reinforced by soy spent flakes", Polymer International 54, páginas 1572-1580 (2005). Jong mostró que un aislado de proteína de soja tal como ADM's (Archer Daniels Midland, Decatur, Ill.) PRO-FAM(R)781 se puede incorporar en un látex de SBR en emulsión carboxilado en caliente. Después de coagular y secar, la mezcla madre se reforzó de forma eficaz como una mezcla madre similar usando negro de carbono N-339. Copos usados de soja (composición aproximada de 12% de celulosa, 17% de pectina, 14% de proteína y 53% de polisacárido insoluble) podían reforzar de forma eficaz el mismo tipo de sistema elastomérico. En ninguno de los estudios expuestos antes usó Jong un elastómero no funcional o consideró el uso de un agente de acoplamiento.

35 El documento US 3 113 605 A divulga una composición de caucho que comprende como partes de la porción base de hojas ahumadas de caucho que es, por ejemplo, caucho natural, negro de carbono y harina de soja que comprende una proteína.

40 El documento US 4 474 908 A divulga una composición de caucho que tiene mercaptopropiltrimetoxisilano como agente de acoplamiento con el fin de conseguir una mejor resistencia a la abrasión y un mejor valor del módulo al 300% mejor.

Sumario de la invención

45 La presente invención se refiere a una composición/formulación de caucho que utiliza una proteína de soja y un agente de acoplamiento de silano con el caucho de base. Como se puede apreciar de los datos experimentales de los ejemplos siguientes, con el fin de obtener una formulación de caucho que tenga características de comportamiento mejoradas tales como módulo, resistencia a la abrasión, tracción, maniobrabilidad y resistencia al laminado, es deseable que se use un agente de acoplamiento de silano en combinación con la proteína de soja.

La solicitud describe el modo de usar la proteína de soja para reforzar elastómeros, de forma específica, elastómeros usados en neumáticos.

50 La presente invención proporciona una composición de caucho nueva y mejorada, un neumático que tiene un caucho que comprende dicha composición de caucho y un procedimiento para formular una composición de caucho como la reivindicada en las reivindicaciones independientes 1, 9 y 10. Otras realizaciones preferentes de la presente invención son objeto de las reivindicaciones dependientes.

La proteína de soja seca es un material rígido con un módulo elástico de cizallamiento de aproximadamente 2 GPa.

5 Esto hace que sea adecuada como candidata para reforzar el caucho. La proteína de soja contiene grupos funcionales tales como ácidos carboxílicos y grupos amino sustituidos que pueden hacer eficaz el acoplamiento con agentes de acoplamiento conocidos, tales como silanos. Goodyear ha usado con éxito agentes de acoplamiento de silano con redes interpenetrantes de almidones específicos (que son materiales biológicos, pero no proteínas) y polímeros para aportar cargas con muy baja histéresis útiles en neumáticos como se describe en las siguientes patentes: US 5.374.671 y US 5.672.639. La presente invención se refiere al uso de proteínas, tales como proteínas de soja, en combinación con agentes de acoplamiento, tales como silano, para preparar materiales compuestos de caucho reforzados.

Descripción detallada de la invención

10 La proteína de soja usada en la composición de caucho de la presente invención podría incluir lo siguiente producido por ADM:

PRO-FAM [®]	H200 FG	Proteína de soja hidrolizada
PRO-FAM [®]	646	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	780	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	782	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	873	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	880	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	892	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	922	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	931	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	937	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	976	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	981	Proteína de soja aislada
PRO-FAM [®]	985	Proteína de soja aislada
ARDEX [®] F	Dispersable	Proteína de soja aislada
ARCON [®] S		Concentrado de proteína de soja
ARCON [®] SF		Concentrado de proteína de soja
ARCON [®] SJ		Concentrado de proteína de soja
ARCON [®] SM		Concentrado de proteína de soja
ARCON [®] SP		Concentrado de proteína de soja
ARCON [®] PLUS 412		Concentrado de proteína de soja

TVP[®] y las series 165 y 163 de Proteína Vegetal Texturizada TVP reforzada. Harinas de soja SOYLEC[®] C15 y 220T

Granos de soja tostados

Granos de soja desgrasados

15 Las propiedades de tales proteínas de soja se pueden encontrar en la publicación ADM "Protein Ingredients 2006-2007" que se incorpora en el presente documento por referencia.

20 La proteína de soja estará molida hasta un tamaño lo suficientemente pequeño para su uso como carga. Los agentes de acoplamiento de silano incluyen los agentes de acoplamiento mono y difuncionales convencionales usados en la actualidad en la industria de los neumáticos, junto con silanos que se usan típicamente en vidrio laminado. Ejemplos de los mismos son bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro (conocido también como TESPT), alfa-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-tiocianatopropiltriethoxisilano, bis(3-trietoxisililpropil)disulfuro (conocido también como TESP) y similares. Otros agentes de acoplamiento que puedan reaccionar con la proteína y con la matriz elastomérica también serían adecuados para la invención.

25 Elastómeros adecuados para el uso con proteínas incluyen todos los elastómeros convencionales tales como SBR en solución, SBR en emulsión, caucho estireno-isopreno-butadieno (SIBR), polibutadieno, caucho isopreno-butadieno (IBR), caucho butilo, NBR, caucho cloropreno, EPDM, y combinaciones de los mismos. También serían adecuados cauchos funcionales con la misma estructura polimérica.

30 El material que contiene proteína de soja se puede incorporar en el caucho por medios convencionales, tales como mezcla en seco o usando una mezcla madre. La mezcla madre se puede preparar mezclando el material que contiene proteína en un látex (en el caso de polímeros en emulsión) o un caucho disuelto en una solución (en el caso de polímeros en solución tales como SSB o polibutadieno) seguido por coagulación y secado. El agente de acoplamiento de silano se puede incorporar en la mezcla seca, como se usa en la mezcla de sílice convencional o

se podría usar para tratar una suspensión acuosa de la carga que contiene proteína antes de mezclar en un látex o una solución de caucho para la mezcla madre.

5 Una estimación del porcentaje de carga a base de proteína, en peso, es de 1 a 50 por ciento, siendo un intervalo preferente de 1 a 30 por ciento y un intervalo más preferente de 1 a 10 por ciento. Para agentes de acoplamiento de silano, el intervalo sería de 1 a 20 por ciento y el intervalo preferente sería de 4 a 12 por ciento. Los protocolos de mezcla y temperaturas serían los usados convencionalmente con compuestos de sílice (que están en función del agente de acoplamiento).

10 Nuevas características de esta invención incluyen el uso de materiales que contienen proteína en combinación con agentes de acoplamiento adecuados como agentes de refuerzo para elastómeros. La invención proporciona una sustitución parcial de bajo coste para el negro de carbono y/o la sílice.

Las ventajas incluyen el hecho de que la carga que contiene proteína es un recurso renovable. Además, se prevé que el coste de la carga biológica que contiene proteína sería menor que el del negro de carbono o el de la sílice.

En los siguientes ejemplos se presentan resultados de los ensayos de diversos factores, formulaciones (con y sin agentes de acoplamiento) y tamaños de partículas:

15 **Ejemplo nº 1** - Evaluación de un agente de acoplamiento de silano como medio para mejorar las propiedades físicas de compuestos de caucho usando un material de base biológica como carga. El agente de acoplamiento de silano (Si-266/2, Degussa AG, Alemania que es un disulfuro) se usó en la formulación expuesta en la columna titulada "Característica" pero no en la formulación expuesta en la columna titulada "Referencia". El material SBR 1712 era 100 partes de estireno al 23,5% SBR y 37,5 partes de aceite.

20 **Fórmula base**

Material	Referencia	Característica
SBR 1712	137,5	137,5
N339 - Negro de carbono	40,0	40,0
Carga de proteína de soja	40,0	40,0
ZnO	3,0	3,0
Ácido esteárico	1,0	1,0
TMQ	1,0	1,0
6PPD	1,2	1,2
DPPD	0,8	0,8
Cera	1,5	1,5
Aceite aromático	3,0	3,0
Azufre	1,6	1,6
TBBS	1,6	1,6
TMTD	0,2	0,2
Si-266/2	-	7,2
Total	232,4	239,6

Se evaluaron tres tipos de carga a base de proteína, todos de Archer Daniels Midland Company: harina de soja de panadería, harina de soja tostada y concentrado de proteína de soja Arcon VF.

Mezcla

25 El compuesto de referencia se mezcló usando un procedimiento convencional en dos pasos. El primer paso estaba constituido por todos los materiales, salvo los agentes vulcanizantes (azufre, TBBS y TMTD). El procedimiento se describe a continuación:

ES 2 380 645 T3

Primer paso

Cargar el polímero	0:00
Añadir aceite	1:00
Añadir carga	2:00
Recorrer la compuerta	3:00
Descargar	5:00 (o 148,90 °C)

Segundo paso

Cargar el caucho y los agentes vulcanizantes	0:00
Descargar	2:00 (o 110,00 °C)

El compuesto característico se mezcló en tres pasos, siendo el segundo paso como la etapa de silanización. El procedimiento se describe a continuación:

5 Primer paso

Cargar polímero	0:00
Añadir aceite	0:30
Añadir carga ¹	1:30
Recorrer la compuerta	2:30 (o 140,60 °C)
Descargar	4:30 (o 176,70 °C)

1 - la carga en esta etapa era el 100% de la carga a base de proteína y el 25% de negro de carbono

Segundo paso

Cargar caucho	0:00
Añadir carga ² y silano	0:30
Recorrer la compuerta	1:30
Recorrer la compuerta	4:00 (o 140,60 °C)
Descargar	8:00 (temperatura mantenida entre 143,30 y 148,90 °C)

2 - la carga en esta etapa era el resto del negro de carbono

Tercer paso

Cargar el caucho y los agentes vulcanizantes	0:00
Descargar	2:00 (o 110,00 °C)

10 **Ensayo**

El ensayo se llevó a cabo sobre los compuestos como sigue:

Viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100,00 °C)

Quemado (ts5 a 135,00 °C)

MDR (193,30 °C x 6', 171,10 °C x 24', 162,80 °C x 60')

15 Tensión/deformación (curado 171,10 °C x 15' y 22', original y envejecido 3d a 100,00 °C)

Desgarro en caliente (curado 171,10 °C x 15', ensayado a 115,60 °C)

Resistencia a la abrasión DIN (curado 171,10 °C x 15')

Propiedades dinámicas (curado 171,10 °C x 15'; ensayo de tracción a 10 Hz, -50 °C a +80 °C)

Resultados de ensayos clave

Módulo al 300%

5 El uso de un agente de acoplamiento de silano fue capaz de mejorar de forma significativa el módulo del compuesto. A continuación se muestran datos sin envejecimiento para las condiciones de curado a 171,10 °C x 15'. Los efectos fueron similares en las condiciones de curado a 171,10 °C x 22' así como para los datos con envejecimiento de ambas condiciones de curado. Los valores experimentales se muestran en las tablas, representando los valores entre paréntesis estos valores normalizados con respecto al control.

Módulo al 300% (MPa)			
Carga	c/sin A.A.*	c/ A.A.*	% de mejora
BSF	2,682 (100)	4,784 (178)	78
TSF	2,778 (100)	5,453 (196)	96
Arcon VF	3,337 (100)	6,501 (195)	95

* AA es Agente de Acoplamiento aquí y en cualquier parte del documento

Resistencia a la abrasión DIN

10 La resistencia a la abrasión (se refiere a la banda de rodadura) medida usando una unidad de ensayo de abrasión Zwick también mejoró de forma significativa con el uso de un agente de acoplamiento de silano. Nota: Un valor menor se considera mejor en este ensayo.

Resistencia a la abrasión DIN (mm ³)			
Carga	c/sin A.A.*	c/ A.A.*	% de mejora
BSF	0,3221 (100)	0,2514 (78)	22
TSF	0,3077 (100)	0,2417 (79)	21
Arcon VF	0,2907 (100)	0,2408 (83)	17

Propiedades dinámicas

15 Las propiedades dinámicas se usan con frecuencia para predecir el comportamiento de neumáticos en las áreas de tracción (E" a 0 °C), maniobrabilidad (E* a 55 °C) y resistencia a la rodadura (tangente delta a 60 °C). El uso de un agente de acoplamiento de silano fue capaz de mejorar el comportamiento del compuesto en cada una de estas áreas. Nota: En el caso de la tangente delta a 60 °C, un valor inferior es mejor.

	Carga	c/sin A.A.*	c/ A.A.*	% de mejora
E" a 0 °C (MPa)	BSF	1,738 (100)	1,911 (110)	10
	TSF	1,997 (100)	2,029 (102)	2
	Arcon VF	1,827 (100)	1,834 (100)	0
E* a 55 °C (MPa)	BSF	2,715 (100)	3,479 (128)	28
	TSF	3,053 (100)	3,714 (122)	22
	Arcon VF	3,038 (100)	3,581 (118)	18
tan δ a 60 °C	BSF	0,184 (100)	0,165 (90)	10
	TSF	0,193 (100)	0,161 (83)	17
	Arcon VF	0,158 (100)	0,150(95)	5

Resumen

20 A partir de los resultados de los ensayos anteriores se muestra claramente que el uso de un agente de acoplamiento de silano se puede utilizar para mejorar las propiedades físicas estáticas y dinámicas de compuestos de caucho usando una diversidad de materiales de base biológica como carga.

Ejemplo nº 2 – Evaluación de cargas a base de proteína con tamaño de partículas reducido y diversos tipos de

agente de acoplamiento como medio para mejorar adicionalmente las propiedades de compuestos que usan como carga material a base de proteína.

Antecedentes

- 5 El tamaño de partículas de la evaluación de diversos materiales de soja en el experimento n° 1 es del orden de 150 micrómetros. El intervalo de tamaño de los negros de carbono usados de forma típica en compuestos para neumáticos varía de 10 a 60 nm. Se apreció que reduciendo el tamaño de partículas del material de soja se mejorarían aun más las propiedades del compuesto. ADM proporcionó muestras de harina de soja tostada molida hasta ~30 micrómetros y hasta ~10 micrómetros que se apreció eran límites prácticos para el material.
- 10 Adicionalmente se evaluaron otros tipos de agente de acoplamiento en diferentes niveles, incluyendo Silquest A-189 (alfa-mercaptopropiltrimetoxisilano), ácido ditiopropiónico (DTDPA), Ken-React® KR® 44 (agente de acoplamiento de titanato) y Ken-React® NZ® 37 (agente de acoplamiento de zirconato).

Fórmula base

Material	Referencia	Característica
SBR 1712	137,5	137,5
N339	60,0	60,0
Carga a base de proteína	20,0	20,0
ZnO	3,0	3,0
Ácido esteárico	1,0	1,0
TMQ	1,0	1,0
6PPD	1,2	1,2
DPPD	0,8	0,8
Cera	1,5	1,5
Aceite aromático	3,0	3,0
Azufre	1,6	1,6
TBBS	1,6	1,6
TMTD	0,2	0,2
Agente de acoplamiento	-	Véase la tabla
Total	232,4	

Niveles de agente de acoplamiento

Agente de acoplamiento (%)*	Bajo	Medio	Alto
Si-266	5,0	9,0	13,0
A-189	5,0	9,0	13,0
DTDPA	5,0	9,0	13,0
KR® 44	1,4	2,0	4,0
NZ® 37	1,4	2,0	4,0
* basado en la cantidad de carga a base de proteína			

- 15 El estudio del agente de acoplamiento se llevó a cabo usando solo las muestras de ~10 micrómetros y de ~30 micrómetros de harina de soja tostada. Los compuestos sin agente de acoplamiento se mezclaron con los tres tamaños del material.

Mezcla

- 20 El compuesto de referencia, otros compuestos que no contienen agente de acoplamiento, y los compuestos que contienen agentes de acoplamiento de titanato o zirconato se mezclaron usando el procedimiento convencional de 2 pasos. El fabricante de los materiales de titanato y zirconato afirmó que no se requieren procedimientos especiales

ES 2 380 645 T3

de mezcla. El primer paso estaba constituido por todos los materiales, salvo los agentes de vulcanización (azufre, TBBS y TMTD). El procedimiento se describe a continuación.

Primer paso

Cargar polímero	0:00
Añadir carga	1:00
Añadir aceite	2:00
Recorrer la compuerta	3:00
Descargar	5:00 (o 148,90 °C)

Segundo paso

Cargar el caucho y los agentes vulcanizantes	0:00
Descargar	2:00 (o 110,00 °C)

- 5 Los compuestos que usan los agentes de acoplamiento Si-266, A-189 y DTDPa se mezclaron usando un ciclo de mezcla de tres pasos típico, similar al que se usaría con compuestos de sílice.

Primer paso

Cargar polímero	0:00
Añadir carga ¹	1:00
Añadir aceite	2:00
Recorrer la compuerta	3:00
Descargar	5:00 (o 148,90 °C)

1 – la carga en esta etapa era el 100% de la carga a base de proteína y el 50% del negro de carbono

Segundo paso

Cargar el caucho	0:00
Añadir carga ² y silano	0:30
Recorrer la compuerta	1:30
Recorrer la compuerta	4:00 (o 140,60 °C)
Descargar	8:00 (temperatura mantenida entre 290 y 148,90 °C)

- 10 2 – la carga en esta etapa era el resto del negro de carbono

Tercer paso

Cargar el caucho y los agentes vulcanizantes	0:00
Descargar	2:00 (o 110,00 °C)

Ensayo

El ensayo llevado a cabo en los compuestos es como sigue:

Viscosidad de Mooney (ML 1+4 a 100,00 °C)

- 15 Quemado (ts5 a 135,00 °C)

MDR (193,30 °C x 6', 171,10 °C x 24', 162,80 °C x 60')

Tensión/Deformación (curado 171,10 °C x 15' y 22', original y envejecido 3d a 100,00 °C)

Desgarro en caliente (curado 171,10 °C x 15', ensayado a 115,60 °C)

ES 2 380 645 T3

Resistencia a la abrasión DIN (curado 171,10 °C x 15')

Propiedades dinámicas (curado 171,10 °C x 15'; ensayo de tracción a 10 Hz, -50 °C a +80 °C)

Resultados de los ensayos clave - Experimento 2a

5 Los siguientes resultados detallarán la comparación de los diversos tamaños de partícula del material. Aquí no se usa agente de acoplamiento. Los resultados para el material de ~150 micrómetros son la media de dos mezclas de la misma formulación, con la excepción del ensayo de resistencia a la abrasión DIN que se explicará más adelante.

Módulo al 300%

10 No hubo diferencia significativa en el módulo del compuesto asociado con los diferentes tamaños de partícula de harina de soja tostada. A continuación se muestran datos sin envejecimiento para las condiciones de curado de 171,10 °C x 15'.

Módulo al 300% (MPa)		
Carga	M300	% de cambio
~150	4,826 (100)	---
~30	4,570 (95)	(5)
~10	4,743 (98)	(2)

Resistencia a la abrasión DIN

15 La resistencia a la abrasión (se refiere a la banda de rodadura) se midió usando una unidad de ensayo de abrasión Zwick. La naturaleza del ensayo evita una marcada comparación de compuestos ensayados en tiempos diferentes. Debido a que el estudio para el material de ~30 micrómetros se realizó por separado del estudio que usaba el material de ~10 micrómetros, estos resultados no se pueden comparar directamente, pero cada estudio contenía un compuesto que usa el material de ~150 micrómetros para la comparación. No se apreciaron diferencias significativas.

Resistencia a la abrasión DIN (mm ³)			
Carga	Pérdida de volumen	Pérdida de volumen	% de cambio
~150	0,1984 (100)	0,2349 (100)	---
~30	0,2048 (103)	----	3
~10	----	0,2411 (103)	3

Propiedades dinámicas

20 No se apreciaron diferencias significativas en las propiedades dinámicas cuando se compararon los resultados del compuesto usando diferentes tamaños de partícula de la misma carga a base de proteína.

	Carga		% de cambio
E" a 0 °C (MPa)	~150	3,456 (100)	-
	~30	3,327 (96)	(4)
	~10	3,535 (102)	2
E* a 55 °C (MPa)	~150	3,280 (100)	-
	~30	3,081 (94)	(6)
	~10	3,143 (96)	(4)
tan δ a 60 °C	~150	0,240 (100)	-
	~30	0,258 (108)	8
	~10	0,243 (101)	1

Resumen

A partir de estos resultados, puede apreciarse claramente que para tamaños de partícula que varían de 10 a 150 micrómetros, no se obtienen diferencias significativas en las propiedades del compuesto.

Resultados de los ensayos clave - Experimento 2b

- 5 Los siguientes resultados detallarán la evaluación de los diversos agentes de acoplamiento en diferentes niveles. Debido a que los resultados obtenidos con los materiales de ~30 micrómetros y ~10 micrómetros fueron similares, solo se mostrarán aquí datos para el material de ~10 micrómetros.

Módulo al 300% (MPa)

- 10 A continuación se muestran datos sin envejecimiento para las condiciones de curado de 171,10 °C x 15'. Se aprecia una notable tendencia en el módulo con los agentes de acoplamiento Si-266 y A-189 por lo que el módulo aumenta a medida que se usa más agente de acoplamiento. A-189 tiene un impacto más fuerte que Si-266. El efecto de DTDPA es cuestionable, y no se aprecia efecto con los materiales de titanato o zirconato.

Módulo al 300% (MPa)

Agente de acoplamiento	Ninguno	Baja	Media	Alta
Ninguno	4,743			
Si-266		5,508	6,198	6,501
A-189		5,694	6,832	7,722
DTDPA		5,322	5,839	5,357
KR [®] 44		4,612	4,798	4,626
NZ [®] 37		4,819	5,343	4,902

Resistencia a la abrasión DIN

- 15 La resistencia a la abrasión (se refiere a la banda de rodadura) se midió usando una unidad de ensayo de abrasión Zwick. Se aprecian de nuevo tendencias notables con los materiales Si-266 y A-189, siendo mejor A-189, aunque no se aprecian efectos significativos con los otros agentes de acoplamiento.

Resistencia a la abrasión DIN (mm³)

Agente de acoplamiento	Ninguno	Cantidad baja	Cantidad media	Cantidad alta
Ninguno	0,2411			
Si-266		0,2409	0,2273	0,2261
A-189		0,2127	0,2085	0,2028
DTDPA		0,2309	0,2306	0,2357
KR [®] 44		0,2421	0,2336	0,2490
NZ [®] 37		0,2356	0,2457	0,2284

Propiedades dinámicas

- 20 El agente de acoplamiento Si-266 proporciona una mejora tanto en E' a 0 °C como en E* a 55 °C. Los resultados para DTDPA muestran que quizás hay un nivel óptimo. Los agentes de acoplamiento A-189, el titanato y el zirconato no muestran beneficios en las propiedades dinámicas en los niveles ensayados.

E" a 0 °C (MPa)

Agente de acoplamiento	Ninguno	Cantidad baja	Cantidad media	Cantidad alta
Ninguno	3,535			
Si-266		3,516	3,907	4,307
A-189		3,083	3,064	2,713
DTDPA		3,554	4,354	3,931
KR®44		3,282	3,575	3,199
NZ®37		3,535	3,432	3,338

E" a 55 °C (MPa)

Agente de acoplamiento	Ninguno	Cantidad baja	Cantidad media	Cantidad alta
Ninguno	3,143			
Si-266		3,300	3,701	3,979
A-189		3,228	3,349	3,385
DTDPA		3,472	3,961	3,740
KR®44		3,199	3,352	3,222
NZ®37		3,515	3,522	3,360

tan δ a 55 °C (MPa)

Agente de acoplamiento	Ninguno	Cantidad baja	Cantidad media	Cantidad alta
Ninguno	0,243			
Si-266		0,246	0,242	0,236
A-189		0,227	0,218	0,220
DTDPA		0,257	0,254	0,258
KR®44		0,263	0,260	0,257
NZ®37		0,259	0,259	0,258

Resumen

5 A partir de estos resultados, se puede apreciar que ciertos agentes de acoplamiento pueden causar impacto sobre las propiedades físicas mientras que otros necesariamente no. El mejor equilibrio general de propiedades se obtuvo con el agente de acoplamiento de silano original, a saber, bis(3-trietoxisililpropil)disulfuro o Si-266 (TESPD). Otros agentes de acoplamiento de silano que se pueden usar incluyen bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro (también conocido como TESPT), alfa-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-tiocianatopropiltriethoxisilano.

10 La anterior descripción detallada de la presente invención se proporciona con fines explicativos. Será evidente para los expertos en la técnica que se pueden realizar numerosos cambios y modificaciones sin alejarse del alcance de la invención. En consecuencia, la descripción anterior en su conjunto se interpretará en un sentido ilustrativo y no limitante, quedando definido el alcance de la invención únicamente por las reivindicaciones adjuntas.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho que comprende:
 - (a) un caucho de base, siendo dicho caucho de base un miembro seleccionado del grupo que consiste en caucho natural, caucho estireno-butadieno (SBR), caucho nitrilo-butadieno (NBR), polibutadieno, caucho etileno-propileno-monómero de dieno, caucho estireno-isopreno-butadieno (SIBR), caucho isopreno-butadieno (IBR) y combinaciones de los mismos;
 - (b) proteína de soja; y
 - (c) un agente de acoplamiento de silano.
2. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1 que además incluye negro de carbono.
3. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1 que además incluye sílice.
4. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho agente de acoplamiento de silano es un miembro seleccionado de grupo que consiste en bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), alfa-mercaptopropiltrimetoxisilano, bis(3-trietoxisililpropil)disulfuro (TESPD) y combinaciones de los mismos.
5. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de proteína de soja varía en el intervalo de 1% a 50% en peso.
6. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de proteína de soja varía en el intervalo de 1% a 30% en peso.
7. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que la cantidad de proteína de soja varía en el intervalo de 1% a 10% en peso.
8. Una composición de caucho de acuerdo con la reivindicación 1, en la que dicho agente de acoplamiento varía en el intervalo de 4% a 12% en peso de dicha proteína de soja.
9. Un neumático que tiene al menos un componente de caucho en el que dicho componente está constituido por la composición de caucho de la reivindicación 1.
10. Un procedimiento de formulación de una composición de caucho para neumáticos que comprende incorporar, en un lote de caucho de base, una carga de materiales que contienen proteína de soja y un agente de acoplamiento de silano.