

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 396 507**

51 Int. Cl.:

**C08L 23/28** (2006.01)  
**C08J 3/20** (2006.01)  
**C08K 13/02** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08K 5/17** (2006.01)  
**C08K 5/50** (2006.01)  
**C08K 5/548** (2006.01)  
**C08L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.10.2008** **E 08838590 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.09.2012** **EP 2203514**

54 Título: **Compuestos de caucho butílico que comprenden un sistema modificador mixto de tres componentes**

30 Prioridad:

**19.10.2007 US 999667 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**22.02.2013**

73 Titular/es:

**LANXESS INTERNATIONAL S.A. (100.0%)**  
**Route Louis Braille 12**  
**1763 Granges-Paccot, CH**

72 Inventor/es:

**KULBABA, KEVIN;**  
**CAMPOMIZZI, EZIO;**  
**SCHENKEL, RALF-INGO y**  
**CHO-YOUNG, LIONEL**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 396 507 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

Compuestos de caucho butílico que comprenden un sistema modificador mixto de tres componentes

**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a compuestos de caucho que contienen un elastómero de halobutilo, por lo menos un elastómero adicional, una carga mineral y por lo menos un sistema modificador mixto de tres componentes que comprende un compuesto de silano, un compuesto de fosfina y un aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que comprende una amina básica. Los compuestos son especialmente útiles en bandas de rodadura para neumáticos y presentan propiedades de procesabilidad, tracción y desgaste mejoradas.

10 La presente invención también se refiere a un procedimiento para preparar un compuesto de caucho que comprende mezclar un elastómero de halobutilo, por lo menos un elastómero adicional, una carga mineral y por lo menos un sistema modificador mixto de tres componentes que comprende un compuesto de silano, un compuesto de fosfina y un aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que comprende una amina básica.

**Antecedentes**

15 Se sabe que las cargas de refuerzo, tales como negro de carbono y sílice mejoran en gran medida las propiedades de resistencia y fatiga de los compuestos elastoméricos. También se sabe que se produce la interacción química entre el elastómero y la carga. Por ejemplo, se produce una buena interacción entre el negro de carbono y elastómeros altamente insaturados, tales como polibutadieno (BR) y copolímeros de estireno butadieno (SBR) debido a la gran cantidad de dobles enlaces carbono-carbono presentes en estos copolímeros. Los elastómeros de butilo pueden tener únicamente un décimo, o menos, de los dobles enlaces carbono-carbono encontrados en el BR o el SBR, y se sabe que los compuestos hechos de elastómeros de butilo interactúan mal con el negro de carbono. Por ejemplo, un compuesto preparado mezclando negro de carbono con una combinación de BR y elastómeros de butilo da como resultado dominios de BR, que contienen la mayor parte del negro de carbono, y dominios de butilo que contienen muy poco negro de carbono. También se sabe que los compuestos de butilo tienen poca resistencia a la abrasión.

25 La solicitud de patente canadiense nº 2.293.149 desvela que es posible producir composiciones de elastómero de butilo cargado con propiedades mejoradas combinando elastómeros de halobutilo con sílice y silanos específicos. Estos silanos actúan como agentes de unión y de dispersión entre el elastómero de butilo halogenado y la carga. Sin embargo, una desventaja del uso de silanos es la liberación de alcohol durante el procedimiento de fabricación y potencialmente durante el uso del artículo fabricado producido mediante este procedimiento. Además, los silanos incrementan significativamente el coste del artículo fabricado resultante.

30 La solicitud de patente canadiense nº 2.339.080 desvela un procedimiento para preparar composiciones que contienen elastómeros de halobutilo y compuestos orgánicos que contienen por lo menos un grupo que contiene nitrógeno básico y por lo menos un grupo hidroxilo, en el que se da una mayor interacción entre el elastómero y una carga, especialmente una carga mineral. Resultaban de interés los compuestos que contienen grupos hidroxilo y amina primaria tales como etanolamina. Aunque resuelven el problema de mejorar la interacción entre el elastómero y la carga, las composiciones tienen que procesarse con cuidado para evitar cualquier prevulcanización indeseable de la composición. Los expertos en la materia entienden el término "prevulcanización" en el sentido de una reticulación prematura de la composición durante el procesamiento.

35 La solicitud de patente canadiense nº 2.412.709 desvela un procedimiento para preparar composiciones que contienen elastómeros de halobutilo, compuestos orgánicos que contienen por lo menos un grupo que contiene nitrógeno básico y por lo menos un grupo hidroxilo, y halógenos metálicos hidratados. El procedimiento proporciona una mayor interacción entre el elastómero y las cargas minerales, al tiempo que proporciona mayor seguridad frente a la prevulcanización. Sin embargo, todavía se podrían mejorar las propiedades de tracción y desgaste de la composición.

40 La solicitud de patente canadiense nº 2.418.822 desvela un procedimiento para preparar una carga de elastómero de halobutilo, que comprende mezclar un elastómero de halobutilo con por lo menos una carga mineral que se ha hecho reaccionar con por lo menos un compuesto orgánico que contiene por lo menos un grupo que contiene nitrógeno básico y por lo menos un grupo hidroxilo y opcionalmente, con por lo menos un compuesto de silazano. El procedimiento proporciona una mayor interacción entre el elastómero y las cargas minerales, al tiempo que proporciona mayor seguridad frente a la prevulcanización. Sin embargo, todavía se podrían mejorar las propiedades de tracción y desgaste de la composición.

45 La solicitud de patente canadiense nº 2.564.446 desvela el uso de un sistema modificador mixto de dos componentes en compuestos de caucho. El sistema modificador mixto comprende una combinación de un modificador de silano con un compuesto que contiene por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene un grupo amino básico. Se demostró que este sistema modificador de dos componentes tenía ventajas sobre cualquier clase de modificador utilizado individualmente. Los compuestos presentaban propiedades de tracción mejoradas, pero estos materiales presentaban una Mooney del compuesto alta y mala procesabilidad.

En una publicación reciente de Parent y col. (Macromolecules, 37 (2004) 7477-7483; Polymer, 45 (2004) 8091-8096) se demuestra que el uso de trifenilfosfina genera un 'ionómero' de butilo tras la mezcla en estado sólido. Estos derivados ionómero de bromuro de fosfonio de un elastómero basado en isobutileno (IIR-PPH<sub>3</sub>Br) presentan mejores interacciones iónicas con arcillas de montmorillonita sometidas a intercambio iónico lo que conduce a mejores propiedades de barrera y refuerzo mecánico. Se observaron interacciones polímero-carga aumentadas similares entre el ionómero y la sílice precipitada, lo que da como resultado una aglomeración de la carga reducida y mayores grados de refuerzo de la carga.

Sin embargo, todavía existe la necesidad de compuestos de caucho útiles en bandas de rodadura para neumáticos que presenten mejor procesabilidad, tracción en húmedo, resistencia a la rodadura y/o resistencia al desgaste.

## 10 **Sumario de la invención**

La presente invención se refiere a compuestos de caucho que contienen elastómeros de halobutilo que son útiles en bandas de rodadura para neumáticos. Sorprendentemente, se ha descubierto que se produce un efecto sinérgico en los compuestos de elastómero de halobutilo cuando se utiliza un sistema modificador mixto que comprende por lo menos tres componentes (un compuesto de silano, un compuesto de fosfina y un aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que comprende una amina básica) durante la preparación del compuesto. Las propiedades del compuesto resultante son superiores a las proporcionadas por el uso de cualquier único componente del sistema modificador mixto o dos componentes cualesquiera del sistema modificador mixto. El compuesto tiene procesabilidad mejorada (caracterizada por una Mooney del compuesto reducida, y mayor seguridad frente a la prevulcanización) y propiedades superiores inesperadas adicionales útiles en los compuestos para banda de rodadura para neumáticos, tales como una mejor tracción en húmedo, resistencia a la rodadura (indicada por los valores de tangente delta del compuesto) y resistencia al desgaste.

De acuerdo con un aspecto de la presente invención, se proporciona un compuesto de elastómero de halobutilo que comprende un elastómero de halobutilo, por lo menos un elastómero adicional, una carga, y un sistema modificador mixto de tres componentes que comprende un silano, una fosfina, y un aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que comprende una amina básica.

De acuerdo con otro aspecto de la presente invención, se proporciona un procedimiento para preparar un compuesto de elastómero de halobutilo que comprende mezclar un elastómero de halobutilo, por lo menos un elastómero adicional, una carga y un sistema modificador mixto de tres componentes que comprende un silano, una fosfina y un aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que comprende una amina básica.

## 30 **Breve descripción de los dibujos**

La figura 1 – ilustra la tensión-deformación de los compuestos seleccionados (1 a 16).

Las figuras 2a, b, c, d - ilustran la tan delta, a temperatura específica, y las respuestas de las propiedades físicas frente al nivel de modificador individual de los compuestos de elastómero de butilo-SBR-BR cargado (17 a 27).

Las figuras 3a, b, c, d – ilustran la tan delta, a temperatura específica, y las respuestas de las propiedades físicas frente a los modificadores pareados, a un nivel fijo de silano, de los compuestos de elastómero de butilo-SBR-BR cargado (28 a 34).

Las figuras 4a, b, c, d – ilustran la tan delta, a temperatura específica, y las respuestas de las propiedades físicas frente a los modificadores pareados, a un nivel fijo de N,N-dimetilaminoetanol (DMAE), de los compuestos de elastómero de butilo-SBR-BR cargado (35 a 40).

Las figuras 5a, b, c, d – ilustran la tan delta, a temperatura específica, y las respuestas de las propiedades físicas frente a los modificadores pareados, a un nivel fijo trifenilfosfina (TPP), de los compuestos de elastómero de butilo-SBR-BR cargado (41 a 46).

La figura 6 - ilustra la respuesta de tan delta frente a la temperatura de los compuestos de elastómero de butilo-SBR-BR cargado que comprenden un terpolímero de halobutilo (47 a 48).

## 45 **Descripción detallada de la invención**

La expresión "elastómero(s) de halobutilo" tal como se utiliza en el presente documento se refiere a un elastómero de butilo clorado o bromado. Resultan preferentes los elastómeros de butilo bromados, y la presente invención se ilustra, a modo de ejemplo, con respecto a los elastómeros de bromobutilo. Sin embargo, se debe entender que la presente invención se extiende al uso de elastómeros de butilo clorados.

Los elastómeros de halobutilo adecuados para su uso en la presente invención incluyen, pero no se limitan a, elastómeros de butilo bromados. Tales elastómeros se pueden obtener por bromación de caucho butílico, que es un copolímero de un monómero de isoolefina y un comonómero de diolefina conjugada de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub>. Se pueden utilizar comonómeros vinilaromáticos, tales como estireno sustituido con alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>4</sub>, como comonómeros adicionales o como sustitutos de los comonómeros de diolefina conjugada. Un ejemplo de un elastómero de halobutilo que incluye un comonómero vinilaromático como sustituto para un comonómero de diolefina conjugada es el copolímero bromado de isobutileno metilestireno (BIMS), en el que el comonómero vinilaromático es p-metilestireno. Un ejemplo

de un elastómero de halobutilo en el que el comonomero vinilaromático se proporciona además del comonomero de diolefina conjugada es un terpolímero halogenado de isobutileno, isopreno y p-metilestireno, por ejemplo como se desvela en el documento de EE.UU. nº 6.960.632, que se incorpora en el presente documento por referencia.

- 5 Las isoolefinas que tienen de 4 a 7 átomos de carbono resultan adecuadas para uso en la presente invención. Ejemplos específicos de tales isomonoolefinas de C<sub>4</sub> a C<sub>7</sub> incluyen isobutileno, 2-metil-1-buteno, 3-metil-1-buteno, 2-metil-2-buteno, 4-metil-1-penteno y mezclas de los mismos. El monómero isomonoolefina de C<sub>4</sub> a C<sub>7</sub> más preferente es isobutileno.

- 10 Las diolefinas conjugadas de C<sub>4</sub> a C<sub>8</sub> adecuadas incluyen, por ejemplo, 1,3-butadieno, isopreno, 2-metil-1,3-pentadieno, 4-butil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 2,3-dibutil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-butadieno y similares, siendo los más preferentes 1,3-butadieno e isopreno. El polímero basado en una isoolefina y un monómero de diolefina conjugada puede ser un copolímero que comprende uno o más monómeros de dieno conjugados, o un terpolímero que comprende un monómero de dieno conjugado y un monómero vinilaromático.

- 15 Si se utilizan monómeros vinilaromáticos, éstos deben ser copolimerizables con los demás monómeros que se emplea. Generalmente, se puede utilizar cualquier monómero vinilaromático que se sepa que polimeriza con iniciadores de metal alcalino orgánicos. Tales monómeros vinilaromáticos normalmente contienen en el intervalo comprendido entre 8 y 20 átomos de carbono, preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono. Ejemplos de tales monómeros vinilaromáticos adecuados incluyen estireno, alfa-metilestireno, diversos alquilestirenos que incluyen p-metilestireno, p-metoxiestireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 4-viniltolueno y similares. Aunque resultan  
20 preferentes los monómeros vinilaromáticos sustituidos con alquilo, el estireno resulta preferente para la copolimerización con 1,3-butadieno en solitario o para la terpolimerización con 1,3-butadieno e isopreno. Para la copolimerización con isobutileno o la terpolimerización con isobutileno e isopreno, el p-metil-estireno es el monómero vinilaromático sustituido con alquilo preferente.

- 25 Los ejemplos específicos de los elastómeros de butilo bromados descritos anteriormente se basan en elastómeros de butilo que tienen un contenido de unidades de repetición derivadas de diolefina, preferentemente isopreno, en el intervalo comprendido entre el 0,1 y el 10 por ciento en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 5 por ciento en peso, más preferentemente entre aproximadamente el 1 y el 2,5 por ciento en peso, de unidades de repetición derivadas de isoolefina, preferentemente isobutileno, en el intervalo comprendido entre el 90 y el 99,9 por ciento en peso, preferentemente entre el 95 y el 99,5 por ciento en peso, más preferentemente entre el 97,5 y el 99 por ciento en peso, en base al contenido de hidrocarburos del polímero. Después de la bromación, el elastómero de butilo bromado tiene un contenido de bromo en el intervalo comprendido entre el 0,1 y el 9 por ciento en peso, preferentemente entre el 0,5 y el 3,0 por ciento en peso y más preferentemente entre el 0,75 y el 2,3 por ciento en peso, en base al polímero de bromobutilo. Un elastómero de bromobutilo típico tiene una viscosidad Mooney de acuerdo con la DIN 53 523 (ML 1 + 8 a 125°C), en el intervalo comprendido entre 25 y 60.

- 35 Se puede añadir un estabilizador al elastómero de butilo bromado. Los estabilizadores adecuados incluyen estearato cálcico y aceite de soja epoxidado, utilizado preferentemente en una cantidad en el intervalo comprendido entre 0,5 y 5 partes en peso por 100 partes en peso del caucho butílico bromado (phr).

- 40 Los ejemplos disponibles en el mercado de elastómeros de butilo bromados adecuados incluyen LANXESS Bromobutil 2030 (BB2030), LANXESS Bromobutil 2040 (BB2040), y LANXESS Bromobutil X2 disponibles en el mercado en LANXESS Corporation. El BB2030 tiene una viscosidad Mooney (ML 1 +8 a 125°C) de 32 ± 4, un contenido de bromo del 2,0 ± 3% en peso y un peso molecular aproximado de 450.000 gramos por mol.

- 45 De acuerdo con la presente invención, el elastómero de halobutilo se utiliza en combinación con otro elastómero o mezcla de dos o más elastómeros. Los elastómeros adecuados incluyen elastómeros basados en dieno, tales como, pero no limitados a, caucho de butadieno (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR, incluyendo ESBR y SSB), caucho de nitrilo-butadieno (NBR, incluyendo HNBR) y caucho natural (NR, incluyendo NR o ENR epoxidado). Una combinación preferente incluye un elastómero de halobutilo, un elastómero de caucho de butadieno y un elastómero de caucho de estireno-butadieno.

- 50 De acuerdo con la presente invención, el compuesto de elastómero de halobutilo se refuerza con por lo menos una carga mineral. La carga mineral se puede proporcionar como un tipo de carga individual o como una combinación de cargas, incluyendo una combinación que incluye una carga mineral y una carga no mineral, tal como negro de carbono. Las cargas minerales preferentes comprenden, por ejemplo, sílice, silicatos, arcilla (tal como bentonita), yeso, alúmina, dióxido de titanio, talco y similares, así como mezclas de los mismos.

Los ejemplos adicionales de cargas minerales adecuadas incluyen:

- 55 – sílices de alta dispersión, preparados por ejemplo, por precipitación de soluciones de silicato o la hidrólisis a la llama de haluros de silicio, con superficies específicas de 5 a 1.000, preferentemente de 20 a 400, más preferentemente 100 a 250 m<sup>2</sup>/g (superficie específica BET), y con tamaños de partícula primaria de 10 a 400 nm; las sílices también pueden estar presentes opcionalmente como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos tales como Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr y Ti;

- silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio y silicato de metal alcalinotérreo;
- silicato de magnesio o silicato cálcico, con superficies específicas BET de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g y diámetros de partícula primaria de 10 a 400 nm;
- silicatos naturales, tales como caolín y otra sílice de origen natural;
- 5 – fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (tela, extrudados) o microesferas de vidrio;
- óxidos metálicos, tales como óxido de cinc, óxido cálcico, óxido de magnesio y óxido de aluminio;
- carbonatos metálicos, tales como carbonato de magnesio, carbonato cálcico y carbonato de cinc;
- hidróxidos metálicos, por ejemplo, hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio o combinaciones de los mismos.

10 Debido a que estas partículas minerales tienen grupos hidroxilo en su superficie, haciéndolas hidrófilas y oleófilas, resulta difícil conseguir una buena interacción entre las partículas de carga y el elastómero de butilo. Para muchos fines, el mineral preferente es sílice, en especial sílice de alta dispersión, por ejemplo sílice preparada por precipitación de dióxido de carbono del silicato de sodio.

15 Las partículas de sílice amorfa secas adecuadas para su uso como cargas minerales de acuerdo con la presente invención tienen un tamaño medio de partícula de aglomerado en el intervalo comprendido entre 0,1 y 100 micras, preferentemente entre 0,5 y 50 micras y más preferentemente entre 1,0 y 25 micras. Resulta preferente que menos del 10 por ciento en volumen de las partículas de aglomerado tengan un tamaño inferior a 0,5 micras o superior a 50 micras. Una sílice seca amorfa adecuada tiene un área de superficie BET, medida de acuerdo con la DIN (Deutsche Industrie Norm) 66131, de entre 50 y 450 metros cuadrados por gramo y una absorción DBP, medida de acuerdo con la DIN 53601, de entre 150 y 400 gramos por 100 gramos de sílice, y una pérdida por secado, medida de acuerdo con la DIN ISO 787/11, del 0 al 10 por ciento en peso. En el mercado están disponibles cargas de sílice adecuadas con las marcas comerciales HiSil 210, HiSil 233 y HiSil 243 disponible en PPG Industries Inc. También resultan adecuadas Vulkasil S y Vulkasil N, disponibles en el mercado en Bayer AG, así como tipos de sílice altamente dispersable tales como, por ejemplo, pero sin limitarse a, Zeosil 1165 MP (Rhodia) y Ultrasil 7005 (Degussa), y similares.

25 También se pueden utilizar cargas minerales en combinación con cargas no minerales conocidas, tales como

- negros de carbono; los negros de carbono adecuados se preparan preferentemente mediante el procedimiento de negro de lámpara, negro de horno o negro de gas y tienen superficies específicas BET de 20 a 200 m<sup>2</sup>/g, por ejemplo, negros de carbono SAF, ISAF, HAF, FEF o GPF; o
- 30 – geles de caucho, preferentemente los basados en polibutadieno, copolímeros de butadieno/estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo y policloropreno.

Pueden estar presentes cargas no minerales en una cantidad de hasta 60 phr. Resulta preferente que la carga mineral constituya por lo menos el 35% en peso de la cantidad total de carga. Si la composición de elastómero de halobutilo de la presente invención se mezcla con otra composición elastomérica, esa otra composición puede contener cargas minerales y/o no minerales.

35 La primera de las tres clases de compuestos utilizados como parte del sistema modificador mixto de la presente invención incluye un compuesto de silano. El compuesto de silano útil en el modificador mixto de la presente invención es preferentemente un aminosilano, un vinilsilano, o un silano que contiene azufre. Los aminosilanos preferentes son los de Fórmula I que se define en la solicitud de patente internacional PCT/CA98/00499, publicada el 26 de noviembre de 1998 como WO98/53004, que se incorpora en el presente documento por referencia, y las sales de adición de ácido y sales de amonio cuaternario de tales aminosilanos.



45 R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> están seleccionados de entre grupos arilo o alquilos lineales o ramificados, A es un grupo arilo o alquilo lineal o ramificado (grupo puente), R<sub>3</sub> se selecciona de entre grupos ariloxi o alcoxi lineales o ramificados y R<sub>4</sub> y R<sub>5</sub> están seleccionados de entre grupos arilo o alquilos lineales o ramificados, o grupos ariloxi o alcoxi lineales o ramificados.

Los aminosilanos adecuados de Fórmula I incluyen, pero no se limitan a:

- 3-aminopropiltriétoxissilano
- 3-aminopropiltrietoxissilano
- 3-aminopropilmetildietoxissilano,
- 50 3-aminopropildiisopropiletoxissilano,
- N-(6-aminohexil)aminopropiltrietoxissilano,
- 4-aminobutiltriétoxissilano,
- 4-aminobutildimetilmétioxissilano,
- 3-aminopropiltris(metoxietoxietoxi)silano,
- 55 3-aminopropildiisopropiletoxissilano,
- N-(6-aminohexil)aminopropiltrietoxissilano,
- 4-aminobutiltriétoxissilano, y

(Ciclohexilaminometil)-metildietoxisilano.

Los aminosilanos adecuados alternativos que tienen una funcionalidad adicional (es decir, diamina, triamina, o grupos vinilo) incluyen, pero no se limitan a:

- 5 N-2-(vinilbencilaminoetil)-3-aminopropil-trimetoxisilano,  
 N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,  
 Trimetoxisililpropildietilentriamina,  
 N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltris(2-etilhexoxi)-silano,  
 Trietoxisililpropil-dietilentriamina,  
 10 N-(2-aminoetil)-3-aminopropiltrimetoxisilano,  
 N-2-(aminoetil)-3-aminopropiltris(2-etilhexoxi)-silano,

Los aminosilanos descritos anteriormente (incluyendo los de fórmula I) se pueden utilizar como base libre, o en forma de su sal de adición de ácido o de amonio cuaternario. Los ejemplos no limitativos de sales adecuadas de aminosilanos de fórmula I incluyen:

- 15 Cloruro de N-oleil-N-[(3-trietoxisilil)propil]amonio,  
 Hidrobromuro de N-3-aminopropilmetildietoxi-silano,  
 Clorhidrato de (aminoetilaminometil)feniltrimetoxisilano,  
 N-[(3-trimetoxisilil)propil]-N-metilo,  
 Cloruro de N-N-dialilamonio,  
 Bromuro de N-tetradecil-N,N-dimetil-N-[(3-trimetoxisilil)propil]amonio  
 20 Clorhidrato de 3[2-N-bencilaminoetil-aminopropil]trimetoxisilano,  
 Bromuro de N-octadecil-N,N-dimetil-N-[(3-tri-metoxisilil)propil]amonio,  
 Cloruro de N-[(trimetoxisilil)propil]-N-tri(n-butyl)amonio,  
 Cloruro de N-octadecil-N-[3-trietoxisilil]propil]amonio,  
 Clorhidrato de N-2-(vinilbencilamino)etil-3-aminopropil-trimetoxisilano,  
 25 Clorhidrato de N-2-(vinilbencilamino)etil-3-aminopropil-trimetoxisilano y  
 Cloruro de N-oleil-N-[(3-trimetoxisilil)propil]amonio.

El compuesto de silano puede ser un compuesto de silano que contiene azufre. Los silanos que contienen azufre adecuados incluyen los descritos en la patente de Estados Unidos nº 4.704.414, en la publicación de solicitud de patente europea nº 0.670.347 A1 y en la publicación de solicitud de patente alemana nº 4435311 A1, todas las cuales se incorporan en el presente documento por referencia.

Los silanos que contienen azufre preferentes comprenden un resto sulfano o comprenden una mezcla de compuestos que comprenden un resto sulfano. Un ejemplo adecuado es una mezcla de bis[3-(trietoxisilil)propil]-monosulfano, bis[3(trietoxisilil)propil]disulfano, bis[3-(trietoxisilil)propil]trisulfano y bis[3(trietoxisilil)propil]tetrasulfano, u homólogos superiores de sulfano, disponibles con las marcas comerciales de Si-69™ (sulfano promedio 3,5), Silquest™ A-1589 (de CK Witco) o Si-75™ (de Evonik, anteriormente Degussa) (sulfano promedio 2,0). Otro ejemplo adecuado es bis[2-(trietoxisilil)etil]-tetrasulfano, disponible con la marca comercial Silquest™ RC-2. Otros compuestos de silano adecuados incluyen aquellos con funcionalidad mercapto o tio proporcionados junto con grupos éter voluminosos y un grupo monoetoxi para la unión a la superficie de la sílice; un ejemplo no limitativo de un compuesto de este tipo es 3-(trietoxisilil)propantiole, que está disponible en el mercado con el nombre comercial de Silane Si VP 363™ (de Evonik, anteriormente Degussa).

Otros silanos que contienen azufre adecuados incluyen compuestos de fórmula



en la que por lo menos uno de  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$ , preferentemente dos de  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  y lo más preferentemente tres de  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$ , son grupos hidrolizables o hidroxilo. Los grupos  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  están unidos al átomo de silicio. El grupo  $R^6$  puede ser hidroxilo o  $OC_pH_{2p+1}$  en el que p es de 1 a 10 y la cadena de carbono puede estar interrumpida por átomos de oxígeno, para dar grupos, por ejemplo de fórmula  $CH_3OCH_2O-$ ,  $CH_3OCH_2OCH_2O-$ ,  $CH_3(OCH_2)_4O-$ ,  $CH_3OCH_2CH_2O-$ ,  $C_2H_5OCH_2O-$ ,  $C_2H_5OCH_2OCH_2O-$ , o  $C_2H_5OCH_2CH_2O-$ . Como alternativa,  $R^8$  puede ser fenoxi. El grupo  $R^7$  puede ser el mismo que  $R^6$ .  $R^7$  también puede ser un grupo alquilo  $C_{1-10}$ , o un grupo alquenoilino monoin saturado o diinsaturado  $C_{2-10}$ . Además,  $R^7$  puede ser el mismo que el grupo  $R^9$  que se describe más adelante.

$R^8$  puede ser el mismo que  $R^6$ , pero resulta preferente que  $R^6$ ,  $R^7$  y  $R^8$  no sean todos hidroxilos.  $R^8$  puede ser también alquilo  $C_{1-10}$ , fenilo, alquenoilino monoin saturado o diinsaturado  $C_{2-10}$ . Además,  $R^8$  puede ser el mismo que el grupo  $R^9$  que se describe a continuación.

El grupo  $R^9$  unido al átomo de silicio es tal que puede participar en una reacción de reticulación con los polímeros insaturados, contribuyendo a la formación de reticulaciones o participando de otra manera en la reticulación.  $R^9$  puede tener la siguiente estructura:



en la que  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  son iguales como se ha definido anteriormente, alk es un grupo hidrocarburo lineal divalente que tiene entre 1 y 6 átomos de carbono o un grupo hidrocarburo ramificado que tiene entre 2 y 6 átomos de carbono, Ar es un grupo fenileno  $-\text{C}_6\text{H}_4-$ , bifenileno  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{C}_6\text{H}_4-$  o  $-\text{C}_6\text{H}_4-\text{OC}_6\text{H}_4-$  y e, f, g y h son 0, 1 ó 2 e i es un número entero de 2 a 8 ambos inclusive, con las condiciones de que la suma de e y f sea siempre 1 o superior a 1 y que la suma de g y h sea también siempre 1 o superior a 1. Como alternativa,  $\text{R}^9$  se puede representar mediante las estructuras  $(\text{alk})_e(\text{Ar})_f\text{SH}$  o  $(\text{alk})_e(\text{Ar})_f\text{SCN}$  en las que e y f son como se ha definido anteriormente.

Preferentemente,  $\text{R}^6$ ,  $\text{R}^7$  y  $\text{R}^8$  son todos grupos  $\text{OCH}_3$ ,  $\text{OC}_2\text{H}_5$  u  $\text{OC}_3\text{H}_8$  y lo más preferentemente son todos grupos  $\text{OCH}_3$  u  $\text{OC}_2\text{H}_5$ , azufre. Los ejemplos ilustrativos no limitativos de estos silanos que contienen azufre incluyen los siguientes:

3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano (Silano NXT)  
 bis[3-(trietoxisilil)propil]disulfano,  
 bis[2-(trimetoxisilil)etil]tetrasulfano,  
 bis[2-(trietoxisilil)etil]trisulfano,  
 bis[3-(trimetoxisilil)propil]disulfano,  
 3-mercaptopropiltrimetoxisilano,  
 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, y  
 3-mercaptoetilpropiletometoxisilano.

La segunda de las tres clases de compuestos utilizados como parte del sistema modificador mixto de la presente invención es una fosfina de la estructura básica:



en la que  $\text{R}^{10}$ ,  $\text{R}^{11}$ ,  $\text{R}^{12}$  pueden ser iguales o combinaciones de cualquier grupo alquileo  $\text{C}_1$  a  $\text{C}_{20}$  que puede ser lineal o ramificado o posiblemente un grupo aromático ( $-\text{C}_6\text{H}_5$ ) o un grupo aromático sustituido. Las fosfinas adecuadas incluyen trimetilfosfina, trietilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina, y trifenilfosfina. La más preferente de estas es trifenilfosfina.

La tercera de las tres clases de compuestos utilizados como parte del sistema modificador mixto de la presente invención incluye un aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y por lo menos un grupo funcional que contiene una amina básica. Preferentemente, este modificador contiene por lo menos un grupo alcohol primario y un grupo amina separados por puentes de metileno, que pueden ser ramificados. Tales compuestos tienen la fórmula general  $\text{HO}-\text{A}-\text{NR}^{13}\text{R}^{14}$ , en la que  $\text{R}^{13}$  y  $\text{R}^{14}$  están seleccionados de entre grupos arilo o alquilo lineales o ramificados, y en la que A es un grupo alquileo  $\text{C}_1$ - $\text{C}_{20}$  que puede ser lineal o ramificado, puede contener enlaces éter, o puede contener un resto de alcohol adicional. Preferentemente, el número de grupos metileno entre los dos grupos funcionales deberá estar en el intervalo comprendido entre 1 y 4. Los aditivos preferentes comprenden aminoalcoholes o aminodiales. Los ejemplos de tales aditivos preferentes incluyen monoetanolamina (MEA), N,N-dimetilaminoetanol (DMAE), dietanolamina (DEA), dibutilamino-etanol (DBAE), metildietanolamina (MDEA) y fenildietanolamina (PDEA).

Las combinaciones preferentes de tres modificadores para su uso en la presente invención incluyen: trifenilfosfina, N,N-dimetilaminoetanol y modificadores de silano  $\text{Si69}^{\text{TM}}$ ; trifenilfosfina, dibutilaminoetanol y modificadores de silano  $\text{Si69}^{\text{TM}}$ ; y trifenilfosfina, fenildietanolamina y modificadores de silano  $\text{Si69}^{\text{TM}}$ .

La cantidad de carga a incorporar en el compuesto de elastómero de halobutilo puede variar entre amplios límites. Las cantidades típicas de carga oscilan entre 20 partes y 250 partes, preferentemente entre 30 partes y 100 partes, y más preferentemente entre 65 y 85 partes por cien partes de elastómero. Para un compuesto con una carga mineral de 75 phr (sílice) la cantidad del aditivo de fosfina está en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 8,0 phr, la cantidad de aditivo aminoalcohol está en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 8,0 phr y la cantidad de silano se encuentra en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 8,0 phr.

Más concretamente, para un compuesto con una carga mineral de 75 phr (sílice) la cantidad de aditivo de fosfina (concretamente, trifenilfosfina) presente en el sistema modificador mixto está en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 6,0 phr, más preferentemente entre aproximadamente 1,0 y 4,0 phr e incluso más preferentemente entre aproximadamente 1,5 y 2,5 phr. La cantidad del aditivo de aminoalcohol (concretamente, N,N-dimetilaminoetanol) presente en el sistema modificador mixto está en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 6,0 phr, más preferentemente entre aproximadamente 0,5 y 3,0 phr, incluso más preferentemente entre aproximadamente 0,8 y 2,5 phr, y lo más preferentemente entre aproximadamente 1,0 y 2,0 phr. La cantidad del compuesto de silano (concretamente, un silano que comprende bis[3(trietoxisilil)propil]tetrasulfano) en el modificador mixto está en el intervalo comprendido entre aproximadamente 0,1 y 15,0 phr, más preferentemente entre aproximadamente 1,0 y 6,0 phr, incluso más preferentemente entre aproximadamente 2,5 y 5,5 phr y lo más preferentemente entre aproximadamente 3,0 y 4,5 phr. La cantidad de modificadores en la mezcla aumenta y disminuye de acuerdo a la cantidad de carga mineral (por ejemplo, sílice) en el compuesto. Por ejemplo, si la cantidad de sílice en el compuesto disminuye, entonces la cantidad de los tres

modificadores también debería disminuir. De manera similar, si hay un aumento en la cantidad de sílice, entonces la cantidad de los tres modificadores también debe aumentar. También cabe señalar que seleccionando diferentes compuestos de cada una de las clases de modificadores, las cantidades finales (phr) añadidas de cada compuesto pueden variar dependiendo de las diferencias de peso molecular de las estructuras químicas generales.

- 5 En una forma de realización, los compuestos de caucho preparados de acuerdo con la presente invención pueden tener la siguiente combinación de propiedades deseable: una tan delta a 0°C superior o igual a 0,325; una tan delta a 60°C inferior o igual a 0,120; una pérdida de volumen por abrasión (DIN) inferior o igual a 165 mm<sup>3</sup> y un valor de resistencia a la rotura en tracción superior a 13,0 MPa. En otra forma de realización, los compuestos de caucho preparados de acuerdo con la presente invención pueden tener las siguientes propiedades, en solitario o en cualquier combinación deseable: una viscosidad Mooney (ML 1 +4 a 100°C) de 20 a 85; una prevulcanización Mooney (MS LR a 125°C, t05 minutos) de > 30; una vulcanización MDR (1,7 Hz, 1° de arco, 160°C, 30 minutos, 100 dNm) de 20 a 45 (MH) o de 2 a 9 (ML); un alargamiento a la rotura de entre aproximadamente el 150% y aproximadamente el 700%, una dureza Shore A2 de entre 40 y 90 puntos; una abrasión DIN (t90 + 10) de 50 a 200 mm<sup>3</sup>; y una tan δ a 0°C de 0,1 a 0,70. En otra forma de realización más, los compuestos de caucho preparados de acuerdo con la presente invención pueden tener las siguientes propiedades, en solitario o en cualquier combinación deseable: una viscosidad Mooney (ML 1 +4 a 100°C) de 56,9 a 90,8, preferentemente de 56,9 a 76,0; una prevulcanización Mooney (LR MS a 125°C, t05 minutos) de 12,4 a > 30, preferentemente de 15,0 a > 30; una vulcanización MDR (1,7 Hz, 1° de arco, 160°C, 30 minutos, 100 dNm) de 23,9 a 32,3 (MH) o de 3,4 a 6,4 (ML); un alargamiento a la rotura del 178% al 367%; una dureza Shore A2 de 53 a 59 puntos; una abrasión DIN (t90 + 10) de 83 a 135 mm<sup>3</sup>, preferentemente de 83 a 116 mm<sup>3</sup>, y una tan δ a 0°C de 0,32 a 0,43.

De acuerdo con la presente invención, los elastómeros, la(s) carga(s) y el sistema modificador mixto que contiene un compuesto de silano, una fosfina y un aditivo que tiene por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene una amina básica, se mezclan entre sí adecuadamente a una temperatura en el intervalo comprendido entre 25°C y 200°C. Normalmente, el tiempo de mezcla no supera la hora. La mezcla se puede llevar a cabo en una variedad de equipos de mezcla conocidos para los expertos en la materia, tales como un mezclador de molino de dos rodillos, un mezclador Brabender, o un mezclador interno en miniatura, o en mezcladores a escala de producción utilizando configuraciones de rotor tangenciales o de engrane, o en una extrusora de mezclado continuo. El sistema modificador mixto se puede mezclar previamente o se puede mezclar durante la preparación de la composición de los elastómeros y la carga. Un procedimiento de mezcla especialmente preferente emplea tres etapas. En esta forma de realización, los elastómeros y la carga mineral se mezclan primero, seguido del sistema modificador mixto de tres componentes (mezclado previamente o mezclado *in situ*), seguido de otros agentes útiles en la preparación de la composición de caucho butílico. Como alternativa, se pueden dividir la adición de la carga y de los modificadores en múltiples ciclos de carga para facilitar la dispersión y la incorporación de la carga y del modificador en la mezcla de elastómero.

## 35 Ejemplos

### Ensayos

Se determinaron las propiedades de dureza y tensión-deformación utilizando un durómetro tipo A-2 siguiendo los requisitos de la ASTM D-2240. Los datos de tensión-deformación se generaron a 23°C de acuerdo con los requisitos de la ASTM D-412, Procedimiento A. Se utilizaron probetas con forma de palanqueta Die C cortadas a partir de láminas de tracción de 2 mm de espesor (vulcanizadas durante tc90 + 5 minutos a 160°C). La resistencia a la abrasión DIN se determinó de acuerdo con el procedimiento de ensayo DIN 53516. Para el análisis de la abrasión DIN, se vulcanizaron botones de muestra a 160°C durante tc90 + 10 minutos. Las muestras para el ensayo dinámico se vulcanizaron a 160°C durante t90 + 5 minutos. Las muestras se sometieron a ensayo utilizando un GABO Eplexor para obtener la respuesta dinámica medida desde -100°C hasta +100°C utilizando una frecuencia de 10 Hz y una deformación dinámica del 0,1%. La prevulcanización de Mooney se midió a 125°C utilizando un MV 2000 de Alpha Technologies de acuerdo con la ASTM 1646 con un rotor grande. Los tiempos tc90 se determinaron de acuerdo con la ASTM D-5289 utilizando un reómetro Moving Die (MDR 2000E) utilizando una frecuencia de oscilación de 1,7 Hz y 1° de arco a 160°C durante un tiempo de ejecución total de 30 minutos. La vulcanización se consiguió utilizando una prensa eléctrica equipada con un controlador programable Allan Bradley.

50 Los compuestos se prepararon utilizando prácticas de mezclado convencionales, pero empleando una mezcla en tres etapas. Los ejemplos se prepararon, de acuerdo con las formulaciones proporcionadas en la Tabla 1, utilizando un mezclador interno Banbury BR-82 de 1,5 l equipado con rotores tangenciales. Primero se dejó que la temperatura se estabilizase a 40°C. Con la velocidad del rotor fijada en 70 rpm, se introdujeron en el mezclador los ingredientes 1/2A, a continuación 1B y a continuación 1/2A seguido de 1C después de 0,5 minutos. Después de 1,5 minutos, se añadieron al mezclador los ingredientes 1D. Después de 3,5 minutos (ó 135°C) se realizó un barrido del pistón. Después de 5,5 minutos (ó 150°C) se realizó un barrido. El compuesto se descargó después de un tiempo de mezcla total de 6,5 minutos, y se laminó y se dejó reposar durante 24 horas. Durante la segunda etapa, se añadió al mezclador interno Banbury BR-82 con una velocidad de rotor fijada a 70 rpm, 1/2 mezcla madre de la etapa 1, seguido de los ingredientes 2A, a continuación el resto de la mezcla madre de la etapa 1. Después de mezclar durante 3 minutos (ó 165°C), el compuesto se descargó y se laminó en un molino. A continuación, los agentes de vulcanización 3A se añadieron a un banco de laminación y se dispersaron utilizando cortes 3/4 y se refinaron con un

mínimo de 6 pasadas axiales en un molino de dos rodillos.

**Ejemplos 1 a 15**

Los ejemplos 1 a 15 son el resultado de un diseño experimental de superficie de respuesta Box-Behnken (DOE) basado en estudios iniciales que indican que los intervalos de interés para estos tres modificadores:

Silano, Si69™	(1,40, 2,80 y 4,20 phr)
N,N-Dimetilaminoetanol (DMEA)	(0,45, 0,90 y 1,35 phr)
Trifenilfosfina (PPh <sub>3</sub> )	(1,32, 2,65 y 3,97 phr)

5 Los expertos en la materia pueden elegir modificadores alternativos dentro de estas tres clases de modificadores con la debida consideración de las reactividades y masas molares relativas de los modificadores específicos elegidos, así como el total de las cargas de carga mineral activa.

10 Estos experimentos se utilizaron para determinar la influencia de estos modificadores sobre las propiedades de la banda de rodadura de interés. Con los datos generados a partir de estos ejemplos, se generó y se utilizó un modelo para predecir los resultados de los ensayos físicos para el compuesto 16. A continuación se analizarán los resultados del modelo para la exactitud y las propiedades seleccionadas.

15 La viscosidad del compuesto (ML a 100°C) para los ejemplos 1 a 15 se encontraba dentro del intervalo comprendido entre 57 a 91 MU, a menores valores, mejor para el procesamiento y la manipulación de los compuestos. El modelo predictivo tiene un valor de R<sup>2</sup> de 0,8408, y el valor predicho para el ejemplo 16 fue de 59,5 MU en comparación con el valor real de 61,8 MU. Los parámetros más significativos para la viscosidad del compuesto son la cantidad de silano (S), aminoalcohol (D) y trifenilfosfina (T) en las formulaciones del compuesto. Este estudio indica que, a fin de alcanzar una viscosidad adecuada para el procesamiento del compuesto, se necesitan los tres modificadores.

20 El tiempo de prevulcanización del compuesto (MDR ts<sub>2</sub> a 160°C) para los ejemplos 1 a 15 se encontraba dentro del intervalo comprendido entre 0,99 y 3,15, a mayor valor, mejor para el procesamiento y la manipulación de los compuestos. El modelo predictivo tiene un valor de R<sup>2</sup> de 0,8226, y el valor predicho para el ejemplo 16 fue de 2,35 minutos en comparación con el valor real de 2,28 minutos. Los parámetros más significativos para el tiempo de prevulcanización del compuesto son la cantidad de silano (S), aminoalcohol (D) y trifenilfosfina (T) en las formulaciones del compuesto. Este estudio indica que, a fin de alcanzar una seguridad adecuada frente a la prevulcanización, se necesitan los tres modificadores.

25 El alargamiento del compuesto para los ejemplos 1 a 15 se encontraba dentro del intervalo comprendido entre el 150% y el 369%, con un valor mínimo de aproximadamente el 300% necesario para los compuestos para banda de rodadura, y a mayores valores, en general mejor. El modelo predictivo tiene un valor de R<sup>2</sup> de 0,8936, y el valor predicho para el ejemplo 16 era del 327% en comparación con el 302%. Los parámetros más significativos para el alargamiento del compuesto son la cantidad de silano (S), aminoalcohol (D) y trifenilfosfina (T) en las formulaciones del compuesto. Este estudio indica que la combinación de los tres modificadores puede cumplir los criterios de alargamiento del compuesto para aplicaciones de banda de rodadura y todos ellos tienen efecto sobre el alargamiento a la rotura del compuesto.

35 La abrasión del compuesto (pérdida de volumen, utilizando el procedimiento DIN) es un parámetro importante para los compuestos para banda de rodadura basados en butilo. La pérdida por abrasión para los ejemplos 1 a 15 estaba dentro del intervalo comprendido entre 135 mm<sup>3</sup> y 83 mm<sup>3</sup>, resultando preferente la menor cantidad posible para aplicaciones de banda de rodadura. El modelo predictivo tiene un valor de R<sup>2</sup> de 0,9326, y el valor predicho para el ejemplo 16 fue de 105 mm<sup>3</sup> en comparación con el valor real de 96 mm<sup>3</sup>. Las variables más significativas que influyen en la resistencia a la abrasión fueron la cantidad de silano (S), aminoalcohol (D) y trifenilfosfina (T) en las formulaciones del compuesto. Este estudio indica que a fin de maximizar la resistencia a la abrasión, se necesita una combinación de los tres modificadores.

40 La Tabla 2 muestra la respuesta tan delta de los compuestos de elastómero de butilo-SBR-BR cargados de los Ejemplos 1 a 16 a temperaturas seleccionadas. Los valores de tangente delta medidos a temperaturas relativamente bajas (es decir, por debajo de 10°C) para un compuesto pueden ser un predictor útil para las propiedades de tracción para aplicaciones de banda de rodadura. En general, a 0°C, a mayor valor de tangente delta, mejor tracción en húmedo predicha. Los valores de tan delta para los ejemplos 1 a 15 estaban dentro del intervalo comprendido entre 0,3265 y 0,4260, siendo preferentes para aplicaciones de banda de rodadura los valores más altos. El modelo predictivo tiene un valor de R<sup>2</sup> de 0,9049, y el valor predicho para el ejemplo 16 era 0,3836 en comparación con el valor real de 0,3818. Los parámetros más significativos para los valores de tangente delta cerca de 0°C son la cantidad de silano (S) y la cantidad de trifenilfosfina (T) en las formulaciones del compuesto.

**Ejemplos 1 a 15 (Modificadores mixtos; DMEA, Si-69, PPh<sub>3</sub>):**

## ES 2 396 507 T3

Tabla 1: Formulaciones de los Compuestos 1 a 16

	Etiqueta	Ingredientes (phr)															
		1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
BUNA™ CB 25	<b>1A</b>	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
LANXESS® BROMOBUTILO 2030	<b>1A</b>	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
NIPOL NS 116 R (SSBR)	<b>1A</b>	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
ZEOSIL 1165 MP	<b>1B</b>	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
NEGRO DE CARBONO, N 234	<b>1C</b>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
VULCAN 7H																	
SILANO SI-69®	<b>1C</b>	<b>4,20</b>	<b>2,80</b>	<b>4,20</b>	<b>2,80</b>	<b>1,40</b>	<b>2,80</b>	<b>2,80</b>	<b>1,40</b>	<b>4,20</b>	<b>2,80</b>	<b>2,80</b>	<b>2,80</b>	<b>4,20</b>	<b>1,40</b>	<b>1,40</b>	<b>3,50</b>
N,N-DIMETIL ETANOLAMINA	<b>1C</b>	<b>0,45</b>	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	<b>1,35</b>	<b>0,45</b>	<b>0,90</b>	<b>0,45</b>	<b>0,90</b>	<b>0,45</b>	<b>1,35</b>	<b>1,35</b>	<b>1,35</b>	<b>0,90</b>	<b>0,90</b>	<b>1,13</b>
TRIFENILFOSFINA	<b>1C</b>	<b>2,65</b>	<b>2,65</b>	<b>3,97</b>	<b>2,65</b>	<b>2,65</b>	<b>1,32</b>	<b>2,65</b>	<b>2,65</b>	<b>1,32</b>	<b>3,97</b>	<b>1,32</b>	<b>3,97</b>	<b>2,65</b>	<b>1,32</b>	<b>3,97</b>	<b>2,00</b>
STRUKTOL ZB 47	<b>1C</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>
ZEOSIL 1165 MP	<b>1C</b>	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
CALSOL 8240	<b>1D</b>	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
ÁCIDO ESTEÁRICO	<b>1D</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
GRÁNULOS DE SUNOLITE 160	<b>1D</b>	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
ZEOSIL 1165 MP	<b>1D</b>	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)	<b>2A</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKANOX™ HS/LG	<b>2A</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
AZUFRE "SPIDER"	<b>3A</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKACIT CZ/EGC	<b>3A</b>	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
VULKACIT D/C (DPG)	<b>3A</b>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ÓXIDO DE CINC	<b>3A</b>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

ES 2 396 507 T3

Tabla 2: Propiedades Dinámicas y Físicas Seleccionadas de los Compuestos 1 a 16

	Compuestos de Ejemplo															
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
<b>Viscosidad Mooney del Compuesto</b>																
ML 1+4 a 100°C	66,4	64,3	63,9	63,6	81,4	69,8	65,5	90,8	60,7	85,1	64,6	83,9	56,9	66,6	76,0	61,8
<b>Prevulcanización Mooney del Compuesto</b>																
MS LR a 125°C, t05 (min)	>30	25,2	21,5	22,5	13,2	>30	24,2	21,6	28,1	14,6	24,0	10,2	19,1	>30	12,4	23,2
<b>Características de Vulcanización MDR</b>																
<b>1,7 Hz, 1° de arco, 160°C, 30 minutos, 100 dNm</b>																
MH (d.Nm)	25,2	24,8	23,9	24,9	30,2	25,2	25,2	29,6	26,1	31,8	26,3	32,3	25,9	27,9	28,9	26,2
ML (d.Nm)	3,5	3,9	3,4	3,7	5,6	4,4	4,1	6,4	3,9	6,2	4,6	6,2	3,6	5,1	5,7	4,3
ts2	3,03	2,22	2,31	2,04	1,05	3,15	2,10	1,29	2,61	1,05	2,16	1,05	2,16	1,44	0,99	2,28
t90 (min)	10,9	10,4	10,1	10,1	10,4	10,9	9,9	9,4	11,7	10,5	11,5	8,9	11,3	11,5	8,8	10,9
<b>Tensión-deformación (probetas con forma de palanqueta, t90 + 5)</b>																
Tensión a 100 (MPa)	2,6	2,4	2,5	2,4	3,1	2,3	2,3	3,2	2,4	4,3	2,1	4,7	2,6	2,0	3,4	2,3
Tensión a 300 (MPa)	13,8	13,9	14,0	14,2		12,0	14,4		12,9		12,7		15,0	11,3		13,7
Resistencia Máxima a la Tracción (MPa)	14,6	15,0	15,3	16,0	15,3	15,6	15,6	13,9	14,7	13,2	15,3	13,0	15,0	14,9	13,9	13,8
Alargamiento a la Rotura (%)	319	316	320	329	254	367	321	229	335	193	327	178	309	361	225	302
Dureza Shore A2 (pts.)	56	54	57	54	57	54	53	56	57	58	55	59	57	56	57	55
<b>Abrasión DIN (t90 +10)</b>																
Pérdida de Volumen por Abrasión (mm <sup>3</sup> )	135	121	125	130	105	129	114	101	125	90	107	95	104	116	83	96
<b>GABO (Ensayo Dinámico, t90 + 5)</b>																
<b>10 Hz, 1% de Deformación Estática, 0,1% de Deformación Dinámica</b>																
E' a -20°C	53,9	47,0	53,2	50,6	57,1	48,0	47,9	58,1	57,2	61,6	53,7	64,7	56,6	65,6	57,8	51,8
tan δ a -20°C	0,66	0,70	0,68	0,71	0,68	0,62	0,71	0,71	0,57	0,70	0,63	0,68	0,62	0,56	0,69	0,65
E' a 0°C	15,4	13,1	14,3	12,5	13,3	16,1	12,7	12,5	20,8	13,2	16,4	13,5	17,8	21,8	13,1	15,0
tan δ a 0°C	0,39	0,40	0,40	0,43	0,41	0,36	0,42	0,43	0,33	0,43	0,36	0,42	0,37	0,33	0,41	0,38
E' a +60°C	5,7	5,2	5,4	4,9	5,5	5,9	5,1	5,2	7,8	5,6	6,2	5,7	6,5	8,1	5,4	5,7
tan δ a +60°C	0,09	0,08	0,08	0,08	0,08	0,10	0,08	0,08	0,09	0,06	0,08	0,07	0,09	0,10	0,09	0,09

Los valores de tangente delta medidos a temperaturas ligeramente superiores (es decir, cerca de 60°C) para un compuesto pueden ser un predictor útil para la resistencia a la rodadura de dichos compuestos para aplicaciones de banda de rodadura. En general, a 60°C, a menor valor de tangente delta, menor resistencia a la rodadura predicha (y mejor economía de combustible). Los valores de tan delta para los ejemplos 1 a 15 estaban dentro del intervalo comprendido entre 0,0633 y 0,1023, teniendo el modelo predictivo un valor de  $R^2$  de 0,6164, y el valor predicho para el ejemplo 16 era 0,0856 en comparación con el valor real de 0,0921.

La figura 1 ilustra las propiedades de tensión/deformación de los compuestos seleccionados y compara la carga alta/media/alta y la baja/media/baja frente a una carga intermedia (+ + -).

Estos ejemplos demuestran claramente que se necesitan las tres diferentes clases de modificadores para que un compuesto para banda de rodadura basado en butilo obtenga el equilibrio de propiedades deseado.

#### **Ejemplos 17 a 27 (ejemplos comparativos):**

Los ejemplos 17 a 27 son ejemplos comparativos para demostrar que cualquier clase de modificador individual no da lugar a un compuesto con las propiedades deseadas proporcionadas por una mezcla de las tres clases de modificadores. Los datos demuestran que la adición de los modificadores Si69™, o DMAE o PPh<sub>3</sub> cuando se utilizan en solitario pueden mejorar propiedades concretas del compuesto para banda de rodadura basado en bromobutilo, pero a expensas de un deterioro significativo en las demás propiedades. Sólo cuando se utiliza una combinación de los tres modificadores (triple mezcla) en el mismo compuesto se obtiene como resultado el mejor equilibrio de propiedades.

Las figuras 2a, b, c, d ilustran la tan delta, las respuestas de alargamiento y tracción frente a la carga de modificador de los compuestos de elastómero de butilo-SBR-BR cargado (17 a 27, seleccionado) y la triple mezcla. La figura 2b muestra que la tan  $\delta$  a 0°C para la triple mezcla da una mejor respuesta (valores más altos predicen mejores propiedades de resistencia a la tracción en húmedo) que cualquier compuesto con cualquiera de los modificadores individuales utilizados en solitario. De manera similar, la figura 2a muestra que la tan  $\delta$  a 60°C para la triple mezcla da un valor deseablemente bajo (un valor tan  $\delta$  pequeño a 60°C, predice mejor la resistencia a la rodadura para los neumáticos). Además, las figuras 2c y 2d muestran que la triple mezcla proporciona una combinación deseable de alta resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura, al tiempo que mantiene los valores de tan  $\delta$  mencionados anteriormente. La triple mezcla proporciona claramente la mejor combinación de propiedades en comparación con cualquiera de los tres modificadores cuando se utilizan en solitario, con propiedades de resistencia a la tracción y a la rodadura equilibradas, así como propiedades físicas deseables.

#### **Ejemplos 28 a 34 (ejemplos comparativos): Si69™ con adición de las clases de modificadores DMAE o PPh<sub>3</sub>**

Las formulaciones de compuestos para los ejemplos 28 a 34 se enumeran en la Tabla 5, y las propiedades físicas correspondientes se enumeran en la Tabla 6. Los ejemplos muestran las formulaciones de las combinaciones de dos modificadores cuando se mantiene constante el silano. Estos ejemplos se proporcionan para ilustrar los efectos de un modificador de silano típico, Si69™, con adición de un aminoalcohol (DMAE) o una fosfina (PPh<sub>3</sub>) en un sistema modificador mixto de dos componentes. Las figuras 3a, b, c, d ilustran el efecto de las combinaciones de dos modificadores sobre las propiedades seleccionadas. Cuando el alargamiento a la rotura para estos compuestos se encuentra en un intervalo aceptable, los valores predichos de resistencia a la rodadura (tan  $\delta$  a 60°C) y la resistencia a la tracción son peores que las respuestas de resistencia a la rodadura y tracción obtenidas para la triple mezcla. De manera similar, la tracción en húmedo predicha es aceptable sólo a expensas de los valores de resistencia a la rotura en tracción y alargamiento a la rotura. Este es el caso que se encuentra a menudo para los compuestos que han sido sobrevulcanizados para obtener una resistencia a la rodadura mejorada a expensas de las demás propiedades principales necesarias para los compuestos para banda de rodadura de primera calidad. Los resultados demuestran que ninguna combinación de Si69™ con cualquiera de los otros dos modificadores da como resultado unas propiedades comparables a las del sistema de tres componentes de la invención.

#### **Ejemplos 35 a 40 (ejemplos comparativos): DMAE con adición de las clases de modificadores Si6™9 o PPh<sub>3</sub>**

Las formulaciones de compuestos para los ejemplos 35 a 40 se enumeran en la Tabla 7, y las propiedades físicas correspondientes se enumeran en la Tabla 8. Los ejemplos muestran las formulaciones de las combinaciones de dos modificadores cuando se mantiene constante el DMAE. Estos ejemplos se proporcionan para ilustrar los efectos de un modificador de aminoalcohol (DMAE) con adición de un modificador de fosfina (PPh<sub>3</sub>) o silano típico (Si69™) en un sistema modificador mixto de dos componentes. Las figuras 4a, b, c, d ilustran el efecto de las combinaciones de modificadores sobre las propiedades seleccionadas. La triple mezcla proporciona la mejor resistencia a la rodadura predicha al tiempo que proporciona unas propiedades de tracción en húmedo, resistencia a la rotura en tracción y alargamiento a la rotura adecuadas. Una vez más, a efectos comparativos, la triple mezcla proporciona el mejor equilibrio de propiedades para los compuestos para banda de rodadura. Los resultados demuestran que ninguna combinación de DMAE con cualquiera de los demás modificadores da como resultado un equilibrio de propiedades comparable al del sistema de tres componentes de la invención.

#### **Ejemplos 41 a 46 (Ejemplos comparativos): PPh<sub>3</sub> con adición de las clases de modificadores Si69™ o DMAE**

Las formulaciones de compuestos para los ejemplos 41 a 46 se enumeran en la Tabla 9, y las propiedades físicas correspondientes se enumeran en la Tabla 10. Los ejemplos muestran las formulaciones para combinaciones de dos modificadores cuando se mantiene constante la TPP. Estos ejemplos se proporcionan para ilustrar los efectos de un modificador de fosfina (PPh<sub>3</sub>) con adición de un aminoalcohol (DMAE) o silano típico (Si69™) en un sistema modificador mixto de dos componentes. Las figuras 5a, b, c, d ilustran el efecto de las combinaciones de modificadores sobre las propiedades seleccionadas. Cuando se compara con la combinación de TPP y DMAE, la triple mezcla proporciona una mejor tan δ así como mejores propiedades físicas. Al comparar la triple mezcla con la combinación de modificadores TPP y Si69™, las propiedades en las figuras 5a, b, c, d son similares, sin embargo, los resultados de abrasión para la mezcla de dos modificadores son peores y en algunos casos, las muestras eran demasiado blandas al ser sometidas a ensayo. Los resultados demuestran que ninguna combinación de PPh<sub>3</sub> con cualquiera de los demás modificadores da como resultado un equilibrio de propiedades comparable al del sistema de tres componentes de la invención.

Estos ejemplos ilustran que, con un sistema modificador de uno o dos componentes de las tres clases de modificadores examinados, no se puede alcanzar el equilibrio de propiedades deseado en los compuestos para banda de rodadura resultantes. Sólo con una combinación de las tres clases de modificadores se puede conseguir un compuesto para banda de rodadura basado en butilo de calidad superior con la combinación de propiedades deseada.

#### Ejemplos 47 a 48: terpolímero de butilo en formulaciones para banda de rodadura

Se prepararon terpolímeros de butilo mediante los procedimientos descritos por Kaszas en el documento de EE.UU. nº 6.960.632 y por Kaszas y col. en *Rubber Chemistry and Technology*, 2001 75, 155. Los polímeros de base se bromaron utilizando procedimientos convencionales (Br<sub>2</sub> en hexanos) para producir terpolímeros de butilo bromados. Se generaron dos calidades de terpolímeros de butilo bromados con pMeSt 5% molar y 8% molar:

Materiales	1,4-IP residual (% molar)	Bromuro alicíclico (% molar)	pMeSt (% molar)	Mooney (MU)
BB2030	0,4	0,8	0	32
Terp 5	0,3	0,8	5	28
Terp 8	0,3	0,8	8	30

Obsérvese que la cantidad de bromuro alílico medido mediante análisis microestructural por RMN y de 1,4-isopreno residual son similares a las calidades comerciales de BB2030.

Se realizaron formulaciones que implican la sustitución del BB2030 con el terpolímero de butilo con pMeSt 5% molar (Terp 5, ejemplo 47) y el terpolímero de butilo con pMeSt 8% molar (Terp 8, ejemplo 48) para demostrar la influencia del terpolímero basado en butilo sobre las diversas propiedades físicas y dinámicas de interés de la banda de rodadura.

La viscosidad del compuesto (ML a 100°C) para los ejemplos 47 y 48 fue 49,3 y 50,9, que son ligeramente inferiores a la del compuesto 27 (55,2), a menor valor, mejor para el procesamiento y la manipulación de los compuestos. El tiempo de prevulcanización del compuesto (MDR t05 a 125°C) para los ejemplos 47 y 48 fue 15,3 minutos y 14,1 minutos, en comparación con 23,9 minutos para el compuesto 27, a mayores valores, mejor para el procesamiento y la manipulación de los compuestos.

El alargamiento del compuesto para los ejemplos 47 y 48 fue 261% y 306%, en comparación con 351% para el compuesto 27, con un valor mínimo de aproximadamente 300% necesario para los compuestos para banda de rodadura, y a mayores valores, mejor en general. La abrasión del compuesto (pérdida de volumen, utilizando el procedimiento DIN) es un parámetro importante para los compuestos para banda de rodadura basados en butilo. La pérdida por abrasión para los ejemplos 47 y 48 fue 137 mm<sup>3</sup> y 135 mm<sup>3</sup>, en comparación con 149 mm<sup>3</sup> para el compuesto 27, resultando preferente la menor cantidad posible de caucho desgastado por abrasión para aplicaciones de banda de rodadura.

La Tabla 12 muestra la respuesta de tan delta de los compuestos de elastómero de butilo-SBR-BR cargados de los Ejemplos 47 y 48 a temperaturas seleccionadas. Los valores de tangente delta medidos a temperaturas relativamente bajas (es decir, por debajo de 10°C) para un compuesto pueden ser un predictor útil para las propiedades de tracción para aplicaciones de banda de rodadura. En general, a 0°C, a mayor valor de tangente delta, mejor tracción en húmedo predicha. Los valores de tan delta para los ejemplos 47 y 48 fueron 0,342 y 0,400, en comparación con 0,366 para el compuesto 27, resultando preferentes los mayores valores posibles para aplicaciones de banda de rodadura.

Estos ejemplos demuestran que el actual sistema de tres modificadores se puede aplicar con éxito a otros materiales basados en butilo (terpolímeros de butilo en concreto) para obtener un equilibrio útil de propiedades

relevantes para aplicaciones de banda de rodadura. De hecho, los compuestos para banda de rodadura resultantes, han mejorado las propiedades de tracción predichas, al tiempo que mantienen las demás propiedades de abrasión y procesamiento necesarias para aplicaciones de banda de rodadura.

## ES 2 396 507 T3

Tabla 3: Formulaciones de los Compuestos 17 a 27

	Etiqueta	Ingredientes (phr)										
		17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
BUNA™ CB 25	<b>1A</b>	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30	30
LANXESS® BROMOBUTILO 2030	<b>1A</b>	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
NIPOL NS 116 R (SSBR)	<b>1A</b>	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
ZEOSIL 1165 MP	<b>1B</b>	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
NEGRO DE CARBONO, N 234 VULCAN 7H	<b>1C</b>	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
SILANO SI-69®	<b>1C</b>	0	6,0	3,5	8,5	0	0	0	0	0	0	3,5
N,N-DIMETIL ETANOLAMINA	<b>1C</b>	0	0	0	0	3,6	2,2	5,0	0	0	0	1,13
TRIFENILFOSFINA	<b>1C</b>	0	0	0	0	0	0	0	5,3	3,2	7,4	2,0
STRUKTOL ZB 47	<b>1C</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZEOSIL 1165 MP	<b>1C</b>	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
CALSOL 8240	<b>1D</b>	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
ÁCIDO ESTEÁRICO	<b>1D</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
GRÁNULOS DE SUNOLITE 160	<b>1D</b>	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
ZEOSIL 1165 MP	<b>1D</b>	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25	25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)	<b>2A</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKANOX™ HS/LG	<b>2A</b>	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
AZUFRE "SPIDER"	<b>3A</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKACIT CZ/EGC	<b>3A</b>	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
VULKACIT D/C (DPG)	<b>3A</b>	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ÓXIDO DE CINC	<b>3A</b>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

ES 2 396 507 T3

Tabla 4: Propiedades Dinámicas y Físicas Seleccionadas de los Compuestos 17 a 27

	Compuestos de Ejemplo										
	17	18	19	20	21	22	23	24	25	26	27
<b>Viscosidad Mooney del Compuesto</b>											
ML 1+4 a 100°C	142,8	61,66	67,65	61,0	108,76	106,42	109,75	189,9	>200	172,2	55,2
<b>Prevulcanización Mooney del Compuesto</b>											
MS LR a 125°C, t05 (min)	>30	>30	>30	>30	22,3	24,5	20,7	N/A	N/A	N/A	23,9
<b>Características de Vulcanización MDR</b>											
<b>1,7 Hz, 1° de arco, 160°C, 30 minutos, 100 dNm</b>											
MH (d.Nm)	30,5	26,3	24,1	28,0	34,3	35,6	33,0	23,7	26,7	21,4	23,6
ML (d.Nm)	9,3	3,4	4,1	3,2	8,1	8,3	8,0	6,2	7,0	5,9	3,4
t90 (min)	18,2	11,7	11,5	13,6	15,8	17,2	14,4	6,4	7,9	4,8	10,2
<b>Tensión-deformación (probetas con forma de palanqueta, t90 + 5)</b>											
Tensión a 100 (MPa)	1,6	2,7	3,0	3,5	1,6	1,4	1,6	1,5	1,6	1,5	2,3
Tensión a 300 (MPa)	4,1	13,4	14,2	-	5,2	4,1	5,1	4,0	4,6	3,6	12,4
Resistencia Máxima a la Tracción (MPa)	11,5	14,0	16,3	12,7	12,9	12,3	12,6	11,7	12,1	11,5	15,1
Alargamiento a la Rotura (%)	699	309	332	248	646	702	652	790	707	911	351
Dureza Shore A2 (pts.)	67,4	58,7	62,2	62,4	64,2	65	62,5	63,4	64,9	63,5	54,2
<b>Abrasión DIN (t90 +10)</b>											
Pérdida de Volumen por Abrasión (mm <sup>3</sup> )	318	133	256	128	226	136	218	280	284	274	149
<b>GABO (Ensayo Dinámico, t90 + 5)</b>											
<b>10 Hz, 1% de Tensión Estática, 0,1% de Tensión Dinámica</b>											
E' a -20°C	109,05	44,06	39,91	50,99	99,34	102	94,93	94,43	97,2	109,5	43,29
tan δ a -20°C	0,3465	,6196	,6295	,5957	,3449	,3186	,3253	,339	,3256	,3098	,6598
E' a 0°C	62,385	17,23	15,55	20,35	56,95	61,41	56,65	53,27	56,13	63,65	14,48
tan δ a 0°C	0,1891	,332	,337	,325	,177	,160	,163	,189	,179	,181	,366
E' a +60°C	32,894	7,48	6,84	8,40	29,45	32,47	29,24	22,35	26,50	26,02	5,92
tan δ a +60°C	0,0774	,096	,105	,094	,105	,094	,102	,133	,114	,134	,099

Tabla 5: Formulaciones de los Compuestos 28 a 35

	Etiqueta	Ingredientes (phr)							
		28	29	30	31	32	33	34	27
BUNA™ CB 25	<b>1A</b>	30	30	30	30	30	30	30	30
LANXESS® BROMOBUTILO 2030	<b>1A</b>	35	35	35	35	35	35	35	35
NIPOL NS 116 R (SSBR)	<b>1A</b>	35	35	35	35	35	35	35	35
ZEOSIL 1165 MP	<b>1B</b>	25	25	25	25	25	25	25	25
NEGRO DE CARBONO, N 234 VULCAN 7H	<b>1C</b>	5	5	5	5	5	5	5	5
SILANO SI-69®	<b>1C</b>	<b>0</b>	<b>3,0</b>	<b>3,0</b>	<b>3,0</b>	<b>3,0</b>	<b>3,0</b>	<b>3,0</b>	<b>3,5</b>
N,N-DIMETIL ETANOLAMINA	<b>1C</b>	<b>0</b>	<b>1,8</b>	<b>1,1</b>	<b>2,5</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>1,13</b>
TRIFENILFOSFINA	<b>1C</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2,65</b>	<b>1,6</b>	<b>3,7</b>	<b>2,0</b>
STRUKTOL ZB 47	<b>1C</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>
ZEOSIL 1165 MP	<b>1C</b>	25	25	25	25	25	25	25	25
CALSOL 8240	<b>1D</b>	25	25	25	25	25	25	25	25
ÁCIDO ESTEÁRICO	<b>1D</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
GRÁNULOS DE SUNOLITE 160	<b>1D</b>	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
ZEOSIL 1165 MP	<b>1D</b>	25	25	25	25	25	25	25	25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)	<b>2A</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKANOX™ HS/LG	<b>2A</b>	1	1	1	1	1	1	1	1
AZUFRE "SPIDER"	<b>3A</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKACIT CZ/EGC	<b>3A</b>	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
VULKACIT D/C (DPG)	<b>3A</b>	2	2	2	2	2	2	2	2
ÓXIDO DE CINC	<b>3A</b>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Tabla 6: Propiedades Dinámicas y Físicas Seleccionadas de los Compuestos 28 a 35

	Compuestos de Ejemplo							
	28	29	30	31	32	33	34	27
<b>Viscosidad Mooney del Compuesto:</b>								
ML 1+4 a 100°C	142,8	68,73	66,88	67,17	56,3	56,6	76,8	55,2
<b>Prevulcanización Mooney del Compuesto</b>								
MS LR a 125°C, t05 (min)	>30	18,5	26,9	15,4	>30	>30	28,4	23,9
<b>Características de Vulcanización MDR</b>								
<b>1,7 Hz, 1° de arco, 160°C, 30 minutos, 100 dNm</b>								
MH (d.Nm)	30,5	27,3	25,6	27,1	23,2	22,0	28,6	23,6
ML (d.Nm)	9,3	4,7	4,4	4,9	3,9	3,6	6,3	3,4
t90 (min)	18,2	12,0	11,2	11,2	10,0	11,6	9,6	10,2
<b>Tensión-deformación (probetas con forma de palanqueta, t90 + 5)</b>								
Tensión a 100 (MPa)	1,5	2,2	2,1	2,2	1,9	1,8	3,3	2,3
Tensión a 300 (MPa)	3,9	11,2	10,9	11,7	11,2	9,4	-	12,4
Resistencia Máxima a la Tracción (MPa)	8,6	14,5	14,9	15,4	13,4	14,7	12,6	15,1
Alargamiento a la Rotura (%)	573	366	378	369	332	420	218	351
Dureza Shore A2 (pts.)	68	57,5	54,7	56,2	52	51,0	57,2	54,2
<b>Abrasión DIN (t90 +10)</b>								
Pérdida de Volumen por Abrasión (mm <sup>3</sup> )	363	128	132	126	164	186	125	149
<b>GABO (Ensayo Dinámico, t90 + 5)</b>								
<b>10 Hz, 1% de Deformación Estática, 0,1% de Deformación Dinámica</b>								
E' a -20°C	109,5	52,8	42,3	48,3	40,9	39,6	50,5'	43,29
tan δ a -20°C	0,3465	,5375	,6163	,5836	,7362	,6549	,7259	,6598
E' a 0°C	62,4	22,1	16,2	19,0	12,0	14,0	12,1	14,48
tan δ a 0°C	0,1891	,292	,334	,309	,415	,367	,416	,366
E' a +60°C	32,9	9,6	6,8	8,1	4,9	5,6	5,2	5,92
tan δ a +60°C	0,0774	0,109	0,103	0,105	0,104	0,110	0,083	,099

Tabla 7: Formulaciones de los Compuestos 35 a 40

	Etiqueta	Ingredientes (phr)						
		35	36	37	38	39	40	27
BUNA™ CB 25	<b>1A</b>	30	30	30	30	30	30	30
LANXESS® BROMOBUTILO 2030	<b>1A</b>	35	35	35	35	35	35	35
NIPOL NS 116 R (SSBR)	<b>1A</b>	35	35	35	35	35	35	35
ZEOSIL 1165 MP	<b>1B</b>	25	25	25	25	25	25	25
NEGRO DE CARBONO, N 234 VULCAN 7H	<b>1C</b>	5	5	5	5	5	5	5
SILANO SI-69®	<b>1C</b>	<b>3,0</b>	<b>1,75</b>	<b>4,25</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>3,5</b>
N,N-DIMETIL ETANOLAMINA	<b>1C</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,8</b>	<b>1,13</b>
TRIFENILFOSFINA	<b>1C</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>0</b>	<b>2,65</b>	<b>1,6</b>	<b>3,7</b>	<b>2,0</b>
STRUKTOL ZB 47	<b>1C</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>	<b>1,5</b>
ZEOSIL 1165 MP	<b>1C</b>	25	25	25	25	25	25	25
CALSOL 8240	<b>1D</b>	25	25	25	25	25	25	25
ÁCIDO ESTEÁRICO	<b>1D</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
GRÁNULOS DE SUNOLITE 160	<b>1D</b>	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
ZEOSIL 1165 MP	<b>1D</b>	25	25	25	25	25	25	25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)	<b>2A</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKANOX™ HS/LG	<b>2A</b>	1	1	1	1	1	1	1
AZUFRE "SPIDER"	<b>3A</b>	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKACIT CZ/EGC	<b>3A</b>	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
VULKACIT D/C (DPG)	<b>3A</b>	2	2	2	2	2	2	2
ÓXIDO DE CINC	<b>3A</b>	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Tabla 8: Propiedades Dinámicas y Físicas Seleccionadas de los Compuestos 35 a 40

	Compuestos de Ejemplo						
	35	36	37	38	39	40	27
<b>Viscosidad Mooney del Compuesto</b>							
ML 1+4 a 100°C	67,29	67,32	67,74	93,02	97,52	116,84	55,2
<b>Prevulcanización Mooney del Compuesto</b>							
MS LR a 125°C, t05 (min)	18,7	21,7	15,8	7,1	7,8	4,5	23,9
<b>Características de Vulcanización MDR</b>							
<b>1,7 Hz, 1° de arco, 160°C, 30 minutos, 100 dNm</b>							
MH (d.Nm)	27,3	27,8	27,1	31,4	34,6	29,3	23,6
ML (d.Nm)	4,8	5,3	4,4	7,2	8,0	7,2	3,4
t90 (min)	11,6	13,0	10,5	16,3	17,4	15,8	10,2
<b>Tensión-deformación (probetas con forma de palanqueta, t90 + 5)</b>							
Tensión a 100 (MPa)	2,5	1,8	2,5	1,6	1,6	1,4	2,3
Tensión a 300 (MPa)	12,4	9,4	13,2	4,6	4,6	3,7	12,4
Resistencia Máxima a la Tracción (MPa)	15,8	15,3	15,3	12,4	12,2	10,8	15,1
Alargamiento a la Rotura (%)	365	431	337	699	689	749	351
Dureza Shore A2 (pts.)	60	56,3	57,3	63,1	63,3	63,3	54,2
<b>Abrasión DIN (t90 +10)</b>							
Pérdida de Volumen por Abrasión (mm <sup>3</sup> )	132	142	129	270	304	360	149
<b>GABO (Ensayo Dinámico, t90 + 5)</b>							
<b>10 Hz, 1% de Deformación Estática, 0,1% de Deformación Dinámica</b>							
E' a -20°C	50,27	52,25	47,09	106,9	110,3	115,4	43,29
tan δ a -20°C	,5672	,5142	,5860	,3472	,3242	,3216	0,6598
E' a 0°C	20,28	22,2	18,8	57,91	63,71	65,67	14,48
tan δ a 0°C	,308	,274	,316	,204	,177	,190	0,366
E' a +60°C	8,53	9,73	8,03	24,51	29,67	29,02	5,92
tan δ a +60°C	,109	,111	,101	,125	,109	,118	0,099

Tabla 9: Formulaciones de los Compuestos 41 a 46

	Etiqueta	Ingredientes (phr)						
		41	42	43	44	45	46	27
BUNA™ CB 25	1A	30	30	30	30	30	30	30
LANXESS® BROMOBUTILO 2030	1A	35	35	35	35	35	35	35
NIPOL NS 116 R (SSBR)	1A	35	35	35	35	35	35	35
ZEOSIL 1165 MP	1B	25	25	25	25	25	25	25
NEGRO DE CARBONO, N 234 VULCAN 7H	1C	5	5	5	5	5	5	5
SILANO SI-69®	1C	3,0	1,75	4,25	0	0	0	3,5
N,N-DIMETIL ETANOLAMINA	1C	0	0	0	1,8	1,1	2,5	1,13
TRIFENILFOSFINA	1C	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,65	2,0
STRUKTOL ZB 47	1C	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
ZEOSIL 1165 MP	1C	25	25	25	25	25	25	25
CALSOL 8240	1D	25	25	25	25	25	25	25
ÁCIDO ESTEÁRICO	1D	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
GRÁNULOS DE SUNOLITE 160	1D	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25	1,25
ZEOSIL 1165 MP	1D	25	25	25	25	25	25	25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)	2A	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKANOX™ HS/LG	2A	1	1	1	1	1	1	1
AZUFRE "SPIDER"	3A	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
VULKACIT CZ/EGC	3A	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
VULKACIT D/C (DPG)	3A	2	2	2	2	2	2	2
ÓXIDO DE CINC	3A	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5

Tabla 10: Propiedades Dinámicas y Físicas Seleccionadas de los Compuestos 41 a 46

	Compuestos de Ejemplo						
	41	42	43	44	45	46	27
<b>Viscosidad Mooney del Compuesto</b>							
ML 1+4 a 100°C	56,33	76,45	55,59	99,93	104,89	96,87	55,2
<b>Prevulcanización Mooney del Compuesto</b>							
MS LR a 125°C, t05 (min)	>30	>30	>30	6,5	7,3	6,2	23,9
<b>Características de Vulcanización MDR</b>							
<b>1,7 Hz, 1° de arco, 160°C, 30 minutos, 100 dNm</b>							
MH (d.Nm)	20,6	25,6	21,9	30,9	28,3	31,8	23,6
ML (d.Nm)	3,2	5,4	3,3	7,2	6,8	7,5	3,4
t90 (min)	9,3	8,4	9,9	16,0	16,0	16,1	10,2
<b>Tensión-deformación (probetas con forma de palanqueta, t90 + 5)</b>							
Tensión a 100 (MPa)	1,9	2,8	2,1	1,5	1,3	1,4	2,3
Tensión a 300 (MPa)	11,9	-	12,2	4,1	3,7	3,8	12,4
Resistencia Máxima a la Tracción (MPa)	14,6	15,0	14,8	11,3	11,7	12,0	15,1
Alargamiento a la Rotura (%)	353	269	346	72,3	73,2	759	351
Dureza Shore A2 (pts.)	50	55	51,6	65,7	61,4	63,6	54,2
<b>Abrasión DIN (t90 +10)</b>							
Pérdida de Volumen por Abrasión (mm <sup>3</sup> )	blando	144	blando	322	341	324	149
<b>GABO (Ensayo Dinámico, t90 + 5)</b>							
<b>10 Hz, 1% de Deformación Estática, 0,1% de Deformación Dinámica</b>							
E' a -20°C	40,92	52,42	43,64	106,2	106,8	111,1	43,29
tan δ a -20°C	0,7963	0,7452	0,7796	,3344	,3217	,326	,6598
E' a 0°C	11,788	12,087	12,908	59,11	62,25	64,03	14,48
tan δ a 0°C	0,4782	0,4358	0,4634	,189	,181	,186	0,366
E' a +60°C	4,4096	4,8861	4,8721	25,71	28,74	28,25	5,92
tan δ a +60°C	0,0984	0,0887	0,0969	,117	,110	,122	0,099

Tabla 11: Formulaciones de los Compuestos 47 a 48

	<b>Compuestos de ejemplo</b>			
		27	47	48
BUNA™ CB 25	1A	30	30	30
LANXESS® BROMOBUTILO 2030	1A	35		
MB TERP5	1A		35	
MB TERP 10	1A			35
NIPOL NS 116 R (SSBR)	1A	35	35	35
TRIFENILFOSFINA	1B	2	2	2
ZEOSIL 1165 MP	1B	25	25	25
NEGRO DE CARBONO, N 234 VULCAN 7H	1C	5	5	5
N,N-DIMETIL ETANOLAMINA	1C	1,13	1,13	1,13
SILANO SI-69®	1C	3,5	3,5	3,5
ZEOSIL 1165 MP	1C	25	25	25
CALSOL 8240	1D	25	25	25
ÁCIDO ESTEÁRICO	1D	1,5	1,5	1,5
STRUKTOL JV 46F	1D	1,5	1,5	1,5
GRÁNULOS DE SUNOLITE 160	1D	1,25	1,25	1,25
ZEOSIL 1165 MP	1D	25	25	25
VULKANOX™ 4020 LG (6PPD)	2A	1,5	1,5	1,5
VULKANOX™ HS/LG	2A	1	1	1
AZUFRE "SPIDER"	3A	1,5	1,5	1,5
VULKACIT CZ/EGC	3A	1,75	1,75	1,75
VULKACIT D/C (DPG)	3A	2	2	2
ÓXIDO DE CINC	3A	2,5	2,5	2,5

Tabla 12: Propiedades Dinámicas y Físicas Seleccionadas de los Compuestos 47 a 48

	Compuestos de Ejemplo		
	27	47	48
<b>Viscosidad Mooney del Compuesto</b>			
ML 1+4 a 100°C	55,2	49,3	50,9
<b>Prevulcanización Mooney del Compuesto</b>			
MS LR a 125°C, t05 (min)	23,9	15,3	14,1
<b>Características de Vulcanización MDR</b>			
<b>1,7 Hz, 1° de arco, 160°C, 30 minutos, 100 dNm</b>			
MH (d.Nm)	23,6	26,8	28,7
ML (d.Nm)	3,4	3,1	3,2
t90 (min)	10,2	10,7	12,1
<b>Tensión-deformación (probetas con forma de palanqueta, t90 + 5)</b>			
Tensión a 100 (MPa)	2,3	3,0	2,9
Tensión a 300 (MPa)	12,4	-	15,1
Resistencia Máxima a la Tracción (MPa)	15,1	12,1	15,4
Alargamiento a la Rotura (%)	351	261	306
Dureza Shore A2 (pts.)	54,2	62,7	60,1
<b>Abrasión DIN (t90 +10)</b>			
Pérdida de Volumen por Abrasión (mm <sup>3</sup> )	149	137	135
<b>GABO (Ensayo Dinámico, t90 + 5)</b>			
<b>10 Hz, 1% de Deformación Estática, 0,1% de Deformación Dinámica</b>			
E' a -20°C	43,29	105,09	140,36
tan δ a -20°C	0,6598	0,587	0,632
E' a 0°C	14,48	35,51	34,015
tan δ a 0°C	0,366	0,342	0,400
E' a +60°C	5,92	11,89	11,46
tan δ a +60°C	0,099	0,116	0,117

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Un compuesto de caucho que comprende un elastómero de halobutilo, por lo menos un elastómero adicional, una carga mineral, y un sistema modificador mixto de por lo menos tres componentes que comprende un silano, una fosfina, y un aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que comprende una amina básica.
2. El compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que el elastómero de halobutilo está seleccionado de entre un elastómero de clorobutilo o un elastómero de bromobutilo.
3. El compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que el elastómero de halobutilo comprende un copolímero halogenado de por lo menos una isoolefina y una diolefina conjugada.
- 10 4. El compuesto de caucho según la reivindicación 3, en el que la isoolefina comprende isobutileno y en el que la diolefina conjugada comprende isopreno.
5. El compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que el elastómero de halobutilo comprende un terpolímero halogenado de una isoolefina, una diolefina conjugada, y un monómero vinilaromático.
- 15 6. El compuesto de caucho según la reivindicación 5, en el que la isoolefina comprende isobutileno, el dieno conjugado comprende isopreno y el monómero vinilaromático comprende p-metilestireno.
7. El compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que el elastómero adicional comprende BR, SBR, NBR, NR, ENR o mezclas de los mismos.
8. El compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que la carga mineral comprende sílice.
- 20 9. El compuesto de caucho según la reivindicación 8, en el que la carga mineral comprende una sílice de alta dispersión.
10. El compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que el silano comprende un aminosilano o un silano que contiene azufre.
- 25 11. El compuesto de caucho según la reivindicación 10, en el que el silano comprende bis[3-(trietoxisilil)propil]-monosulfano, bis[3-(trietoxisilil)propil]disulfano, bis[3-(trietoxisilil)propil]trisulfano, bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfano, bis[2-(trietoxisilil)etil]-tetrasulfano, 3-(trietoxisilil)propantíol, o una mezcla de los mismos.
12. El compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que la fosfina comprende trimetilfosfina, trietilfosfina, triisopropilfosfina, tri-n-butilfosfina, trifenilfosfina, o una mezcla de las mismas.
- 30 13. El compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que el aditivo comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene una amina básica comprende un aminoalcohol.
14. El compuesto de caucho según la reivindicación 13, en el que el aminoalcohol comprende monoetanolamina (MEA), N,N-dimetilaminoetanol (DMAE), dietanolamina (DEA), dibutil-aminoetanol (DBAE), metildietanolamina (MDEA), fenildietanolamina (PDEA), o una mezcla de los mismos.
- 35 15. Un compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que la fosfina está presente en el intervalo comprendido entre 0,1 y 6,0 phr en base a la masa molar de la fosfina.
16. Un compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que el aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene una amina básica está presente en el intervalo comprendido entre 0,1 y 6,0 phr en base a la masa molar del aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que comprende una amina básica.
- 40 17. Un compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que el silano está presente en el intervalo comprendido entre 0,1 y 15,0 phr en base a la masa molar del silano.
18. Un compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que la fosfina comprende trifenilfosfina y está presente en el intervalo comprendido entre 0,1 y 6,0 phr en base a la masa molar de trifenilfosfina, en el que el aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene una amina básica comprende N,N-dimetilaminoetanol y está presente en el intervalo comprendido entre 0,1 y 6,0 phr en base a la masa molar de N,N-dimetilaminoetanol y en el que el silano comprende bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfano y está presente en el intervalo comprendido entre 0,1 y 15,0 phr en base a la masa molar de bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfano.
- 45 19. Un compuesto de caucho según la reivindicación 1, en el que la tan delta a 0°C es superior a 0,325, en el que la tan delta a 60°C es inferior a 0,120, en el que la pérdida de volumen por abrasión (DIN) es inferior a 165 mm<sup>3</sup>, y en el que los valores de resistencia a la rotura en tracción son superiores a 13,0 MPa.
- 50

20. Un procedimiento para preparar un compuesto de caucho que comprende mezclar un elastómero de halobutilo, por lo menos un elastómero adicional, una carga mineral y un sistema modificador mixto de por lo menos tres componentes que comprende un silano, una fosfina y un aditivo que comprende por lo menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que comprende una amina básica.

5 21. El procedimiento según la reivindicación 20, en el que los se mezclan previamente los tres componentes del sistema modificador mixto, o porciones de los mismos.

22. El procedimiento según la reivindicación 20, en el que los tres componentes del sistema modificador mixto se mezclan con una combinación mezclada previamente del elastómero de halobutilo, el por lo menos un elastómero adicional y la carga mineral.

10

Tensión-Deformación sin envejecimiento

Vulcanización tc90+5@160°C

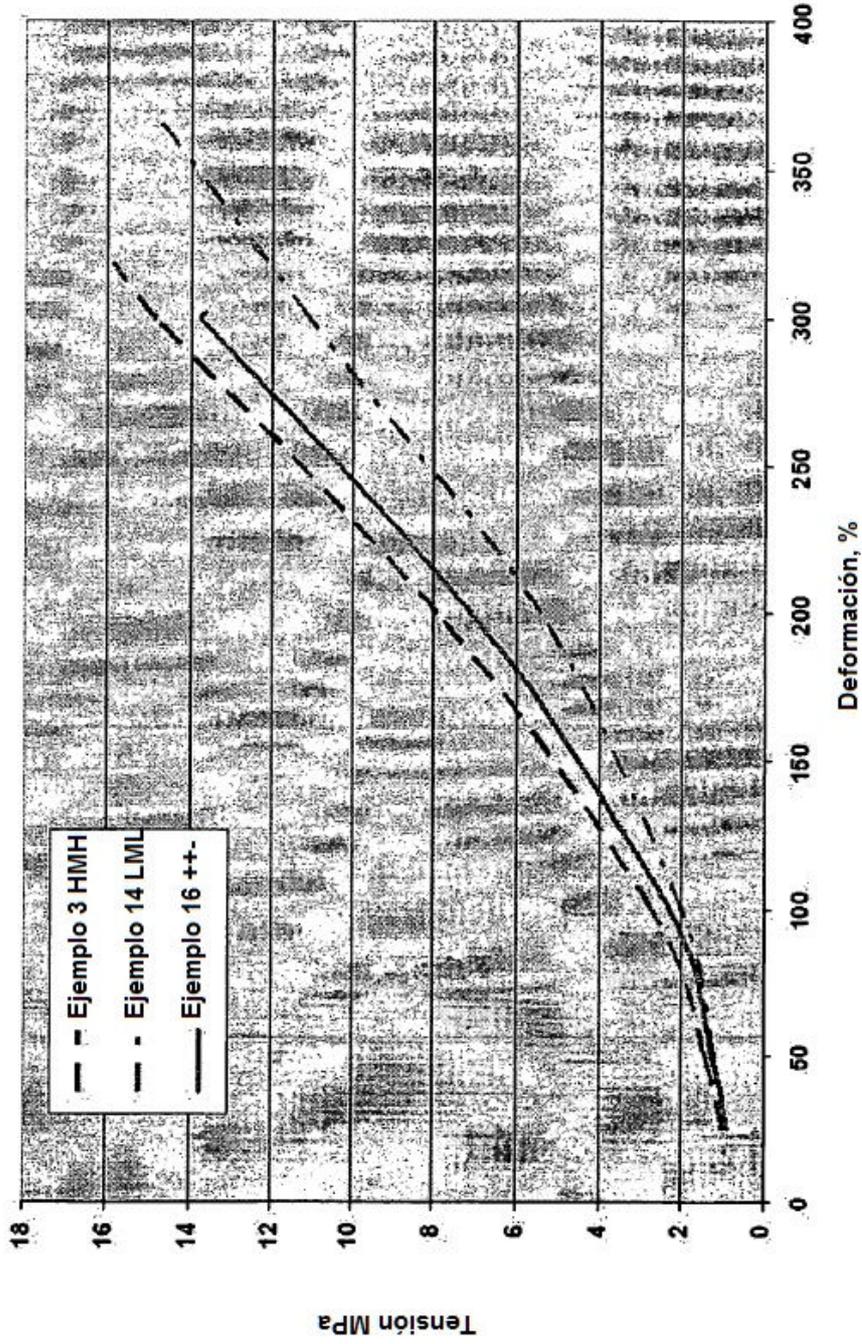


Figura 1

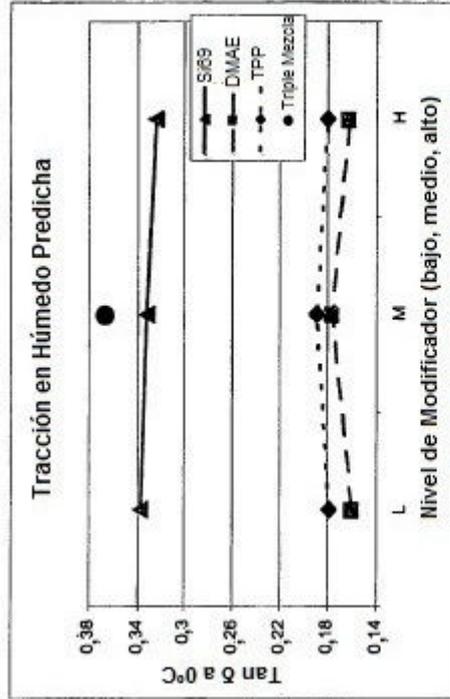


Figura 2b

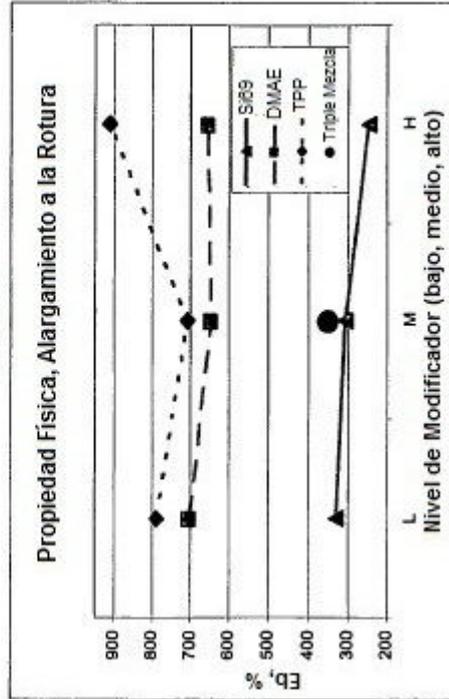


Figura 2d

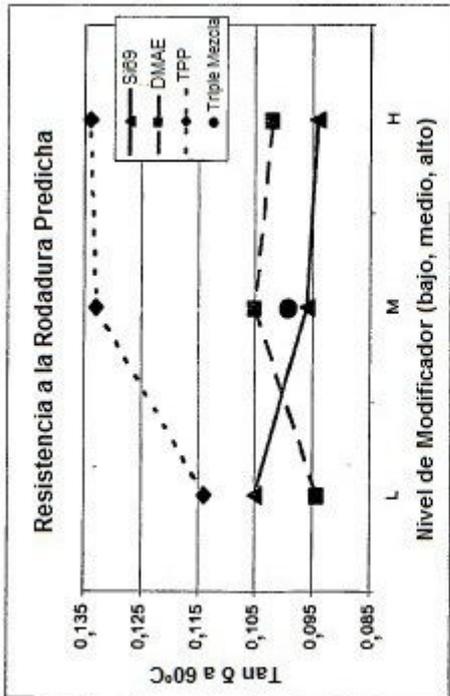


Figura 2a

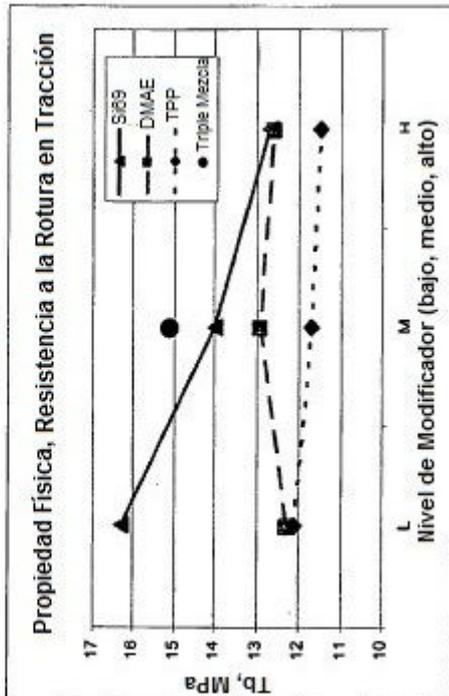


Figura 2c

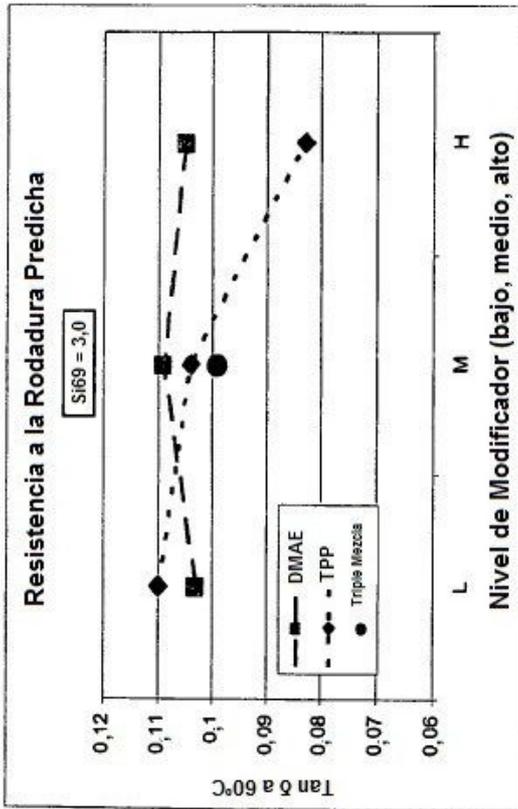


Figura 3a

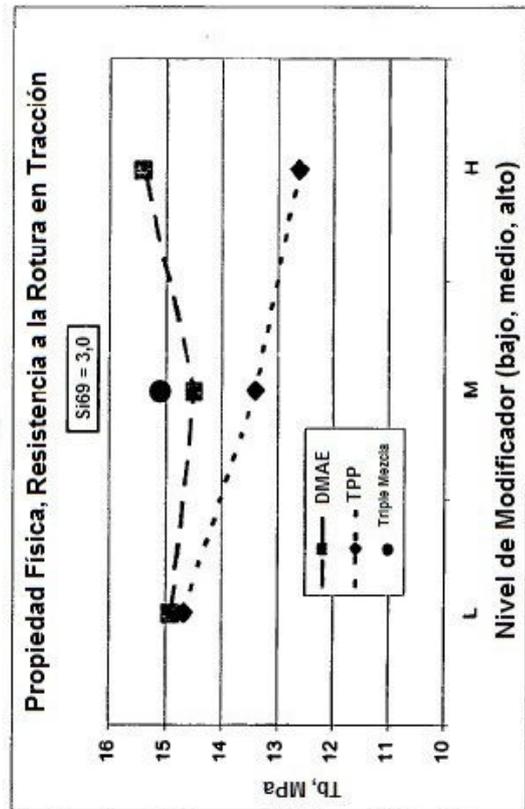


Figura 3c

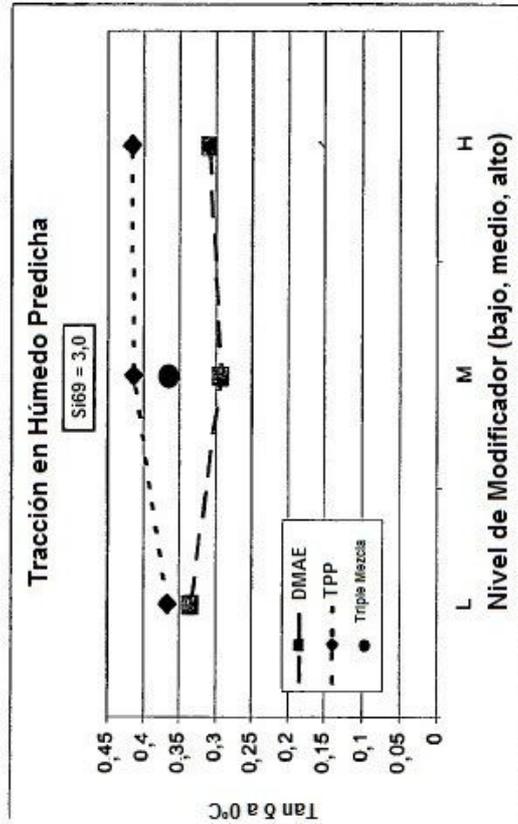


Figura 3b

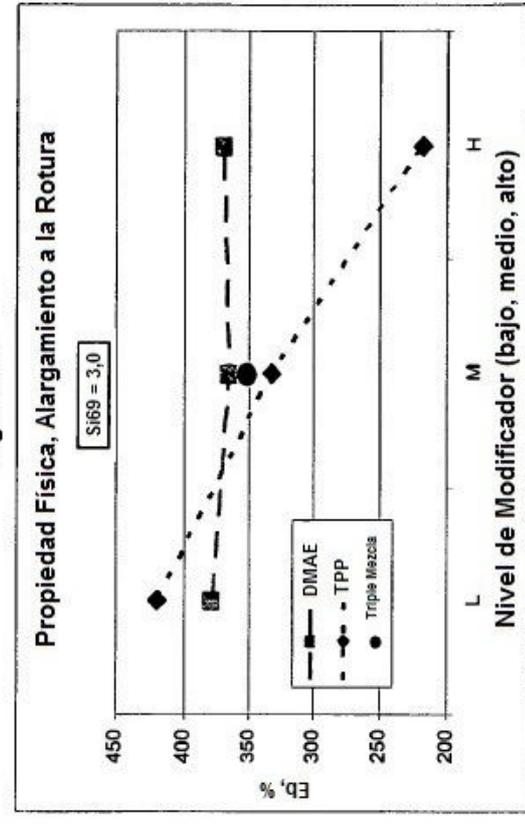


Figura 3d

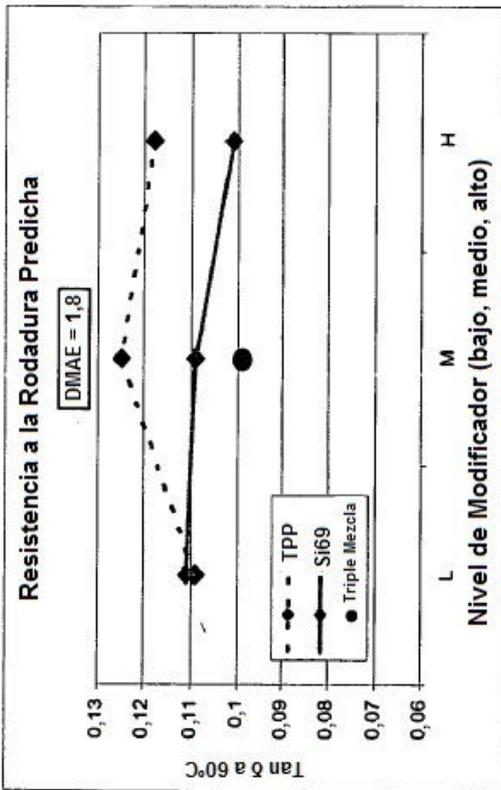


Figura 4a

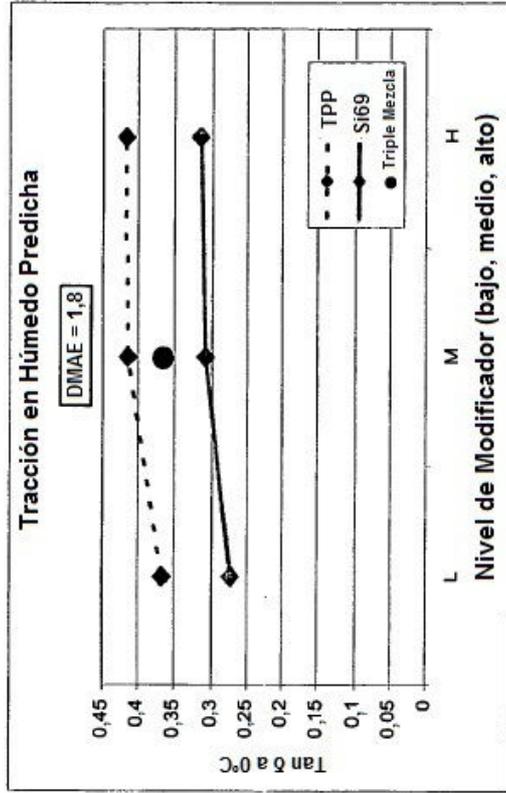


Figura 4b

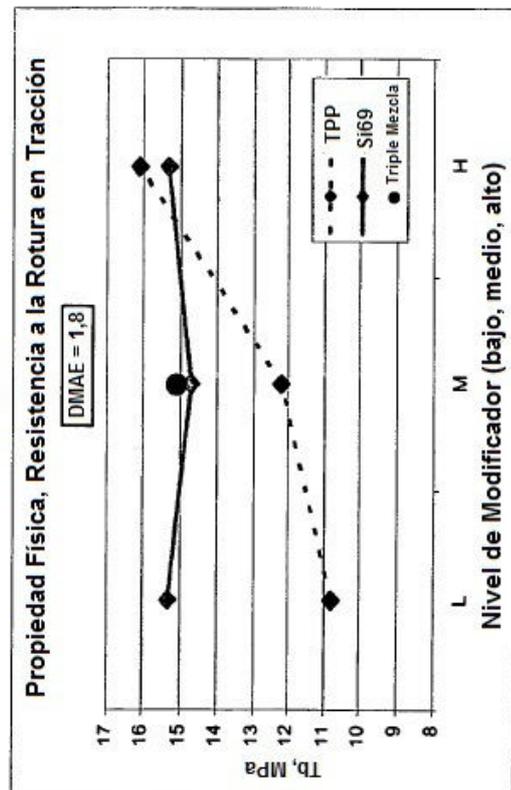


Figura 4c

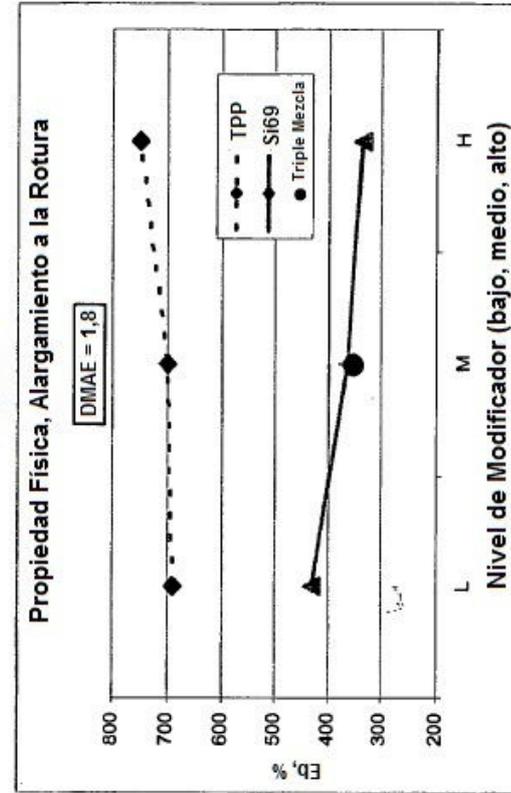


Figura 4d

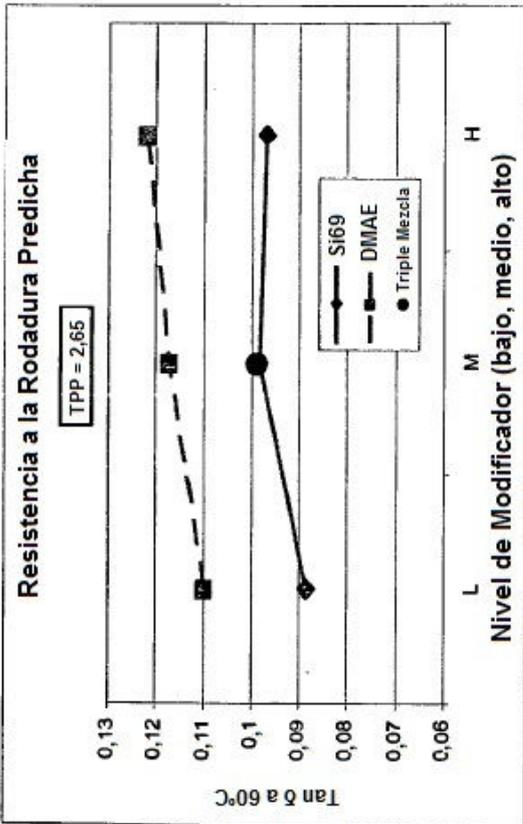


Figura 5a

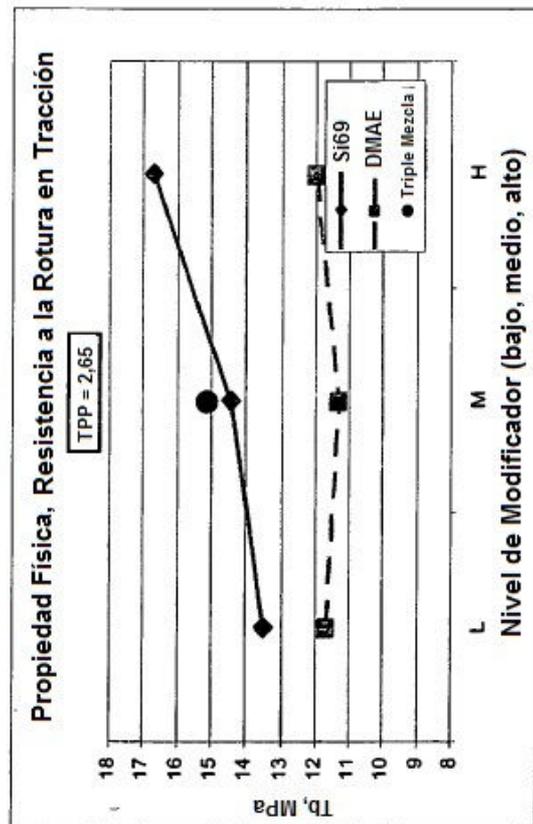


Figura 5c

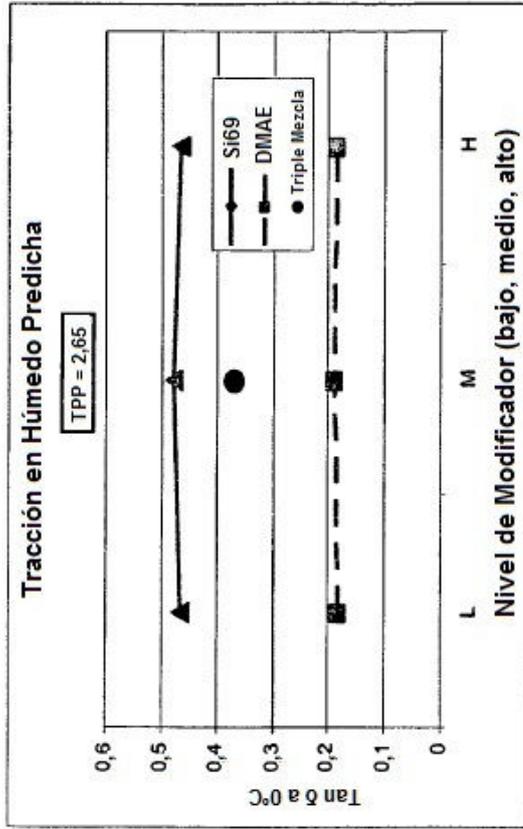


Figura 5b

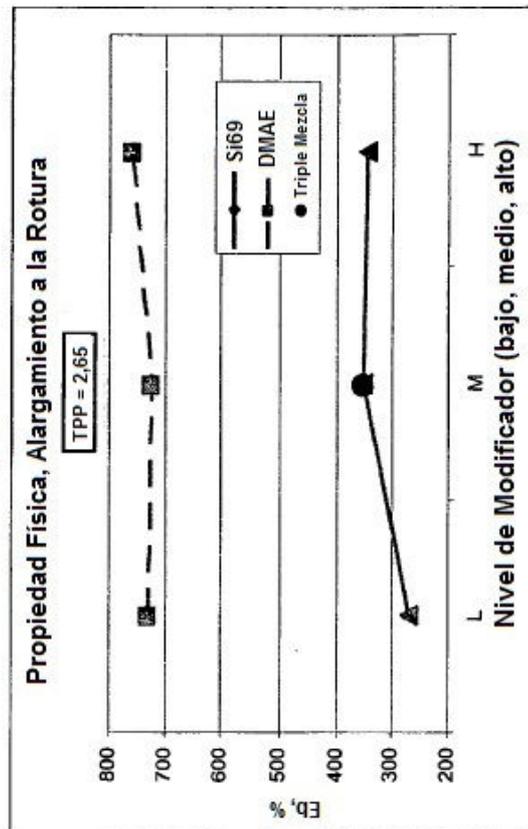


Figura 5d

Tangente delta vs. Temperatura

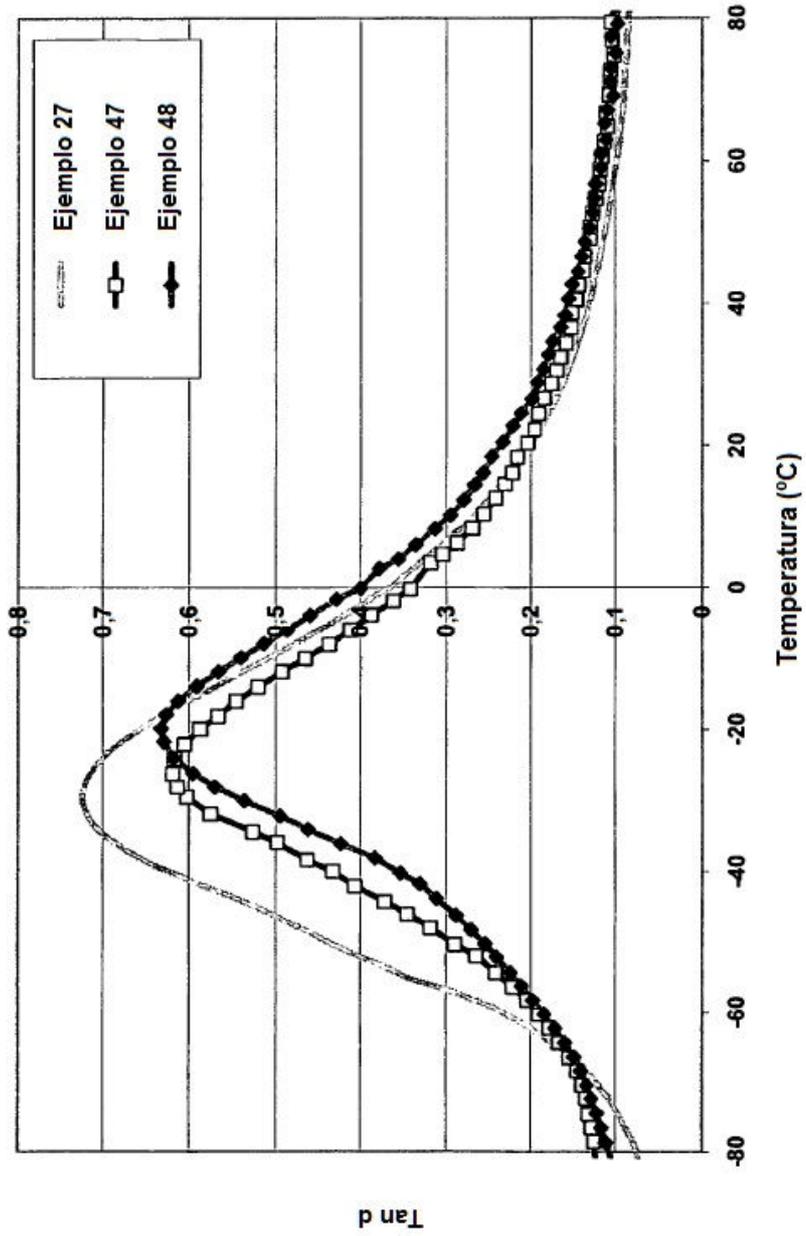


Figura 6