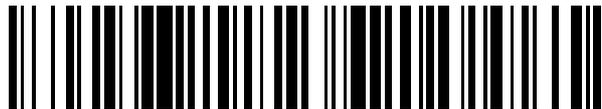


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 444 782**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/5455** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.04.2011 E 11160838 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2013 EP 2508559**

54 Título: **Mixturas de caucho**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**26.02.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BLUME, ANKE, DR.;  
KLOCKMANN, OLIVER, DR. y  
KELLERHOF, DÖRTE**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 444 782 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

Mixturas de caucho

La invención se refiere a mixturas de caucho se refiere a mixturas de caucho, su producción, y su utilización.

5 DE 102010003387.1 da a conocer un proceso para producción de azodicarbamidas que contienen silicio por reacción de  $R^3-X^1-C(O)-N=N-C(O)-X^1-R^4$  y  $(R^1)_{3-a}(R^2)_aSi-R^1-NH_2$ .

DE 2704506 da a conocer compuestos de la fórmula general  $Y-X-CO-N=N-CO-X^1-Z$  y su uso en compuestos de caucho que contienen cargas.

US 20090234066 A1 da a conocer además compuestos de la fórmula general  $A-CO-N=N-CO-Z-G$ , que se utilizan junto con silanos que contienen azufre en caucho de isopreno.

10 US 20090186961 A1 da a conocer compuestos de la fórmula general  $A-CO-N=N-CO-Z-G$  que se utilizan junto con agentes de recubrimiento en caucho de isopreno.

Una desventaja de las mixturas de caucho conocidas, que comprenden organo(alquilpolietersilanos) es el deficiente comportamiento dinámico que incluye una elevada pérdida por histéresis.

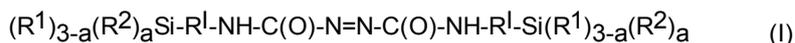
15 Es un objeto de la invención proporcionar mixturas de caucho que tienen un comportamiento dinámico mejorado, con inclusión de una pérdida por histéresis notablemente baja después de vulcanización.

La invención proporciona mixturas de caucho que se caracterizan porque comprenden

20 (A) al menos un caucho seleccionado del grupo de copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero etileno-propileno (EPM), caucho de cloropreno (CR), cloropolietileno (CM), caucho de cloroisobuteno-isopreno (clorobutilo) (CIIR), clorosulfonil-polietileno (CSM), copolímero etileno-acetato de vinilo (EAM), copolímero de acrilato de alquilo (ACM), poliéster-poliuretano (AU), poliéter-poliuretano (EU), caucho de bromo-isobuteno-isopreno (bromobutilo) (BIIR), policlorotrifluoroetileno (CFM), caucho de isobuteno-isopreno (caucho de butilo, IIR), caucho de isobuteno (IM), poliéster-poliuretano termoplástico (YAU), poliéter-poliuretano termoplástico (YEU), caucho de silicona con grupos metilo en la cadena del polímero (MQ), caucho acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR),  
25 caucho acrilonitrilo-butadieno (NBR) o caucho acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR), preferiblemente copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM),

(B) al menos una carga de tipo óxido, y

(C) al menos una azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I



donde

30  $R^1$  son independientemente unos de otros grupos alquilo C1-C18, preferiblemente C1-C10, más preferiblemente C1-C6, muy preferiblemente C1, sustituidos o insustituidos, grupos cicloalquilo C5-C18, preferiblemente C6, o grupos arilo C6-C18, preferiblemente fenilo,

35  $R^2$  es independientemente uno de otro, un grupo OH, un grupo C1-C18-alcoxi sustituido o insustituido, preferiblemente  $CH_3-O-$ ,  $C_2H_5-O-$ ,  $C_3H_7-O-$ ,  $C_{12}H_{25}-O-$ ,  $C_{14}H_{29}-O-$ ,  $C_{16}H_{33}-O-$ ,  $C_{18}H_{37}-O-$ , más preferiblemente  $C_2H_5-O-$ , un grupo cicloalcoxi C5-C18, o un grupo alquil-poliéter  $O(CH_2-CH_2-O)_n-R^3$  o  $O(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-R^3$ ,

donde el valor medio de n es de 1 a 18 y

$R^3$  es de modo mutuamente independiente una cadena hidrocarbonada monovalente C1-C32 ramificada o no ramificada, saturada o insaturada,

40  $R^1$  es un hidrocarburo C1-C30 divalente ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o mixto alifático/aromático, preferiblemente C1-C20, más preferiblemente C1-C10, muy preferiblemente C1-C7 que puede estar sustituido con F-, Cl-, Br-, I-, -CN o HS- en caso necesario,

a = 1, 2 ó 3 independientemente uno de otro.

$R^1$  puede ser preferiblemente  $-CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH(CH_3)-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)-$ ,

$-CH(CH_3)CH_2-$ ,  $-C(CH_3)_2-$ ,  $-CH(C_2H_5)-$ ,  $-CH_2CH_2CH(CH_3)-$ ,  $-CH(CH_3)CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH(CH_3)CH_2-$ ,

45  $-CH_2CH_2-CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,  $-CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2CH_2-$ ,



donde

$R^1$ ,  $R^2$ ,  $R^3$  y  $A$  tienen el mismo significado arriba mencionado, y

$X^1$  son de modo mutuamente independiente O, NH o N- $A^1$ , donde  $A^1$  es un grupo C1-C12-alquilo o arilo y

5  $R^4$  y  $R^5$  son de modo mutuamente independiente un átomo H, un grupo C1-C18-alquilo, un grupo bencilo ( $-\text{CH}_2-\text{C}_6\text{H}_5$ ), o un grupo alquil-poliéter  $(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{R}^5$  o  $(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_m-\text{R}^5$ , donde la media de  $m$  es de 1 a 18. Las condiciones de reacción se describen en DE 10 2010 003 387.1.

10 Los aminosilanos de la fórmula general III con  $R^2 =$  grupo alquilpoliéter  $\text{O}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^3$  o  $\text{O}(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^3$  pueden producirse por transesterificación de aminosilanos de la fórmula general III con  $R^2 = -\text{OH}$ , un grupo C1-C18-alcoxi sustituido o insustituido o un grupo C5-C18-cicloalcoxi con  $\text{HO}(\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^3$  o  $\text{HO}(\text{CH}(\text{CH}_3)-\text{CH}_2-\text{O})_n-\text{R}^3$ . Las condiciones de reacción de la transesterificación se describen por ejemplo en EP 1.285.926 A1.

La azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I puede producirse alternativamente por transesterificación de azodicarbamidas que contienen silicio de la fórmula general I de DE 10 2010 003 387.1. Las condiciones de reacción de la transesterificación se describen por ejemplo en EP 1.285.926 A1.

15 La azodicarbamida que contiene silicio puede ser una mezcla compuesta de azodicarbamidas que contienen silicio de la fórmula general I.

Las mezclas de caucho de la invención pueden contener adicionalmente oligómeros, que se generan por hidrólisis o condensación de azodicarbamidas que contienen silicio de la fórmula general I.

20 La azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I puede añadirse en forma pura al proceso de mezcla o bien añadirse en una forma absorbida en un portador inerte orgánico o inorgánico, o bien en una forma que ha reaccionado previamente con un portador orgánico o inorgánico. Materiales portadores preferidos pueden ser sílices precipitadas o sílices de combustión, ceras, termoplásticos, silicatos naturales o sintéticos, óxidos naturales o sintéticos, tales como óxido de aluminio, o negros de carbono. La azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I puede añadirse también al proceso de mezcla en una forma que ha reaccionado previamente con la carga de tipo óxido a utilizar.

25 Las ceras preferidas pueden ser ceras con puntos de fusión, intervalos de fusión, o intervalos de reblandecimiento de  $50^\circ$  a  $200^\circ \text{C}$ , preferiblemente de  $70^\circ$  a  $180^\circ \text{C}$ , de modo particularmente preferible de  $90^\circ$  a  $150^\circ \text{C}$ , y de modo muy particularmente preferible de  $100^\circ$  a  $120^\circ \text{C}$ .

Las ceras utilizadas pueden ser ceras olefinicas.

Las ceras utilizadas pueden contener cadenas hidrocarbonadas saturadas e insaturadas.

30 Las ceras utilizadas pueden comprender polímeros u oligómeros, preferiblemente SBR en emulsión y/o SBR en solución.

Las ceras utilizadas pueden comprender alcanos de cadena larga y/o ácidos carboxílicos de cadena larga.

Las ceras utilizadas pueden comprender etileno- acetato de vinilo y/o poli (alcoholes vinílicos).

35 La azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I puede añadirse al proceso de mezcla en una forma mezclada físicamente con una sustancia orgánica, o mezclada físicamente con una mezcla de sustancias orgánicas. La sustancia orgánica o la mezcla de sustancias orgánicas puede comprender polímeros u oligómero.

Los polímeros u oligómeros pueden ser polímeros u oligómeros que contienen heteroátomos, por ejemplo etileno-alcohol vinílico y/o poli (alcoholes vinílicos).

Las cargas de tipo óxido siguientes pueden utilizarse para las mezclas de caucho de la invención:

40 - Sílices amorfas, preparadas a modo de ejemplo por precipitación de soluciones de silicatos (sílices precipitadas) o hidrólisis a la llama de haluros de silicio (sílices de combustión). Las superficies específicas de las sílices amorfas pueden ser de 5 a  $1000 \text{ m}^2/\text{g}$ , preferiblemente de 20 a  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  (superficie específica BET) y sus tamaños de partícula primaria pueden ser de 10 a 400 nm. Las sílices pueden, en caso apropiado, tomar también la forma de óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como óxidos de Al, óxidos de Mg, óxidos de Ca, óxidos de Ba, óxidos de Zn y óxidos de titanio.

- Silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio o silicatos de metal alcalinotérreo, tales como silicato de magnesio o silicato de calcio. Las superficies específicas BET de los silicatos sintéticos pueden ser de 20 a  $400 \text{ m}^2/\text{g}$  y sus diámetros de partícula primaria pueden ser de 10 a 400 nm.

- Óxidos de aluminio sintéticos o naturales e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales.

- Silicatos naturales, tales como caolín y otras sílices existentes naturalmente.
- Fibra de vidrio y productos de fibra de vidrio (esterillas, cordones) o microperlas de vidrio.

5 Puede ser preferible utilizar sílices amorfas preparadas por precipitación de soluciones de silicatos (sílices precipitadas) con superficies específicas BET de 20 a 400 m<sup>2</sup>/g. Las cantidades que pueden utilizarse de las sílices amorfas son de 5 a 150 partes en peso, basadas en cada caso en 100 partes de caucho (phr).

Las cargas mencionadas, pueden utilizarse solas o en una mixtura.

10 En una realización particularmente preferida, las mixturas de caucho pueden comprender de 10 a 150 partes en peso de cargas de tipo óxido, en caso apropiado junto con 0 a 100 partes en peso de negro de carbono, y también de 1 a 20 partes en peso de azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I, basadas en cada caso en 100 partes en peso de caucho.

Cargas adicionales que pueden utilizarse son negros de carbono, tales como negro de llama, negro de horno, negro de gas, o negro térmico, o carbonatos de calcio sintéticos o naturales, tales como carbonato de calcio precipitado. La superficie específica BET de los negros de carbono puede ser de 20 a 200 m<sup>2</sup>/g. Los negros de carbono pueden, en caso apropiado, contener también heteroátomos, tales como Si.

15 El material preferido para preparación de las mixturas de caucho de inventiva es copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM) que puede contener un tercer monómero (etileno- propileno-terpolímero).

Las mixturas de caucho de inventiva pueden contener adicionalmente caucho natural o cauchos sintéticos. Cauchos sintéticos preferidos se describen a modo de ejemplo en W. Hofmann, Kautschuktechnologie [Rubber technology], Genter Verlag, Stuttgart 1980. Comprende, inter alia

- 20 - polibutadieno (BR);
- poliisopreno (IR);
- copolímeros estireno-butadieno (SBR), tales como SBR en emulsión (E- SBR) o SBR en solución (S- SBR).

Los copolímeros estireno-butadieno pueden tener contenidos de estireno de 1 a 60% en peso, preferiblemente de 2 a 50% en peso, de modo particularmente preferible de 10 a 40% en peso, de modo muy particularmente preferible de 15 a 35% peso;

- 25 - cloropreno (CR);
- copolímeros isobutileno-isopreno (IIR);
- copolímeros butadieno-acrilonitrilo cuyos contenidos de acrilonitrilo son de 5 a 60% en peso, preferiblemente de 10 a 50% en peso (NBR), de modo particularmente preferible de 10 a 45% en peso (NBR), y de modo muy particularmente preferible de 19 a 45% peso (NBR);
- 30 - caucho NBR parcial o totalmente hidrogenado (HNBR);
- cauchos arriba mencionados que tienen también grupos funcionales, v.g. grupos carboxi, grupos silanol o grupos epoxi, v.g. NR epoxidado, NBR con funcionalidad carboxi o SBR con funcionalidad silanol (-SiOH) o con funcionalidad silil-alcoxi (-Si-OR),

35 o una mixtura de estos cauchos.

Las mixturas de caucho de inventiva pueden comprender otros adyuvantes de caucho, tales como aceleradores de la reacción, antioxidantes, estabilizadores térmicos, fotoestabilizadores, anti-ozonizadores, adyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes de adherencia, agentes de expansión, tintes, pigmentos, ceras, extendedores, ácidos orgánicos, retardantes, óxidos metálicos, y activadores, tales como trietanolamina o hexanotriol.

40 La mixtura de caucho de la invención puede comprender silanos adicionales. Silanos adicionales que pueden añadirse a las mixturas de caucho de la invención son mercapto-organilsilanos que contienen grupos etoxisililo, y/o tiocianato-organilsilanos que contienen grupos etoxisililo,

y/o mercapto-organilsilanos bloqueados que contienen grupos etoxisililo,

45 y/o alcoxisilanos polisulfurados que contienen grupos etoxisililo.

Otros silanos que pueden añadirse a las mixturas de caucho de la invención son mercapto-organil(alcoxisilanos) que tienen grupos C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-O-, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-O-, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-O-, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>-O-, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-O-, o C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-O- unidos al silicio.

Otros silanos que pueden añadirse a las mixturas de caucho de la invención son tiocianato-organil(alcoxisilanos) que tienen grupos C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-O-, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-O-, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-O-, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>-O-, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-O-, or C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-O- unidos al silicio.

50 Otros silanos que pueden añadirse a las mixturas de caucho de la invención son mercapto-organil(alcoxisilano) bloqueados que tienen grupos C<sub>8</sub>H<sub>17</sub>-O-, C<sub>10</sub>H<sub>21</sub>-O-, C<sub>12</sub>H<sub>25</sub>-O-, C<sub>14</sub>H<sub>29</sub>-O-, C<sub>16</sub>H<sub>33</sub>-O-, or C<sub>18</sub>H<sub>37</sub>-O- unidos al silicio.

55 Otros silanos que pueden añadirse a las mixturas de caucho de la invención son mercapto-organil(alcoxisilano) bloqueados que tienen alcoholes difuncionales (dioles) unidos al silicio (v.g. NXT LowV o NXT Ultra-LowV, de General Electric).

Otros silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son alcoxisilanos polisulfurados que tienen grupos  $C_8H_{17}-O-$ ,  $C_{10}H_{21}-O-$ ,  $C_{12}H_{25}-O-$ ,  $C_{14}H_{29}-O-$ ,  $C_{16}H_{33}-O-$ , or  $C_{18}H_{37}-O-$  unidos al silicio.

Otros silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son alcoxisilanos polisulfurados de las fórmulas

- 5  $EtO-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_2-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$ ,  
 $EtO-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_3-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$ , o  
 $EtO-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_4-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$ .

- 10 Otros silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son 3-mercaptopropil-(trietoxisilano) (por ejemplo Si 263 de Evonik Degussa GmbH), 3-tiocianatopropil-(trietoxisilano) (por ejemplo Si 264 de Evonik Degussa GmbH), polisulfuro de bis-(trietoxisililpropilo) (por ejemplo Si 69 de Evonik Degussa GmbH), y disulfuro de bis-(trietoxisililpropilo) (por ejemplo Si 266 de Evonik Degussa GmbH).

Otros silanos que pueden añadirse a las mezclas de caucho de la invención son mercapto-organilsilanos que contienen alquilpoliéter-alcohol (tales como Si 363 de Evonik Degussa GmbH), y/o tiocianato-organilsilanos que contienen alquilpoliéter-alcohol,

- 15 y/o mercapto-organilsilanos bloqueados que contienen alquilpoliéter-alcohol,  
y/o silanos polisulfurados que contienen alquilpoliéter-alcohol.

Por razones de economía o de tecnología del caucho puede ser deseable minimizar la proporción necesaria o deseable de otros silanos.

- 20 Las cantidades utilizadas de los adyuvantes de caucho pueden ser cantidades conocidas, dependiendo entre otras cosas de la finalidad propuesta. En función del adyuvante de procesamiento utilizado, las cantidades convencionales pueden ser cantidades de 0,001 a 50% en peso, preferiblemente de 0,001 a 30% peso, de modo particularmente preferible de 0,01 a 30% en peso, y de modo muy particularmente preferible de 0,1 a 30% en peso, basadas en caucho (phr).

Las mezclas de caucho de la invención pueden ser mezclas de caucho vulcanizables con azufre.

- 25 Las mezclas de caucho de la invención pueden ser mezclas de caucho reticulables con peróxidos.

Agentes de reticulación que pueden utilizarse son azufre o sustancias donantes de azufre. Las cantidades de azufre utilizadas pueden ser de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso basadas en caucho.

- 30 La azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I puede utilizarse como promotor de adhesión entre materiales inorgánicos (v.g. perlas de vidrio, fragmentos de vidrio, superficies de vidrio, fibras de vidrio, metales, cargas de tipo óxido, sílices) y polímeros orgánicos (v.g. termoendurecibles, termoplásticos, elastómeros), o como agente de reticulación y modificador de la superficie para superficies de tipo óxido. La azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I puede utilizarse como reactivo de acoplamiento en mezclas de caucho que contienen cargas, siendo un ejemplo juntas de estanqueidad.

- 35 Por razones de economía o de tecnología del caucho puede ser deseable minimizar la proporción necesaria o deseable de adyuvantes de caucho.

Las mezclas de caucho de la invención pueden comprender aceleradores de la vulcanización adicionales.

Las cantidades que pueden utilizarse de los aceleradores de la vulcanización son de 0,1 a 10% en peso, preferiblemente de 0,1 a 5% en peso, basadas en el caucho utilizado.

Las mezclas de caucho de la invención pueden comprender

- 40 (D) un acelerador de sulfuro de tiuram y/o un acelerador de carbamato y/o un mercaptobenzotiazol y/o un ditiófosfato y/o las sales de cinc correspondientes,  
(E) en caso apropiado, un coactivador que contiene nitrógeno, y  
(F) en caso apropiado, adyuvantes de caucho adicionales.

- 45 La invención proporciona adicionalmente un proceso para la producción de las mezclas de caucho de la invención, que se caracteriza porque el proceso comprende mezclar al menos un caucho seleccionado del grupo de copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero etileno-propileno (EPM), caucho de cloropreno (CR), cloropolietileno (CM), caucho de cloroisobuteno-isopreno (clorobutilo) (CIIR), clorosulfonil-polietileno (CSM), copolímero etileno-

5 acetato de vinilo (EAM), copolímero de acrilato de alquilo (ACM), poliéster-poliuretano (AU), poliéter-poliuretano (EU), caucho de bromo-isobuteno-isopreno (bromobutilo) (BIIR), policlorotrifluoroetileno (CFM), caucho de isobuteno-isopreno (caucho de butilo, IIR), caucho de isobuteno (IM), poliéster-poliuretano termoplástico (YAU), poliéter-poliuretano termoplástico (YEU), caucho de silicona con grupos metilo en la cadena del polímero (MQ), caucho acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR), caucho acrilonitrilo-butadieno (NBR) o caucho acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR), preferiblemente copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), al menos una carga de tipo óxido, y al menos una azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I.

El proceso de la invención puede llevarse a cabo a temperaturas > 25°C.

10 El proceso de la invención puede llevarse a cabo en el intervalo de temperaturas de 80°C a 220°C, preferiblemente de 100°C a 200°C, y de modo particularmente preferible de 110°C a 180°C.

El proceso puede llevarse a cabo de manera continua o por lotes.

La adición de la azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I, así como la adición de las cargas, puede tener lugar cuando las temperaturas de la composición son de 100 a 220°C. No obstante, la misma puede tener lugar también a temperaturas inferiores de 40 a 100°C, v.g. junto con otros adyuvantes de caucho.

15 La mezcla de los cauchos con la carga y, en caso apropiado, con adyuvantes de caucho y con la azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I puede tener lugar en el interior o sobre ensamblajes de mezcla convencionales, tales como cilindros, mezcladores internos, y extrusores de mezcla. Estas mezclas de caucho pueden producirse usualmente en mezcladores internos, comenzando con una o más etapas de mezcla termomecánica sucesivas en las cuales los cauchos, la carga, la azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I y los adyuvantes de caucho se incorporan por mezcla a una temperatura comprendida entre 100 y 180°C. La secuencia de adición y la unión de adición de los componentes individuales pueden tener en este caso un efecto decisivo sobre las propiedades resultantes de la mezcla. Los productos químicos de reticulación pueden añadirse usualmente en un mezclador interno o en un cilindro a una temperatura comprendida entre 40 y 110°C con la mezcla de caucho así obtenida, y procesarse para dar lo que se conoce como una mezcla bruta para los pasos subsiguientes del proceso, por ejemplo conformación y vulcanización.

25 La vulcanización de las mezclas de caucho de la invención puede tener lugar a temperaturas de 80 a 220°C, preferiblemente de 130 a 190°C, en caso apropiado a una presión de 10 a 200 bar.

30 Las mezclas de caucho de la invención pueden utilizarse para la producción de juntas de estanqueidad, vibradores, canales de vertido de vidrio, radiadores, mangueras de jardinería y de aparatos eléctricos, tuberías, arandelas, cintas, aislamientos eléctricos, y contornos de conos de altavoz, en juntas de cables eléctricos, perfiles, envoltura exterior de alambres, membranas de techos, geomembranas, artículos mecánicos de caucho, modificaciones de impacto de plásticos, termoplásticos, vulcanizados y muchas otras aplicaciones. Las mezclas de caucho de la invención pueden utilizarse para juntas de estanqueidad frente a la intemperie en todos los vehículos. Esto incluye cierres de puertas, cierres de ventanas, cierres de maleteros, y cierres de capotas.

35 Las mezclas de caucho de la invención pueden utilizarse en mangueras de circuitos de sistemas de refrigeración en un automóvil. Adicionalmente, las mismas pueden utilizarse como tuberías de aire de carga en motores sobrealimentados.

La invención proporciona adicionalmente piezas moldeadas que pueden obtenerse a partir de la mezcla de caucho de la invención, por vulcanización.

40 Las mezclas de caucho de la invención tienen la ventaja de un comportamiento dinámico mejorado con una pérdida por histéresis notablemente baja.

#### Ejemplos:

Los compuestos que siguen se utilizan en mezclas de caucho:

#### Compuestos para los ejemplos comparativos:

45 Compuesto 1: Negro de Carbono Corax® N 550 de Evonik Carbon Black GmbH.

Compuesto 2: Disulfuro de bis(trietoxisililpropilo) que puede obtenerse como Si 266® de Evonik Degussa GmbH.

#### Compuesto para el ejemplo de la invención:

Compuesto 3:  $(\text{EtO})(\text{RO})_2\text{Si}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{NH}-\text{CO}-\text{N}=\text{N}-\text{CO}-\text{NH}-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{CH}_2-\text{Si}(\text{EtO})(\text{RO})_2$  con Et=etilo y  $\text{R}=\text{C}_{13}\text{H}_{27}(\text{OCH}_2\text{CH}_2)_5$  preparado por un método basado en el proceso descrito en DE 10 2010 003 387.1:

50 Se mezclan en atmósfera de argón 100 g de 3-aminopropil-(trietoxisilano)(451 mmol) e isotridecanol etoxilado (903 mmol) y se calientan a 130°C. A vacío (400 mbar absolutos), se elimina por destilación etanol (903 mmol). El

- 5 producto se disuelve en n-pentano y se enfría a 0°C. Bajo agitación, se dosifica DIAD (diisopropilazo-dicarboxilato; ratio molar 1:2 DIAD/silano) en la solución mientras se mantiene la temperatura entre -5°C y 5°C. Después de ello, la solución se agita durante 30 minutos a 0°C y luego durante 180 minutos a la temperatura ambiente. Las materias volátiles (pentano, isopropanol) se eliminan en un evaporador rotativo a vacío (hasta 6 mbar absolutos). El producto se obtiene con rendimiento > 99% como un líquido viscoso rojo brillante con una pureza de la sustancia diana > 85% molar (NMR).

**Ejemplo 1: Mezclas de caucho**

La especificación de mezcla principal utilizada para las mezclas de caucho se expone en la Tabla 1 siguiente. La unidad PHR utilizada en ella indica proporciones en peso basadas en 100 partes del caucho bruto utilizado.

- 10 El proceso general para la producción de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en la obra: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, Hanser Verlag 1994.

Tabla 1: Especificación principal de mezcla

	Cantidad añadida [phr]	Cantidad añadida [phr]	Cantidad añadida [phr]
<b>Mixtura</b>	1 (ref.)	2 (ref.)	3 (inv.)
<b>1ª etapa</b>			
Buna® EP G 5455	150	150	150
Corax® N 550	130	0	0
ULTRASIL® 7000 GR	0	150	150
Si 266®	0	10	0
Compuesto 3	0	0	10
Ácido esteárico	2	2	2
Lipoxol 4000	2	2	2
Sunpar 150	50	50	50
<b>2ª etapa</b>			
Etapa de lote 1			
<b>3ª etapa</b>			
Etapa de lote 2			
Vulkacit Mercapto C	1	1	1
Perkacit TBzTD	1,2	1,2	1,2
Rhenocure TP/S	2	2	2
Azufre	1,5	1,5	1,5
ZnO	5	5	5

- 15 El polímero Buna® EP G 5455 es un etileno-propileno-terpolímero con una insaturación media (contenido de ENB = 4,3) que contiene 50 phr de aceite parafínico de Lanxess. Su viscosidad Mooney (UML (1+4) 125°C) es 46.

ULTRASIL® 7000 GR es una sílice altamente dispersable de Evonic Degussa GmbH, siendo su superficie específica BET 170 m<sup>2</sup>/g.

- 20 Lipoxol 4000 de Sasol es un polietilenglicol 4000, Sunpar 150 de Holly Corporation es un aceite parafínico, Vulkacit Mercapto C de Lanxess es 2-mercaptobenzotiazol (MBT); Perkacit TBzTD (tetrasulfuro de tetrabenciltiuram) es un producto de Flexsys N.V., Rhenocure TP/S de RheinChemie es 67% dialquilditiofosfato de zinc unido a 33 % de sílice.

Las mezclas de caucho se producen en un mezclador interno según la especificación de mezcla de la Tabla 2.

# ES 2 444 782 T3

Tabla 2

Etapa 1	
Ajustes	
Ensamblaje de mezcladura	Werner & Pfleiderer tipo E
Velocidad de rotación	80 min <sup>-1</sup>
Presión del pistón	5,5 bar
Capacidad	1,58 L
Nivel de llenado	0,56
Temp. de la cámara	80°C
Procedimiento de mezcladura	
0 to 0,5 min	EPDM
0,5 a 1 min	mezcladura
1 a 2 min	1/2 sílice, silano
2 min	Purga, aireación
2 a 3 min	Adición de los componentes restantes de la etapa 1
3 min	Purga, aireación
3 a 4 min	Mezcladura, mantenimiento de la temperatura del lote a 155°C por variación de la velocidad de rotación
4 min	Descarga
Temp. del lote	150-160°C
Almacenamiento	24 h a la temperatura ambiente
Etapa 2	
Ajustes	
Ensamblaje de mezcladura	Como en la etapa 1, excepto:
Temp. de la cámara	90°C
Nivel de llenado	0,53
Procedimiento de mezcladura	
0 a 1 min	Rotura del lote de la etapa 1
1 a 3 min	Mantenimiento de la temperatura del lote a 155°C por variación de la velocidad de rotación
3 min	Descarga
Temp. del lote	150-160°C
Almacenamiento	4 h a la temperatura ambiente
Etapa 3	
Ajustes	
Ensamblaje de mezcladura	Como en la etapa 1, excepto:
Velocidad de rotación	40 min <sup>-1</sup>
Nivel de llenado	0.51
Temp. de la cámara	50°C
Procedimiento de mezcladura	
0 a 0,5 min	Rotura del lote de la etapa 2
0,5 a 2 min	Adición de los componentes de la etapa 3
2 min	Descarga y formación de la hoja en cilindros de mezcladura de laboratorio (diámetro 200 mm, longitud 450 mm, temperatura de la cámara 50°C) Homogeneización: Cortar el material 3 veces hacia la derecha y 3 veces hacia la izquierda y 3 veces con pasada estrecha (3 mm) y desprender la hoja laminada.
Temp. del lote	90 - 110°C

## ES 2 444 782 T3

La Tabla 3 coteja los métodos para ensayos de caucho.

Tabla 3

Ensayo físico	Estándar/Condiciones
Tiempo de Chamuscado Mooney	DIN 53523
Resistencia a la tracción (6 anillos), Módulo 500%, Elongación a la rotura	DIN 53504
MTS, 16 Hz, 50 N+/- 25N	DIN 53513

La Tabla 4 muestra los resultados de los compuestos testados.

5 Tabla 4

	Unidad	Mixtura 1	Mixtura 2	Mixtura 3
Chamuscado Mooney t5	[min]	5,0	19,3	11,9
Chamuscado Mooney t35	[min]	7,4	45,2	18,1
Resistencia a la tracción (6 anillos)	[MPa]	11,9	11,7	12,5
Módulo 500%	[MPa]	-	8,9	10,0
Elongación a la rotura	[%]	492	698	664
MTS, E* 0°C	[MPa]	12,1	37,0	67,7
MTS, E* 60°C	[MPa]	8,1	17,1	40,8
MTS, tanδ 0°C	[-]	0,227	0,244	0,142
MTS, tanδ 60°C	[-]	0,167	0,178	0,086

10 Como puede verse por los datos de la tabla 4, la mixtura 3 que contiene una azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I conduce a un comportamiento dinámico mejorado excelente con una pérdida por histéresis significativamente menor. El chamuscado Mooney está mejorado en comparación con el compuesto de negro de carbono. La mixtura 3 que contiene una azodicarbamida de la fórmula general I muestra incluso una mejora en el reforzamiento con una resistencia a la tracción mejorada, un módulo de 500% superior y una elongación a la rotura en un nivel elevado.

## REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de caucho, que comprende

(A) al menos un caucho seleccionado del grupo de copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero etileno-propileno (EPM), caucho de cloropreno (CR), cloropolietileno (CM), caucho de cloroisobuteno-isopreno (clorobutilo) (CIIR), clorosulfonil-polietileno (CSM), copolímero etileno-acetato de vinilo (EAM), copolímero de acrilato de alquilo (ACM), poliéster-poliuretano (AU), poliéter-poliuretano (EU), caucho de bromo-isobuteno-isopreno (bromobutilo) (BIIR), policlorotrifluoroetileno (CFM), caucho de isobuteno-isopreno (caucho de butilo, IIR), caucho de isobuteno (IM), poliéster-poliuretano termoplástico (YAU), poliéter-poliuretano termoplástico (YEU), caucho de silicona con grupos metilo en la cadena del polímero (MQ), caucho acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR), caucho acrilonitrilo-butadieno (NBR) o caucho acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR),

(B) al menos una carga de tipo óxido, y

(C) al menos una azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I



donde

15  $R^1$  son independientemente unos de otros grupos alquilo C1-C18 sustituidos o insustituidos, grupos cicloalquilo C5-C18, o grupos arilo C6-C18,

$R^2$  es independientemente uno de otro, un grupo OH, un grupo C1-C18-alcoxi sustituido o insustituido, un grupo cicloalcoxi C5-C18, o un grupo alquil-poliéter  $O(CH_2-CH_2-O)_n-R^3$  o  $O(CH(CH_3)-CH_2-O)_n-R^3$ , donde el valor medio de n es de 1 a 18 y

20  $R^3$  es de modo mutuamente independiente una cadena hidrocarbonada monovalente C1-C32 ramificada o no ramificada, saturada o insaturada,

$R^I$  es un hidrocarburo C1-C30 divalente ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, alifático, aromático o mixto alifático/aromático, que puede estar sustituido con F-, Cl-, Br-, I-, -CN o HS- en caso necesario,

a = 1, 2 ó 3 independientemente uno de otro.

25 2. La mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque el caucho es un copolímero etileno-propileno-dieno.

3. La mezcla de caucho según la reivindicación 1, que contiene adicionalmente otros polímeros como caucho natural o caucho sintético.

30 4. La mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque la azodicarbamida que contiene silicio es una mezcla compuesta de azodicarbamidas que contienen silicio de la fórmula general I.

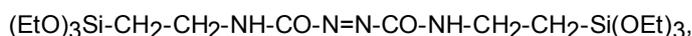
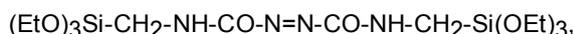
5. La mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque la azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I se ha absorbido en un portador inerte orgánico o inorgánico.

6. La mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende un silano adicional.

35 7. La mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque comprende (D) un acelerador de sulfuro de tiuram y/o un acelerador de carbamato y/o un mercaptobenzotiazol y/o un ditiófosfato y/o las sales de cinc correspondientes.

8. La mezcla de caucho según la reivindicación 7, caracterizada porque comprende (E) un coactivador que contiene nitrógeno.

40 9. La mezcla de caucho según la reivindicación 1, que contiene preferentemente compuestos químicos de la fórmula general I:



45  $(EtO)_3Si-(CH_2)_{11}-NH-CO-N=N-CO-NH-(CH_2)_{11}-Si(OEt)_3,$

- (EtO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 (EtO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OEt)<sub>3</sub>,  
 5 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>11</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 10 (MeO)<sub>3</sub>Si-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>CH(CH<sub>3</sub>)CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub> o  
 (MeO)<sub>3</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-C<sub>6</sub>H<sub>4</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(OMe)<sub>3</sub>,  
 (EtO)(RO)<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(EtO)(RO)<sub>2</sub>,  
 15 (RO)(EtO)<sub>2</sub>Si-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-NH-CO-N=N-CO-NH-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-CH<sub>2</sub>-Si(RO)(EtO)<sub>2</sub>  
 con Me=metilo, Et=etilo y R=C<sub>13</sub>H<sub>27</sub>(OCH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>)<sub>5</sub>.

10. Un proceso para la producción de las mezclas de caucho según las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado porque el proceso comprende mezclar al menos un caucho seleccionado del grupo de copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), copolímero etileno-propileno (EPM), caucho de cloropreno (CR), cloropolietileno (CM), caucho de cloroisobuteno-isopreno (clorobutilo) (CIIR), clorosulfonil-polietileno (CSM), copolímero etileno-acetato de vinilo (EAM), copolímero de acrilato de alquilo (ACM), poliéster-poliuretano (AU), poliéter-poliuretano (EU), caucho de bromo-isobuteno-isopreno (bromobutilo) (BIIR), policlorotrifluoroetileno (CFM), caucho de isobuteno-isopreno (caucho de butilo, IIR), caucho de isobuteno (IM), poliéster-poliuretano termoplástico (YAU), poliéter-poliuretano termoplástico (YEU), caucho de silicona con grupos metilo en la cadena del polímero (MQ), caucho acrilonitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR), caucho acrilonitrilo-butadieno (NBR) o caucho acrilonitrilo-butadieno carboxilado (XNBR), preferiblemente copolímero etileno-propileno-dieno (EPDM), al menos una carga de tipo óxido, y al menos una azodicarbamida que contiene silicio de la fórmula general I.

11. El uso de mezclas de caucho según las reivindicaciones 1 a 9 para producción de piezas moldeadas.

12. El uso de mezclas de caucho según las reivindicaciones 1 a 9 en juntas de estanqueidad, juntas de estanqueidad frente a la intemperie, cierres de puertas, cierres de ventanas, cierres de maleteros, cierres de capotas, vibradores, canales de vertido de vidrio, radiadores, mangueras de jardinería y de aparatos eléctricos, tuberías, arandelas, cintas, aislamientos eléctricos, contornos de conos de altavoz, juntas de cables eléctricos, perfiles, envoltura exterior de alambres, membranas de techos, geomembranas, sistemas amortiguadores neumáticos, revestimientos de cilindros, cintas transportadoras, artículos mecánicos de caucho, modificaciones de impacto de plásticos, termoplásticos, mangueras de circuitos de sistemas de refrigeración y tuberías de aire de carga en motores sobrealimentados.