

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 448 552**

51 Int. Cl.:

C08K 5/101 (2006.01)

C08K 5/20 (2006.01)

C08K 5/548 (2006.01)

C08K 9/12 (2006.01)

C08K 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.01.2009 E 09704316 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.01.2014 EP 2235101**

54 Título: **Mezcla que comprende trialcóximercaptóalquilo-silanos**

30 Prioridad:

24.01.2008 IT TO20080053

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

14.03.2014

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
1-1, Kyobashi 3-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340 , JP**

72 Inventor/es:

**DI RONZA, RAFFAELE y
PRIVITERA, DAVIDE**

74 Agente/Representante:

UNGRÍA LÓPEZ, Javier

ES 2 448 552 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

Mezcla que comprende trialcoximercaptoalquilo-silanos

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a una mezcla que comprende trialcoximercaptoalquilo-silanos.

Antecedentes de la técnica

10 En determinadas mezclas tales como las mezclas de rodadura, la sílice se ha utilizado desde hace mucho tiempo en lugar del negro de carbón convencional como un relleno de refuerzo, debido a las ventajas de la sílice en términos de resistencia y capacidad de agarre a la carretera húmeda de la rodadura.

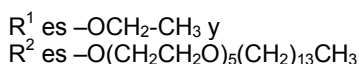
15 La sílice se utiliza en combinación con agentes de unión de silano, que, mediante la unión con los grupos silanol, impiden la formación de enlaces de hidrógeno entre las partículas de sílice y, al mismo tiempo, afianzan químicamente la sílice a la base del polímero.

20 Los recientes resultados muestran que los trialcoximercaptoalquilo-silanos son excelentes agentes de unión de silano en términos de reducción de resistencia a la rodadura y emisión de hidrocarburos.

El compuesto de fórmula I es la que ofrece las mejores ventajas.



25 donde:



30 Junto con las ventajas anteriores, sin embargo, los trialcoximercaptoalquilo-silanos tienen el inconveniente de alterar el procesamiento de la mezcla y los intentos de resolver el problema sólo han conseguido alterar otras características de la mezcla, tales como la resistencia a la abrasión y la elasticidad.

35 El documento WO 02/40582 A1 describe una mejora de las propiedades mecánicas de tracción y viscoelásticas dinámicas de los cauchos vulcanizados de azufre reforzados con sílice obtenidos mezclando elastómeros con la sílice en presencia de un alcoxisilano y una cantidad catalítica de una base orgánica fuerte. D2 describe un procedimiento para producir polisulfuro silanos inmovilizados, que se caracteriza por la conversión de un alquilsilano halogenado con un polisulfuro en la presencia de agua y un material de soporte inorgánico u orgánico, en el que el contenido del material de soporte en el producto final es 20 a 99,5 en peso.

Divulgación de la invención

45 Es un objeto de la presente invención proporcionar una mezcla en la que los agentes de unión de silano de la clase trialcoximercaptoalquilo-silano se pueden utilizar sin perjudicar el procesamiento, y al mismo tiempo sin perjudicar otras características significativas de la mezcla.

50 De acuerdo con la presente invención, se proporciona un procedimiento de producción de una mezcla de neumáticos como se reivindica en la reivindicación 1.

Mejor modo de llevar a cabo la invención

55 Preferiblemente, los derivados de ácidos grasos se derivan de la condensación de un ácido graso que tiene un número de carbonos de 16 a 20, con un alcohol que tiene un número de carbonos de 2 a 6, o con una amina primaria o secundaria que tiene un número de carbonos de 2 a 6.

Preferiblemente, se añade 1,80 a 3 phr de azufre a la mezcla en la etapa de mezcla final.

60 Los siguientes ejemplos sirven únicamente para dar una comprensión más clara de la invención, y no son en modo alguno limitativos.

Ejemplos

65 Se produjeron cuatro mezclas: dos mezclas de control (A y B) y dos mezclas (C y D) de acuerdo con las enseñanzas de la presente invención. Las mezclas de control eran una mezcla conocida (A) que comprende un agente de unión de silano tradicional y una mezcla (B), que sólo difería de la mezcla conocida por que comprendía un agente de

unión de silano de la clase trialcoximercaptoalquilo-silano.

Los diferentes procedimientos de preparación de las mezclas control A y B y las mezclas C y D de acuerdo con la invención se muestran a continuación.

5

- Preparación de las mezclas A y B -

(Primera etapa de mezcla)

10 Antes de la mezcla, se cargó un mezclador tangencial de rotor 230-270 litros con la base de polímero reticulable, sílice, negro de humo, agente de unión de silano¹, aceite, ácido esteárico, cera y antioxidantes a un factor de relleno de 66-72%.

15 El mezclador se hizo funcionar a una velocidad de 40-60 rpm y la mezcla se descargó al alcanzar una temperatura de 140-160 °C.

(Segunda etapa de mezcla)

20 La mezcla de la primera etapa se mezcló de nuevo en un mezclador que funciona a 40-60 rpm y se descargó al alcanzar una temperatura de 130-150 °C.

(Tercera etapa de mezcla)

25 El sistema de curado y el óxido de cinc se añadieron a la mezcla de la segunda etapa a un factor de relleno de 63-67%.

El mezclador se hizo funcionar a una velocidad de 20-40 rpm y la mezcla se descargó al alcanzar una temperatura de 100-110 °C.

30 - Preparación de las mezclas C y D -

(Primera etapa de mezcla)

35 Antes de la mezcla, se cargó en un mezclador tangencial de rotor 230-270 litros con la base de polímero reticulable, sílice, agente de unión de silano² soportado sobre óxido de cinc y negro de carbón, aceite, ácido esteárico, cera, antioxidantes y derivados de ácidos grasos a un factor de relleno de 66-72%.

40 El mezclador se hizo funcionar a una velocidad de 40-60 rpm y la mezcla se descargó al alcanzar una temperatura de 140-160 °C.

(Segunda etapa de mezcla)

Se repitió la segunda etapa de mezcla descrita anteriormente.

45 (Tercera etapa de mezcla)

El sistema de curado y el óxido de cinc no utilizado en la primera etapa se añadieron a la mezcla de la segunda etapa a un factor de relleno de 63-67%.

50 El mezclador se hizo funcionar a una velocidad de 20-40 rpm, y la mezcla se descargó al alcanzar una temperatura de 100-110 °C.

- Composiciones de mezcla -

55 La Tabla I muestra las composiciones de las mezclas preparadas usando el procedimiento descrito anteriormente. Las cantidades de los componentes se expresan en partes en peso por cien partes de base de polímero total.

TABLA I

	A	B	C	D
SBR	80	80	80	80
Polibutadieno	20	20	20	20
Sílice	80	80	80	80
Negro de carbón	8	8	8*	8*
Agente de unión de silano ¹	9	-	-	-

ES 2 448 552 T3

	A	B	C	D
Agente de unión de silano ²	-	9	9**	9**
Ácido esteárico	2	2	2	2
Aceite T-DAE	30	30	30	30
Óxido de cinc total	2,5	2,5	1,5 + 1,0*	1,5 + 1,0*
Antioxidante	3	3	3	3
Cera	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre	1,75	1,75	1,75	1,85
Acelerantes	2,0	2,0	2,0	2,0
Derivados de ácidos grasos	-	-	3	3
* Indica las cantidades en phr añadidas en la primera etapa de mezcla con el agente de unión de silano ¹ adsorbido.				
** Indica el agente de unión silano ² que se añadió a la mezcla adsorbida en parte del óxido de cinc y el negro de carbono.				

Agente de unión de silano¹ significa el compuesto de silano bis-(3-trietoxi-sililpropil)-disulfuro que contiene de 65 a 80% de disulfuro.

5 Agente de unión de silano² significa el compuesto de silano de fórmula I.

Derivados de ácidos grasos significan una mezcla de una amida, obtenida por condensación de ácido graso C18 con una metilpropilamina, y un éster, obtenido por condensación del ácido graso C18 con propanol.

10 - Resultados de las pruebas de laboratorio -

Las mezclas anteriores se probaron para determinar los valores de una serie de parámetros importantes de cada mezcla.

15 La Tabla II muestra los resultados de cada parámetro para las cuatro mezclas.

Los parámetros de la prueba fueron los siguientes:

- viscosidad (ML1'+4' a 130 °C) medida según la norma ASTM D1646;
- 20 – prevulcanización de Mooney a 130 °C, medida según la norma ASTM D1646;
- resistencia a la abrasión, medida según la norma DIN 53516;
- propiedades físicas (elongación en porcentaje, EB%, carga máxima de rotura TB, módulo M300%), medido según la norma ASTM D412C;
- módulo de elasticidad (E') y Tanδ, medido según la norma ASTM D5992.

25

Los valores que se muestran en la Tabla II son indexados al valor 100 de control de mezcla A.

TABLA II

	A	B	C	D
ML1'+4' a 130 °C	100	130	100	100
Prevulcanizado	100	60	100	100
Resistencia a la abrasión	100	100	100	100
Red (%)	100	100	115	100
TB	100	100	95	100
M300%	100	100	85	100
E' a 30 °C	100	100	100	100
Tanδ 100 °C	100	70	70	70

30 Como se muestra en la Tabla II, el procedimiento de acuerdo con la presente invención (mezclas C y D) permite el uso de agentes de unión de silano de la clase de trialcóximercaptoalquilo-silano sin perjudicar las otras características de la mezcla.

35 La adición del agente de unión de silano adsorbido en el óxido de cinc y en el negro de carbono contrarresta la reducción del tiempo de vulcanización prematura causada por la naturaleza química del agente de unión de silano utilizado, y mantiene parte del óxido de cinc en la etapa de mezcla final para contrarrestar la reducción en la

resistencia a la abrasión y el módulo de elasticidad, lo que de otra manera ocurriría. Las pruebas confirman que, de hecho, la ausencia de óxido de cinc en la etapa de mezcla final produce una reducción inaceptable en la resistencia a la abrasión y en el módulo de elasticidad de la mezcla.

5 Por otra parte, la presencia de derivados de ácidos grasos salvaguarda contra valores de viscosidad excesivos.

Por último, como se muestra mediante la comparación de los valores de las mezclas C y D en la Tabla II, una cantidad de azufre mayor de lo habitual permite incluso la compensación del deterioro de las propiedades físicas de la mezcla causado por la descomposición del óxido de cinc entre la primera etapa de mezcla y la etapa de mezcla final.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento de producción de una mezcla de neumáticos, que comprende una primera etapa de mezcla, en la que una mezcla que comprende al menos una base de polímero de cadena insaturada reticulable, de 10 a 100 phr de sílice, de 1 a 5 phr de uno o más derivados de ácidos grasos y de 1 a 20 phr de un agente de unión de silano de fórmula (I), en el que dicho agente de unión de silano se utiliza en forma adsorbida en 0,5 a 2 phr de óxido de cinc y en 5 a 15 phr de negro de carbono, y una etapa de mezcla final, en la que se añade un sistema de curado y aún más de 1 a 2 phr de óxido de cinc a la mezcla, en el que dicha fórmula (I) es $\text{SH}(\text{CH}_2)_3\text{SiR}^1\text{R}^2_2$, donde R^1 es $-\text{OCH}_2\text{CH}_3$ y R^2 es $-\text{O}(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_5(\text{CH}_2)_{13}\text{CH}_3$.
- 10 2. Un procedimiento de producción de una mezcla de neumáticos como se reivindica en la reivindicación 1, **caracterizado por que** dichos derivados de ácidos grasos se derivan de la condensación de un ácido graso, que tiene un número de carbonos de 16 a 20, con un alcohol que tiene un número de carbonos de 2 a 6, o con una amina primaria o secundaria que tiene un número de carbonos de 2 a 6.
- 15 3. Un procedimiento de producción de una mezcla de neumáticos como se reivindica en la reivindicación 2, **caracterizado por que** se añade de 1,80 a 3 phr de azufre a la mezcla en dicha etapa de mezcla final.
- 20 4. Un procedimiento de producción de una mezcla de neumáticos como se reivindica en una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado por que**, en dicha primera etapa de mezcla, la mezcla comprende 80 phr de sílice; 9 phr de agente de unión de silano adsorbido en 1 phr de óxido de cinc y en 8 phr de negro de carbono y 3 phr de derivados de ácidos grasos y **por que** se añaden 1,85 phr de azufre y 1,5 phr de óxido de cinc a la mezcla en la etapa de mezcla final.
- 25 5. Una mezcla de los neumáticos **caracterizada por** producirse usando el procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores.
- 30 6. Una banda de rodadura **caracterizada por** está fabricada con la mezcla tal como se reivindica en la reivindicación 5.
7. Un neumático que comprende una banda de rodadura como se reivindica en la reivindicación 6.