

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 520 890**

51 Int. Cl.:

**C08K 5/548** (2006.01)

**C07F 7/18** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.05.2006 E 06755515 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.07.2014 EP 1885789**

54 Título: **Uso de una combinación particular de un agente de acoplamiento y un agente de recubrimiento como sistema de acoplamiento (carga blanca-elastómero) en composiciones de caucho que comprenden una carga inorgánica**

30 Prioridad:

**26.05.2005 FR 0505287**

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

**12.11.2014**

73 Titular/es:

**RHODIA CHIMIE (100.0%)  
40, RUE DE LA HAIE COQ  
93300 AUBERVILLIERS, FR**

72 Inventor/es:

**GUY, LAURENT;  
FERNANDEZ, MICHEL y  
STERIN, SÉBASTIEN**

74 Agente/Representante:

**LINAGE GONZÁLEZ, Rafael**

**ES 2 520 890 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

5 Uso de una combinación particular de un agente de acoplamiento y un agente de recubrimiento como sistema de acoplamiento (carga blanca-elastómero) en composiciones de caucho que comprenden una carga inorgánica

10 La presente invención se refiere al campo de uso de una combinación particular de un agente de acoplamiento y un agente de recubrimiento, como sistema de acoplamiento (carga blanca-elastómero) en composiciones de caucho que comprenden una carga inorgánica como carga de refuerzo. Asimismo, la invención se refiere a la(s) composición(es) elastomérica(s) obtenida(s) gracias al uso de dicho sistema de acoplamiento, así como a los artículos de elastómero(s) que poseen una estructura que comprende las composiciones mencionadas anteriormente.

15 Los tipos de artículos de elastómero(s) con los que la invención es más útil son aquellos sujetos, en particular, a las siguientes restricciones: variaciones de temperaturas y/o altas variaciones de sollicitación de frecuencia en régimen dinámico; y/o una alta restricción estática; y/o una alta fatiga de flexión en régimen dinámico. Estos tipos de artículos son, por ejemplo: juntas de electrodomésticos, soportes que funcionan como amortiguadores de las vibraciones de motores ya sea con armazones metálicos, o con un fluido hidráulico en el interior del elastómero, revestimientos para cables, suelas de zapatos y rodillos para teleféricos.

20 Esto ha sido posible principalmente gracias a la puesta a punto de nuevas composiciones elastoméricas reforzadas de cargas inorgánicas específicas denominadas "reforzantes" que presentan una alta dispersabilidad, capaces de competir con el negro de humo convencional desde el punto de vista reforzante, y que además ofrecen a estas composiciones una histéresis más baja que supone particularmente una disminución del calentamiento interno de los artículos elastoméricos (tales como, por ejemplo, los citados anteriormente) durante su uso en servicio.

25 No obstante, la implementación (o "procesabilidad") de las composiciones de caucho que contienen dichas cargas sigue siendo más difícil que para las composiciones de caucho con cargas convencionales de negro de humo. En particular, es necesario utilizar un agente de acoplamiento, también denominado agente de unión, que tiene como función garantizar la conexión entre la superficie de las partículas de la carga inorgánica y del elastómero, al tiempo que facilita la dispersión de esta carga inorgánica dentro de la matriz elastomérica.

30 Por agente de "acoplamiento" (carga inorgánica-elastómero), en este documento se debe entender, como es sabido, un agente apto para establecer una conexión suficiente, de naturaleza química y/o física, entre la carga inorgánica y el elastómero.

35 Este agente de acoplamiento, al menos bifuncional, tiene como fórmula general simplificada "Y-W-Z", en la que:

40 - Y representa un grupo funcional (función "Y") que se puede unir física y/o químicamente a la carga inorgánica, dicha unión que se puede establecer, por ejemplo, entre un átomo de silicio del agente de acoplamiento y los grupos hidroxilo (OH) de la superficie de la carga inorgánica (por ejemplo, los silanoles de la superficie cuando se trate de sílice);

45 - X representa un grupo funcional (función "X") que se puede unir física y/o químicamente al elastómero, por ejemplo, por medio de un átomo o de un grupo de átomos adecuados;

- W representa un grupo divalente que permite la unión de "Y" y "X".

50 Los agentes de acoplamiento no se deben confundir en particular con simples agentes de recubrimiento de la carga inorgánica que, como es sabido, pueden suponer la función "Y" activa con respecto a la carga inorgánica pero que en cualquier caso están desprovistos de la función "X" activa con respecto al elastómero.

55 Los agentes de acoplamiento, en particular (sílice-elastómero), han sido descritos en un gran número de documentos de patente, siendo los más conocidos los silanos sulfurados bifuncionales, en particular los alcoxisilanos sulfurados, considerados hoy día como los productos que aportan, para los vulcanizados rellenos de sílice, el mejor compromiso en términos de prevención de la prevulcanización, de facilidad de implementación y de poder reforzante. Entre estos silanos sulfurados, se debe mencionar en particular el tetrasulfuro de bis-3-trietoxisililpropilo (abreviado como TESPT), un agente de acoplamiento de referencia en las composiciones de caucho que comprenden como carga de refuerzo una carga inorgánica.

60 Hoy día se sigue buscando mejorar el comportamiento de estos agentes de acoplamiento para una carga inorgánica tal como, por ejemplo, la sílice.

65 En particular, esta necesidad está muy presente en el caso de matrices de caucho a base de un elastómero de isopreno en las que, como es sabido, es mucho más difícil obtener una unión eficaz con el elastómero, en comparación con el empleo de negro de humo.

Así, aunque se sabe cómo reducir la histéresis y por tanto disminuir el calentamiento interno de los artículos elastoméricos de isopreno durante su uso sustituyendo el negro de humo por una carga inorgánica tal como la sílice, desgraciadamente es en detrimento del refuerzo de la matriz de caucho. Tanto es así que las sílices aún son poco utilizadas en matrices elastoméricas de isopreno, en comparación con el negro de humo.

5 Sin embargo, el Solicitante ha descubierto un nuevo sistema de acoplamiento de carga inorgánica-elastómero de isopreno que permite aunar, incluso en matrices de caucho natural, estos dos objetivos contrapuestos que son la mejora de la histéresis y la mejora del refuerzo. Específicamente, dicho sistema por tanto permite no sólo reducir aún más la histéresis, en comparación con un agente de acoplamiento convencional de tipo silano sulfurado, sino además obtener un nivel de refuerzo al menos igual al disponible con el negro de humo.

#### Primer objetivo de la invención

Este objetivo, entre otros, se consigue con la presente invención que se refiere, en un primer objeto, al uso:

15 → de una cantidad eficaz de un sistema de acoplamiento (A) (carga inorgánica-elastómero) que comprende un organosilano funcionalizado que porta al menos dos funciones marcadas por "X" o "Y", que por una parte se puede injertar sobre el elastómero por medio de la función "X", y por otra sobre la carga inorgánica por medio de la función "Y";

20 → como agente de acoplamiento de carga inorgánica-elastómero en composiciones de caucho que comprenden:

• (B) al menos un elastómero de caucho de tipo natural o sintético;

25 • (C) una carga inorgánica como carga de refuerzo;

• (D) todos o parte de los demás constituyentes o aditivos seleccionados entre: uno (o más) agentes de vulcanización (D1), opcionalmente uno (o más) acelerantes de vulcanización (D2), opcionalmente uno (o más) activantes de vulcanización (D3), opcionalmente una (o más) cargas de refuerzo no blancas (D4), opcionalmente una (o más) cargas inorgánicas poco o nada reforzantes (D5), opcionalmente uno (o más) agentes protectores (D6), opcionalmente uno (o más) plastificantes (D7), y mezclas de estas especies;

→ estando caracterizado dicho uso porque:

35 + el sistema acoplante (A) consiste en una combinación particular que se basa en la combinación de los ingredientes (A1) y (A2) siguientes:

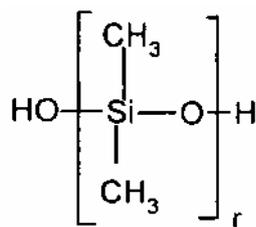
• (A1) que es al menos un agente de acoplamiento seleccionado entre los productos con la fórmula:



- mezclas de especies (A1-1) con las especies siguientes (A1-1') y (A1-1'')



• (A2) que es al menos un agente de recubrimiento de la carga de refuerzo que consiste en un compuesto que comprende en su estructura sólo la función "Y", que se puede unir física y/o químicamente a la carga inorgánica y es capaz de facilitar el uso, al mejorar la dispersión de la carga en la matriz de caucho y reducir la viscosidad de las composiciones, de las composiciones en crudo, dicho compuesto que es un poliorganosiloxano de fórmula:



con r que tiene un valor que oscila entre 3 y 10;

- 5 + dicho sistema de acoplamiento (A) que se incorpora a las composiciones de caucho basadas en elastómeros de isopreno.

10 El experto en la materia comprende que los agentes de acoplamiento (A1) descritos anteriormente se pueden injertar en primer lugar sobre las cargas inorgánicas de refuerzo, en particular sobre la sílice, por medio de sus funciones "Y", y las cargas inorgánicas de refuerzo acopladas de esta forma a continuación se pueden unir al elastómero por medio de las funciones "X" libres.

15 Los compuestos químicos (A2) utilizados en este documento como agentes de recubrimiento son productos conocidos, y en su mayor parte son productos industriales fácilmente disponibles en el mercado.

20 El experto en la materia comprende que la totalidad o parte del sistema de acoplamiento descrito anteriormente se puede injertar en primer lugar sobre las cargas inorgánicas de refuerzo, en particular de sílice, por medio de su función "Y", y las cargas inorgánicas de refuerzo acopladas de esta forma a continuación se pueden unir al elastómero por medio de las funciones "X" libres. La totalidad o parte del sistema de acoplamiento además se puede injertar previamente sobre elastómeros de isopreno por medio de las funciones "X", y el elastómero funcionalizado de esta manera se puede unir a continuación a la carga inorgánica por medio de las funciones "Y" libres. No obstante se prefiere utilizar, en particular por una mejor implementación de las composiciones de caucho en estado crudo, todo o parte del sistema de acoplamiento injertado sobre la carga, o en estado libre (es decir, no injertado).

## 25 Segundo objeto de la invención

Un segundo objeto de la presente invención se refiere a las composiciones que comprenden:

30 (B) al menos un elastómero de isopreno,

(C) una carga inorgánica de refuerzo, y

35 (A) una cantidad adecuada del sistema de acoplamiento que consiste en la asociación particular que se basa en la combinación de los ingredientes (A1) y (A2) indicados anteriormente.

Más específicamente, estas composiciones comprenden (con las partes proporcionadas en peso):

- por 100 partes de elastómero(s) de isopreno,
- 40 • de 10 a 200 partes de carga inorgánica (C), preferentemente de 30 a 150 partes y más preferentemente de 40 a 120 partes,

- una cantidad de combinaciones (A1) + (A2) que aporta en cada composición:

45 - de 0,5 a 15 partes, y preferentemente de 1 a 10 partes, de ingrediente (A1), y

- de 0,5 a 10 partes, y preferentemente de 0,8 a 8 partes, de ingrediente (A2).

50 De manera ventajosa, la cantidad de la combinación (A1) + (A2), en donde las proporciones de los ingredientes (A1) y (A2) se seleccionan en las zonas generales y preferidas mencionadas anteriormente, se determina de manera que represente del 1 al 20 %, preferentemente del 2 al 15 %, más preferentemente del 3 al 10 %, con respecto al peso de la carga inorgánica de refuerzo.

55 De manera más ventajosa, las proporciones de los ingredientes (A1) y (A2), seleccionadas de una parte en las zonas generales y preferidas mencionadas anteriormente y de otra parte que proporcionan una suma (A1) + (A2) situada de forma ventajosa en las zonas generales y preferidas mencionadas anteriormente, se determinan adicionalmente de forma que la relación ponderal de ingrediente (A1)/ingrediente (A2) esté dentro del intervalo de 0,1 a 10, preferentemente de 0,15 a 5 y más preferentemente de 0,3 a 3.

Volvemos a continuación sobre las definiciones del compuesto (B) que consiste en al menos un elastómero de isopreno, y del compuesto (C) que consiste en una carga inorgánica de refuerzo.

5 Por elastómeros de isopreno que se emplean para las composiciones de acuerdo con el segundo objeto de la invención, se entiende más específicamente:

(1) los poliisoprenos de síntesis obtenidos por homopolimerización de isopreno o 2-metil-1,3-butadieno;

10 (2) los poliisoprenos de síntesis obtenidos por copolimerización de isopreno con uno o varios monómeros etilénicamente insaturados seleccionados entre:

- (2.1) monómeros de dienos conjugados, distintos del isopreno, que contienen entre 4 y 22 átomos de carbono, como por ejemplo, 1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-cloro-1,3-butadieno (o cloropreno), 1-fenil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno;

- (2.2) monómeros vinil aromáticos que tienen entre 8 y 20 átomos de carbono, como por ejemplo: estireno, orto-, meta- o para-metilestireno, la mezcla comercial de "viniltolueno", para-terc-tiobutilestireno, metoxiestirenos, cloroestirenos, vinilmesitileno, divinilbenceno, vinilnaftaleno;

- (2.3) monómeros de nitrilos vinílicos que contienen entre 3 y 12 átomos de carbono, como por ejemplo, acrilonitrilo, metacrilonitrilo;

- (2.4) monómeros de ésteres acrílicos derivados del ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono, como por ejemplo, metil acrilato, etil acrilato, propil acrilato, n-butil acrilato, isobutil acrilato, 2-etilhexil acrilato, metil metacrilato, etil metacrilato, n-butil metacrilato, isobutil metacrilato;

- (2.5) una mezcla de algunos de los monómeros (2.1) a (2.4) anteriormente mencionados; los copolímeros de poliisopreno que contienen entre el 99 % y el 20 % en peso de unidades de isopreno y entre el 1 % y el 80 % en peso de unidades de dieno, vinilos aromáticos, nitrilos vinílicos y/o ésteres acrílicos, y constituidos, por ejemplo, por poli(isopreno-butadieno), poli(isopreno-estireno) y poli(isopreno-butadieno-estireno);

(3) caucho natural;

35 (4) los copolímeros obtenidos mediante copolimerización de isobuteno e isopreno (caucho de butilo), así como sus versiones halogenadas, en particular las versiones cloradas o bromadas de estos copolímeros;

(5) una mezcla de los elastómeros (1) a (4) anteriormente mencionados;

40 (6) una mezcla que contiene una cantidad mayoritaria (que oscila entre el 51 % y el 99,5 % en peso, y preferentemente del 70 % al 99 % en peso) del elastómero (1) o (3) anteriormente mencionado y una cantidad minoritaria (que oscila entre el 49 % y el 0,5 % en peso, y preferentemente del 30 % al 1 % en peso) de uno o más elastómeros de dieno distintos de los elastómeros de isopreno.

45 Por elastómero diénico distinto de los elastómeros de isopreno se entiende de forma conocida: los homopolímeros obtenidos por polimerización de uno de los monómeros diénicos conjugados definidos anteriormente en el punto (2.1), como por ejemplo el polibutadieno o el policloropreno; los copolímeros obtenidos por copolimerización de al menos dos de los dienos conjugados (2.1) anteriormente mencionados o por copolimerización de uno o varios de los dienos conjugados (2.1) anteriormente mencionados con uno o varios monómeros insaturados (2.2), (2.3) y/o (2.4) anteriormente mencionados, como por ejemplo el poli(butadieno-estireno) y el poli(butadieno-acrilonitrilo); los copolímeros ternarios obtenidos por copolimerización de etileno, de una  $\alpha$ -olefina que tiene de 3 a 6 átomos de carbono con un monómero diénico no conjugado que tiene de 6 a 12 átomos de carbono, como por ejemplo los elastómeros obtenidos a partir de etileno, de propileno con un monómero diénico no conjugado del tipo mencionado anteriormente tal como, en particular, 1,4-hexadieno, etilideno-norborneno, dicitlopentadieno (elastómero EPDM).

55 Preferentemente, se utilizan uno o varios elastómeros isoprénicos seleccionados entre: (1) homopolímeros de poliisoprenos sintéticos; (2) copolímeros de poliisoprenos sintéticos constituidos por poli(isopreno-butadieno), poli(isopreno-estireno) y poli(isopreno-butadieno-estireno); (3) caucho natural; (4) caucho de butilo; (5) una mezcla de los elastómeros (1) a (4) anteriormente mencionados; (6) una mezcla que contiene una cantidad mayoritaria del elastómero (1) o (3) anteriormente mencionado y una cantidad minoritaria de un elastómero de dieno distinto de los elastómeros de isopreno constituidos por polibutadieno, policloropreno, poli(butadieno-estireno), poli(butadieno-acrilonitrilo) y un terpolímero de (etileno-propileno-monómero de dieno no conjugado).

65 Más preferentemente, se utilizan uno o varios elastómeros isoprénicos seleccionados entre: (1) homopolímeros de poliisoprenos sintéticos; (3) caucho natural; (5) una mezcla de los elastómeros (1) a (3) anteriormente mencionados; (6) una mezcla que contiene una cantidad mayoritaria del elastómero (1) o (3) anteriormente mencionado y una

cantidad minoritaria de un elastómero de dieno distinto de los elastómeros de isopreno constituidos por polibutadieno y poli(butadieno-estireno).

5 En la presente memoria descriptiva, por "carga inorgánica de refuerzo" se entiende, como es sabido, una carga inorgánica o mineral, cualquiera que sea su color o su origen (natural o sintética), también denominada carga "blanca" o a veces carga "clara" en contraposición al negro de humo. La expresión "carga inorgánica de refuerzo" también engloba en su definición cargas mixtas a base de carga "blanca" y de negro de humo. Esta carga inorgánica debe ser capaz de reforzar por sí misma, sin más medio que un agente de acoplamiento intermedio, una composición de caucho técnico, en otras palabras, capaz de reemplazar, en su función de refuerzo, a una carga convencional exclusivamente a base de negro de humo.

El estado físico bajo el que se presenta la carga inorgánica de refuerzo es indiferente, es decir, que dicha carga se puede presentar en forma de polvo, de gránulos o de cuentas (microperlas).

15 Preferentemente, la carga inorgánica de refuerzo o compuesto (C) consta de sílice, alúmina, negro de humo recubierto total o parcialmente por sílice y/o alúmina o una mezcla de estas especies.

Aún más preferentemente, la carga inorgánica de refuerzo consta de sílice, sola o en combinación con alúmina.

20 Como sílice que se puede utilizar en la invención son convenientes todas las sílices precipitadas o las sílices pirógenas (sílices de combustión) conocidas por el experto en la materia que presentan, preferentemente, una superficie específica de BET inferior o igual a 450 m<sup>2</sup>/g. Se prefieren las sílices precipitadas, que pueden ser convencionales o altamente dispersables.

25 Por sílice altamente dispersable se entiende toda sílice que tenga una capacidad muy alta de desaglomeración y de dispersión en una matriz polimérica observable por microscopía óptica o electrónica, en secciones finas. Entre las sílices precipitadas altamente dispersables se pueden utilizar, por ejemplo, aquellas que tienen una superficie específica CTAB igual o inferior a 450 m<sup>2</sup>/g, preferentemente comprendida entre 30 y 400 m<sup>2</sup>/g, y en particular las descritas en la patente de Estados Unidos US-A-5403570 y en las solicitudes WO-A-95/09127 y WO-A-95/09128  
30 cuyo contenido se incorpora en este documento. Como ejemplos no limitantes de dichas sílices preferidas muy dispersables, se pueden mencionar las sílices Zeosil 1165 MP y 1115 MP de Rhodia, las sílices BV3380 y Ultrasil 7000 de Degussa, la sílice Perkasil KS 430 de Akzo, las sílices Hi-Sil 2000 y Hi-Sil EZ 150G de PPG, las sílices Zeopol 8715, 8741, 8745 o 8755 de HUBER. También son adecuadas las sílices precipitadas tratadas tales como, por ejemplo, las sílices "dopadas" con aluminio descritas en la solicitud de patente EP-A-0735088 cuyo contenido  
35 también se incorpora en este documento.

Preferentemente, también son adecuadas las sílices de precipitación que tienen:

- 40 - una superficie específica CTAB de 60 a 250 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 80 a 230 m<sup>2</sup>/g,
- una superficie específica de BET de 60 a 260 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 80 a 240 m<sup>2</sup>/g,
- una relación de superficie específica de BET/superficie específica CTAB de 1,0 a 1,6.

45 Naturalmente, por sílice también se entiende el acoplamiento de diferentes sílices. La superficie específica CTAB se determina según método NFT 45007 de noviembre de 1987. La superficie específica de BET se determina según el método de Brunauer Emmett, Teller descrito en "The Journal of the American Chemical Society, vol. 60, página 309 (1938)" correspondiente a la norma NF ISO 9277 de diciembre de 1996.

50 Como alúmina reforzante, se utiliza de forma ventajosa una alúmina altamente dispersable que tiene:

- una superficie específica de BET de 30 a 400 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 60 a 250 m<sup>2</sup>/g
- un tamaño medio de partículas máximo de 500 nm, preferentemente de 200 nm como máximo, y
- 55 - una alta relación de funciones superficiales reactivas de Al-OH,

por ejemplo como se describe en el documento EP-A-0810258.

60 Como ejemplos no limitantes de dichas alúminas reforzantes, se pueden citar en particular las alúminas A125, CR125, D65CR de BAIKOWSKI.

Como negros de humo total o parcialmente recubiertos por una carga "blanca" se pueden citar en particular los productos de la gama ECOBLACK de CABOT, especialmente el producto con la referencia CRX 2000.

65 Como ejemplos adicionales de cargas inorgánicas que se pueden utilizar en las composiciones de caucho de la

invención también se pueden citar los (óxidos) hidróxidos de aluminio, aluminosilicatos, óxidos de titanio, carburos o nitruros de silicio, todos ellos de tipo reforzante tales como los descritos, por ejemplo, en las solicitudes WO-A-99/28376, WO-A-00/73372, WO-A-02/053634, WO-A-2004/003067, WO-A-2004/056 915.

5 Las composiciones de acuerdo con la invención contienen además un ingrediente (D) que comprende la totalidad o parte de los otros constituyentes y aditivos auxiliares utilizados habitualmente en el campo de las composiciones elastoméricas y de caucho.

Así, se pueden incorporar la totalidad o parte de los otros constituyentes y aditivos siguientes:

10 • tratándose del sistema de vulcanización, por ejemplo se pueden mencionar:

- (D1): obligatoriamente, agentes de vulcanización seleccionados entre azufre o compuestos donadores de azufre, como por ejemplo derivados de tiuram, por ejemplo, en el caso del azufre, se utiliza de forma conocida en una relación comprendida entre 0,5 y 10, y preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de elastómero(s) isoprénico(s);

15 - (D2): opcionalmente, acelerantes de vulcanización, como por ejemplo derivados de guanidina y derivados de sulfenamida; dicho activador, que cuando se utiliza se emplea de manera conocida a una relación comprendida entre 0,5 y 10, y preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de elastómero(s);

20 - (D3): opcionalmente, activadores de vulcanización, como por ejemplo óxido de cinc, ácido esteárico y estearato de cinc;

25 • tratándose del (o de los) otro(s) aditivo(s), por ejemplo se pueden mencionar:

- (D4): opcionalmente, una carga de refuerzo convencional que consiste en negro de humo; como negros de humo son adecuados todos los negros de humo, en particular los negros de tipo HAF, ISAF, SAF; como ejemplos no limitantes de dichos negros de humo, se pueden citar los negros de humo N115, N134, N234, N339, N347, N375; la cantidad de negro de humo se determina de manera que una parte de la carga inorgánica de refuerzo incluida represente más del 50 % en peso del conjunto de la carga inorgánica + el negro de humo, y por otra parte la cantidad de carga de refuerzo total (carga inorgánica + negro de humo) se mantiene en los intervalos indicados más arriba, para la carga inorgánica de refuerzo, respecto a la constitución ponderal de las composiciones;

30 - (D5): opcionalmente, una carga blanca convencional poco o nada reforzante, como por ejemplo arcillas, bentonita, talco, tiza, caolín, dióxido de titanio, o una mezcla de estas especies;

35 - (D6): opcionalmente, agentes protectores, como por ejemplo agentes antioxidantes y/o agentes antiozonantes, como por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p-fenilendiamina;

40 - (D7): opcionalmente, agentes plastificantes.

### Tercer objeto de la invención

45 Un tercer objeto de la presente invención se refiere al proceso de preparación de una(s) composición(es) elastomérica(s) que comprende(n) una capa inorgánica de refuerzo y una cantidad eficaz del sistema de acoplamiento. Este proceso se puede llevar a cabo según una realización convencional en dos fases 1 y 2 en las que:

50 • fase 1 (denominada etapa no productiva "en caliente"): se introducen y se amasan en un mezclador interno convencional, en una o en dos etapas o en más de dos etapas, todos los ingredientes necesarios, en general con excepción del (o de los) agente(s) de vulcanización (D1); de modo ilustrativo, también se pueden introducir y amasar todos ingredientes definidos a continuación: elastómero(s) (B), carga inorgánica (C), todo o una parte del agente de recubrimiento (A2), opcionalmente todo o una parte del agente de acoplamiento (A1), opcionalmente un acelerante(s) de vulcanización (D2), opcionalmente un activante(s) de vulcanización (D3), opcionalmente un(os) agente(s) protector(es) (D6), opcionalmente una(s) carga(s) reforzante(s) no blanca(s) (D4), opcionalmente una carga(s) blanca(s) poco o nada reforzante(s) (D5), opcionalmente un agente(s) plastificante(s) (D7); se trabaja a una temperatura comprendida entre 40 y 200 °C, preferentemente entre 60 y 180 °C; en el mezclador interno se pueden llevar a cabo una o varias etapas posteriores de trabajo termomecánico, tras verter la mezcla y refrigeración intermedia (temperatura de refrigeración preferentemente inferior a 100 °C), con el objetivo de someter las composiciones a un tratamiento termodinámico complementario, en particular para mejorar aún más la dispersión en la matriz elastomérica de la carga inorgánica de refuerzo y de los agentes de acoplamiento; en el transcurso de dicha(s) etapa(s) posterior(es), es posible introducir uno y/o los otros ingredientes necesarios mencionados anteriormente;

65 • fase 2 (denominada fase productiva "en frío"): a continuación la mezcla obtenida de esta forma se recoge en un

mezclador externo y se le añade(n) el(los) agente(s) de vulcanización y opcionalmente uno o varios de otros ingredientes; de manera ilustrativa, de esta forma se añaden los ingredientes siguientes: opcionalmente la totalidad o el resto del agente de acoplamiento (A1), opcionalmente el resto del agente de recubrimiento (A2), un(os) agente(s) de vulcanización (D1), opcionalmente un acelerante(s) de vulcanización (D2), opcionalmente un activante(s) de vulcanización (D3), opcionalmente un agente(s) protector(es) (D6); se trabaja a una temperatura más baja, inferior a 120 °C, y preferentemente de 25 a 100 °C.

Según una realización preferida, el proceso de preparación de las composiciones elastoméricas se lleva a cabo de acuerdo con el procedimiento convencional en dos fases 1 y 2 en el que:

- el agente de recubrimiento (A2) se introduce en su totalidad en el transcurso de la fase 1 al mismo tiempo que la carga inorgánica;

- mientras que el agente de acoplamiento (A1):

- se introduce en su totalidad en el transcurso de la fase 1,

- se introduce en su totalidad en el transcurso de la fase 2,

- se fracciona entre las dos fases 1 y 2, con la primera fracción incorporada en la fase 1 que corresponde a una proporción del 10 al 80 % en peso, y la segunda fracción incorporada en la fase 2 que corresponde a una proporción del 90 al 20 % en peso.

Cabe señalar que es posible introducir todo o parte del sistema de acoplamiento con un soporte (la colocación sobre el soporte que se lleva a cabo previamente) sobre un sólido compatible con las estructuras químicas presentes en dicho sistema de acoplamiento; dicho soporte consiste en particular en negro de humo. Por ejemplo, durante el fraccionamiento del agente de acoplamiento (A1) sobre las dos fases 1 y 2, puede ser ventajoso introducir el agente de acoplamiento en el mezclador externo de la fase 2 tras la colocación sobre el soporte de dicho agente con el fin de facilitar su incorporación y su dispersión.

La composición final obtenida a continuación se somete a calandrado, por ejemplo, en forma de hoja, de placa o incluso de un perfil que se puede utilizar para la fabricación de artículos elastoméricos.

La vulcanización (o curado) se lleva a cabo de forma conocida a una temperatura que generalmente oscila entre 130 y 200 °C, durante un tiempo suficiente que puede variar, por ejemplo, entre 5 y 90 minutos, principalmente en función de la temperatura de vulcanización, del sistema de vulcanización adoptado y de la cinética de vulcanización de la composición considerada.

Huelga decir que la presente invención, tomada en su segundo objeto, se refiere a las composiciones elastoméricas descritas previamente tanto en estado crudo (es decir, antes del curado) como en estado cocido (es decir, tras la reticulación o vulcanización).

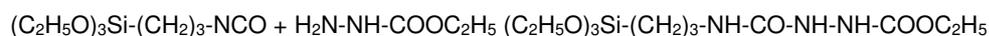
#### Cuarto objeto de la invención

Un cuarto objeto de la presente invención se refiere a los artículos de elastómero(s) isoprénico(s) que poseen una estructura que comprende las composiciones descritas anteriormente en el marco del segundo objeto de la invención. La presente invención es útil en particular para la preparación de artículos que consiste en, por ejemplo, soportes de motores, suelas de zapatos, rodillos para teleféricos, juntas para electrodomésticos y revestimientos de cables.

Los siguientes ejemplos ilustran la presente invención.

#### **Ejemplo 1**

Este ejemplo ilustra la preparación de un agente de acoplamiento de tipo (A1). Seguimos el siguiente esquema de reacción:



1) Síntesis del ingrediente precursor:

##### 1.1) Cargas

Isocianatopropiltriethoxisilano al 96 %	99,8 g	384 mmol
Carbazato de etilo	41,2 g	384 mmol
Tolueno anhidro	384 ml	-

## 1.2) Protocolo operativo

5 El carbazato de etilo y el tolueno anhidro se cargaron a temperatura ambiente (23 °C) en el reactor que se pone en una atmósfera de argón.

El reactor se agita a 300 revoluciones/minuto y a continuación la mezcla de reacción se calienta a 60 °C. La mezcla de reacción se vuelve prácticamente homogénea en caliente.

10 A continuación se añaden 99,8 g del silano en 60 minutos con la ayuda de un embudo de adición isobárico.

La mezcla de reacción se mantiene en agitación durante 2 horas a 60 °C antes de volver a temperatura ambiente.

15 La mezcla de reacción se deja reposar varias horas a temperatura ambiente.

Cristaliza un sólido blanco. A continuación se filtra, se lava 2 veces con 150 ml de éter isopropílico y se filtra al vacío. Por último el sólido se seca en un horno a 60 °C hasta peso constante  $m = 131,5$  g.

20 El producto se analizó por RMN (pureza molar > 99 %). Rendimiento del 97,4 %.

## 2) Síntesis del ingrediente (A1-1):

25 El ingrediente (A1-1) se obtiene en una sola etapa a partir del precursor por oxidación de la función hidrazino en la función azo utilizando un sistema oxidante a base de N-bromosuccinimida (NBS) y piridina añadidas en cantidades estequiométricas con respecto al precursor.

## 2.1) Cargas:

Precursor	20,0 g	57 mmol
N-bromosuccinimida al 99 %	10,13 g	57 mmol
Piridina	4,5 g	57 mmol
Ciclorometano	100 ml	-

## 30 2.2) Protocolo operativo:

El precursor, la piridina y el diclorometano se cargaron en un reactor que se pone en una atmósfera de argón; la mezcla de reacción es sustancialmente incolora y homogénea.

35 Se añadió N-bromosuccinimida en 30 minutos con una espátula. La temperatura se mantuvo por debajo de 25 °C. Desde la primera adición de NBS, la mezcla de reacción viró a naranja brillante.

40 El medio de reacción se mantiene en agitación a temperatura ambiente durante 2 horas después del final de la adición de NBS.

El medio de reacción se concentra a presión reducida en un evaporador rotatorio.

45 El residuo, que está en forma de pasta de color naranja, se recoge en 100 ml de heptano/*i*Pr<sub>2</sub>O (1/1: v/v) y se filtra a través de vidrio sinterizado (125 ml) de porosidad 4. La pasta de filtración se lava 4 veces con 25 ml adicionales de la mezcla de disolventes anterior.

Las aguas madres se filtran por segunda vez sobre la pasta. El filtrado se concentra a presión reducida.

50 Se obtiene un líquido inodoro de color naranja brillante:  $m = 18,8$  g. Este líquido se analizó por RMN; su composición molar es la siguiente: Ingrediente (A1-1) 94,5 % moles; compuesto precursor: 0,2 % moles; succinimida: 5 % moles y residuos de piridina: 0,3 %.

**Ejemplo 2**

55 Este ejemplo pretende demostrar las eficacias de acoplamiento (carga blanca-elastómero) para una asociación particular que se basa en la combinación de:

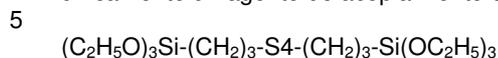
• un ingrediente (A1) que consiste esencialmente en organosilano de la fórmula:

60  $(C_2H_5O)_3Si-(CH_2)_3-NH-CO-N=N-COOC_2H_5$  (A1-1)

• y un ingrediente (A2) que consiste en el agente de recubrimiento a base de polietilenglicol.

## ES 2 520 890 T3

Estas eficacias se comparan por una parte con la de una composición de caucho control reforzada con negro de humo y, por otra parte con la de otra composición control reforzada con una carga de silicio y que contiene únicamente un agente de acoplamiento convencional a base de silano TESPT:



Se comparan 4 composiciones elastoméricas representativas de la formulación de suelas de zapatos. Estas 4 composiciones son idénticas, salvo en lo que se refiere a los aspectos siguientes:

10 - composición N° 1 (control 1): reforzada con sílice y que no comprende ni agente de acoplamiento ni agente de recubrimiento;

15 - composición N° 2 (control 2): reforzada con negro de humo;

- composición N° 3 (control 3): reforzada con sílice y que comprende un agente de acoplamiento que aporta a la composición 4 phr de silano TESPT;

20 - composición N° 4 (ejemplo 2): una combinación de un agente de acoplamiento que aporta a la composición 3,8 phr de silanos (A1-1), introducida en su totalidad en el mezclador interno y un agente de recubrimiento (A2) también introducido en su totalidad en el mezclador interno.

1) Constitución de las composiciones elastoméricas:

25 En un mezclador interno de tipo Brabender se preparan composiciones cuya constitución, expresada en partes en peso por 100 partes de elastómero (phr), se muestra en la tabla I a continuación:

Tabla I

Composición	Control 1	Control 2	Control 3	Ejemplo 2
NR (1)	80	80	80	80
BR (2)	20	20	20	20
Sílice (3)	50	-	50	50
Negro de humo (N234)	-	45	-	-
Agente de acoplamiento 1 (4)	-	-	4,0	-
Agente de acoplamiento 2 (5)	-	-	-	3,8
Agente de recubrimiento (6)	-	-	-	1,0
ZnO – 80 %	3,75	3,75	3,75	3,75
Ácido esteárico	2,5	2,5	2,5	2,5
Antioxidante (7)	1,9	1,9	1,9	1,9
Agente de acoplamiento 2 (5)	-	-	-	-
CBS – 80 % (8)	1,88	1,88	1,88	1,88
TBzTD (9)	0,2	0,2	0,2	0,2
Azufre – 80 %	1,88	1,88	1,88	1,88
Negro de humo (N330)	4,0	4,0	4,0	4,0

30 Leyenda:

(1) Caucho Natural SMR - CV60 (suministrado por Safic-Alcan).

(2) Polibutadieno o BR (Buna CB24 de Bayer) con el 96 % min de cis 1-4 y preparado por catálisis de neodimio.

35 (3) Sílice (Z1165 MP de Rhodia) con superficies BET y CTAB próximas de 150-160 m<sup>2</sup>/g.

(4) TESPT (SILQUEST A1289 de GE-Osi).

40 (5) [(3-trietoxisilil-propil)amino]carbonildiacenocarboxilato de etilo (sintetizado de acuerdo con el procedimiento descrito en el ejemplo 1).

(6) Aceite de polidimetilsiloxano hidroxilado bloqueado en cada uno de los extremos de las cadenas por un patrón de dimetilhidroxisililo que tiene una viscosidad de 50 mPa·s a 25 °C.

5 (7) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-para-fenilendiamina (Santoflex PPD-6 de Flexsys).

(8) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida (Rhénogran CBS-80 de Bayer).

(9) Disulfuro de tetrabenciltiuram (Perkacit TBzTD de Flexsys).

10 Los agentes de acoplamiento se utilizan en una relación isomolar de silicio, es decir, que se utiliza, independientemente de la composición, el mismo número de moles de las funciones "Y", en este documento ["Y" = Si(OC<sub>2</sub>H<sub>5</sub>)<sub>3</sub>], reactivas con respecto a la sílice y a sus grupos hidroxilo de superficie.

15 2) Preparación de composiciones elastoméricas:

El proceso de preparación de las composiciones elastoméricas se lleva a cabo en dos fases de preparación sucesivas. Una primera fase consiste en una fase de trabajo termomecánico a alta temperatura. A continuación se realiza una segunda fase de trabajo mecánico a temperaturas inferiores a 110 °C. Esta fase permite la introducción del sistema de vulcanización.

La primera fase se realiza por medio de un aparato de mezcla, de tipo mezclador interno de la marca Brabender (70 ml de capacidad). El coeficiente de carga es de 0,75. La temperatura inicial y la velocidad de los rotores se fijan en cada caso de manera que se obtengan temperaturas de vertido de la mezcla próximas a 140-160 °C.

25 Esto permite la incorporación de los elastómeros, y a continuación de la carga de refuerzo (introducción fraccionada) con todo o parte del sistema de acoplamiento, y los diversos activadores de vulcanización (ácido esteárico, óxido de cinc) y el agente protector (6-PPD). Para esta fase, la duración está comprendida entre 5 y 10 minutos.

30 Después de refrigerar la mezcla (temperatura inferior a 100 °C), la segunda fase permite la introducción del sistema de vulcanización (azufre y acelerantes) y opcionalmente el resto del sistema de acoplamiento y opcionalmente una carga de refuerzo convencional (negro de humo). Esto se lleva a cabo en un mezclador de rodillos, precalentado a 50 °C. La duración de esta fase está comprendida entre 2 y 6 minutos.

35 La composición final a continuación se somete a calandrado, en forma de placas de 2-3 mm de espesor.

En estas mezclas denominadas en crudo, una evaluación de sus propiedades reológicas permite optimizar el tiempo y la temperatura de vulcanización.

40 A continuación, se miden las propiedades mecánicas y dinámicas de las mezclas vulcanizadas en el punto óptimo.

3) Reometría de las composiciones:

45 Las mediciones se llevan a cabo sobre las composiciones en estado crudo. En la tabla II se presentan los resultados relativos al ensayo reológico que se realiza a 150 °C usando un reómetro Monsanto ODR 100 S según la norma DIN 53529.

50 De acuerdo con este ensayo, la composición de ensayo se coloca en la cámara de ensayo controlada a una temperatura de 150 °C durante 30 minutos, y se mide el par de resistencia, ofrecido por la composición, con una oscilación de poca amplitud (3°) de un rotor bicónico incluido en la cámara de ensayo, con la composición que llena completamente la cámara en cuestión.

A partir de la curva de variación del par en función del tiempo, se determina:

55 - el par mínimo (C<sub>m</sub>) que refleja la viscosidad de la composición a la temperatura en cuestión;

- el par máximo (C<sub>M</sub>);

60 - el delta par ( $\Delta C = C_M - C_m$ ) que refleja el grado de reticulación provocado por la acción del sistema de reticulación y, si es necesario, agentes de acoplamiento;

- el tiempo T<sub>98</sub> necesario para obtener un estado de vulcanización que corresponde al 98 % de la vulcanización completa (este tiempo se toma como el punto óptimo de vulcanización);

65 - y el tiempo de prevulcanización TS<sub>2</sub> que corresponde al tiempo necesario para tener un aumento del 2 % por encima del par mínimo a la temperatura considerada (150 °C) y que refleja el tiempo durante el cual es posible llevar

a cabo las mezclas en crudo a esta temperatura sin iniciar la vulcanización.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla II.

5 Tabla II

Referencia	Control 1	Control 2	Control 3	Ejemplo 2
Cm (dN·m)	20,5	13,6	15,5	25,3
CM (dN·m)	74,5	86,4	82,9	91,7
Delta Par (dN·m)	54	72,8	67,4	66,4
TS 2 (min)	6,27	4,13	7,92	8,05
T98 (min)	11,52	9,56	16,20	11,45
Vret max (dN·m/min)	11,40	24,26	10,84	21,47

4) Propiedades mecánicas de los vulcanizados:

10 Las mediciones se realizan sobre las composiciones vulcanizadas en el punto óptimo (T98) a una temperatura de 150 °C.

15 Los ensayos de tracción uniaxial se llevan a cabo conforme a las indicaciones de la norma NF T 46-002 con probetas de tipo H2 a una velocidad de 500 mm/min en un aparato Instron 5564. Los módulos al 10 %, 100 %, 300 %, y la resistencia a la tracción se expresan en MPa; la elongación hasta rotura se expresa en %. Es posible determinar el índice de refuerzo a partir de la relación entre los módulos al 300 % y el módulo de deformación al 100 %.

20 La medición de la dureza Shore A de los vulcanizados se lleva a cabo según las indicaciones de la norma ASTM D2240. El valor proporcionado se mide a los 15 segundos.

25 La medición de la pérdida de masa por abrasión se lleva a cabo según las indicaciones de la norma DIN 53516 usando un abrasímetro Zwick en el que el espécimen cilíndrico se somete a la acción de una tela abrasiva de grano P60 y fija sobre la superficie de un tambor giratorio a una presión de contacto de 10 N y para una carrera de 40 metros.

El valor medido es un volumen de pérdida de sustancia (en mm<sup>3</sup>) después de la abrasión; cuanto menor sea, mejor es la resistencia a la abrasión.

30 Las propiedades medidas se resumen en la tabla III.

Tabla III

Referencia	Control 1	Control 2	Control 3	Ejemplo 2
Módulo 10 (Mpa)	0,84	0,95	0,9	0,87
Módulo 100 (Mpa)	1,49	3,5	3,21	3,75
Módulo 200 (Mpa)	2,64	9,1	7,8	11,68
Módulo 300 (Mpa)	4,62	16,49	13,38	21,58
Resistencia a la rotura (MPa)	20	29	28,2	21,5
Elongación hasta rotura (%)	685	465	551	302
IR = 200/100	1,77	2,60	2,43	3,11
IR = 300/100	3,10	4,71	4,17	5,75
Dureza Shore A-15 s (pts)	54	66	66	65
Pérdida por abrasión 10N (mm <sup>3</sup> )	229	51	77	52

5) Propiedades dinámicas de los vulcanizados:

35 Las propiedades mecánicas se midieron en un viscosímetro (Metravib VA3000), según la norma ASTM D5992.

Los valores del factor de pérdida ( $\tan \delta$ ) y del módulo complejo en compresión dinámica ( $E^*$ ) se registran en

## ES 2 520 890 T3

muestras vulcanizadas (especímen cilíndrico de 95 mm<sup>2</sup> de sección y 14 mm de altura). La muestra se somete inicialmente a una pre-deformación del 10 % y a continuación a una deformación sinusoidal por compresión alterna del 2 % aproximadamente. Las mediciones se realizan a 60 °C y a una frecuencia de 10 Hz.

- 5 Los resultados, presentados en la tabla IV, son el módulo complejo en compresión ( $E^*$  - 60 °C - 10 Hz) y el factor de pérdida ( $\tan \delta$  - 60 °C - 10 Hz).

- 10 Los valores del factor de pérdida ( $\tan \delta$ ) y de amplitud del módulo elástico en cizallamiento dinámico ( $\Delta G'$ ) se registran en muestras vulcanizadas (especímenes paralelepípedos de 8 mm<sup>2</sup> de sección y 7 mm de altura). La muestra se somete a una deformación sinusoidal con doble cizallamiento alterno a una temperatura de 40 °C y a una frecuencia de 10 Hz. Los procesos de análisis en amplitud de las deformaciones se llevan a cabo según un ciclo de ida y vuelta, que va del 0,1 % al 50 % y vuelve del 50 % al 0,1 %.

- 15 Los resultados presentados en la tabla IV proceden del análisis en amplitud de las deformaciones a la vuelta y se refieren al valor máximo del factor de pérdida ( $\tan \delta$  máx. retorno - 40 °C - 10 Hz) así como la amplitud del módulo elástico ( $\Delta G'$ - 40 °C - 10 Hz) entre los valores del 0,1 % y el 50 % de deformación (efecto Payne).

Tabla IV

Referencia	Control 1	Control 2	Control 3	Ejemplo 2
$E^*$ - 60 °C - 10 Hz (MPa)	9,4	9,65	8,60	7,71
Tang $\delta$ - 60 °C - 10 Hz	0,145	0,138	0,087	0,063
Tang $\delta$ máx. retorno - 40 °C - 10 Hz	0,176	0,187	0,134	0,092
$\Delta G'$ - 40 °C - 10 Hz (MPa)	3,15	3,19	1,71	0,98

- 20 El examen de las diferentes tablas II a IV muestra que la composición según la invención (ejemplo 2) permite mejorar notablemente el compromiso reforzante de grandes deformaciones/propiedades de histéresis en comparación con lo que se obtiene con las composiciones de control (controles 1 a 3). Cabe señalar en particular que la composición de la invención, en comparación con la composición control 2 reforzada de negro, revela una mejora significativa e inesperada en el índice de refuerzo ( $IR = M300/M100$  (multiplicado por 1,22)).

REIVINDICACIONES

1. Uso

5 → de una cantidad eficaz de un sistema de acoplamiento (A) (carga inorgánica-elastómero) que comprende un organosilano funcionalizado que porta al menos dos funciones marcadas por "X" o "Y", que por una parte se puede injertar sobre el elastómero por medio de la función "X", y por otra sobre la carga inorgánica por medio de la función "Y";

10 → como agente de acoplamiento de carga inorgánica-elastómero en composiciones de caucho que comprenden:

- (B) al menos un elastómero de caucho de tipo natural o sintético;

- (C) una carga inorgánica como carga de refuerzo;

15 • (D) todos o parte de los demás constituyentes o aditivos seleccionados entre: uno (o más) agentes de vulcanización (D1), opcionalmente uno (o más) acelerantes de vulcanización (D2), opcionalmente uno (o más) activantes de vulcanización (D3), opcionalmente una (o más) cargas de refuerzo no blancas (D4), opcionalmente una (o más) cargas inorgánicas poco o nada reforzantes (D5), opcionalmente uno (o más) agentes protectores (D6),  
 20 opcionalmente uno (o más) plastificantes (D7), y mezclas de estas especies;

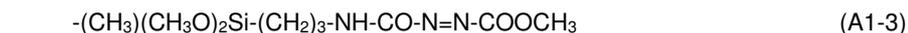
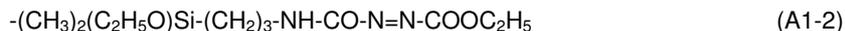
→ estando caracterizado dicho uso porque:

25 + el sistema acoplante (A) consiste en una combinación particular que se basa en la combinación de los ingredientes (A1) y (A2) siguientes:

- (A1) que es al menos un agente de acoplamiento seleccionado entre los productos con la fórmula:

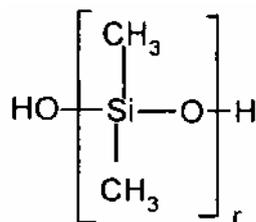


- mezclas de especies (A1-1) con las especies siguientes (A1-1') y (A1-1'')



- (A2) que es al menos un agente de recubrimiento de la carga de refuerzo que consiste en un compuesto que comprende en su estructura sólo la función "Y", que se puede unir física y/o químicamente a la carga inorgánica y es capaz de facilitar el uso, al mejorar la dispersión de la carga en la matriz de caucho y reducir la viscosidad de las composiciones, de las composiciones en crudo, dicho compuesto que es un poliorganosiloxano de fórmula:

55



con r que tiene un valor que oscila entre 3 y 10;

+ dicho sistema de acoplamiento (A) que se incorpora a las composiciones de caucho basadas en elastómeros de isopreno.

5 2. Composiciones elastoméricas, caracterizadas porque comprenden:

(B) al menos un elastómero de isopreno,

(C) una carga inorgánica de refuerzo, y

10 (A) una cantidad adecuada del sistema de acoplamiento que consiste en la asociación particular que se basa en la combinación de los ingredientes (A1) y (A2) definidos en la reivindicación 1.

15 3. Composiciones según la reivindicación 2, caracterizadas porque comprenden (con las partes proporcionadas en peso):

• por 100 partes de elastómero(s) de isopreno,

20 • de 10 a 200 partes de carga inorgánica (C),

• una cantidad de combinaciones (A1) + (A2) que aporta en cada composición:

- de 0,5 a 15 partes de ingrediente (A1), y

25 - de 0,5 a 10 partes de ingrediente (A2).

4. Composiciones según la reivindicación 3, caracterizadas porque comprenden (con las partes proporcionadas en peso):

30 • por 100 partes de elastómero(s) de isopreno,

• de 30 a 150 partes de carga inorgánica (C),

35 • una cantidad de combinaciones (A1) + (A2) que aporta en cada composición:

- de 1 a 10 partes de ingrediente (A1), y

- de 0,8 a 8 partes de ingrediente (A2).

40 5. Composiciones según una de las reivindicaciones 2 a 4, caracterizadas porque el (o los) elastómero(s) de isopreno se selecciona(n) entre:

(1) los poliisoprenos de síntesis obtenidos por homopolimerización de isopreno o 2-metil-1,3-butadieno;

45 (2) los poliisoprenos de síntesis obtenidos por copolimerización de isopreno con uno o varios monómeros etilénicamente insaturados seleccionados entre:

- (2.1) monómeros de dienos conjugados, distintos del isopreno, que contienen entre 4 y 22 átomos de carbono;

50 - (2.2) monómeros vinil aromáticos que contienen entre 8 y 20 átomos de carbono;

- (2.3) monómeros de nitrilos vinílicos que contienen entre 3 y 12 átomos de carbono;

55 - (2.4) monómeros de ésteres acrílicos derivados del ácido acrílico o del ácido metacrílico con alcoholes que contienen entre 1 y 12 átomos de carbono;

60 - (2.5) una mezcla de algunos de los monómeros (2.1) a (2.4) anteriormente mencionados; los copolímeros de poliisopreno que contienen entre el 99 % y el 20 % en peso de unidades de isopreno y entre el 1 % y el 80 % en peso de unidades de dieno, vinilos aromáticos, nitrilos vinílicos y/o ésteres acrílicos, y constituidos, por ejemplo, por poli(isopreno-butadieno), poli(isopreno-estireno) y poli(isopreno-butadieno-estireno);

(3) caucho natural;

65 (4) los copolímeros obtenidos mediante copolimerización de isobuteno e isopreno (caucho de butilo), así como sus versiones halogenadas, en particular las versiones cloradas o bromadas de estos copolímeros;

(5) una mezcla de los elastómeros (1) a (4) anteriormente mencionados;

5 (6) una mezcla que contiene una cantidad mayoritaria que oscila entre el 51 % y el 99,5 % en peso del elastómero (1) o (3) anteriormente mencionado y una cantidad minoritaria que oscila entre el 49 % y el 0,5 % en peso de uno o más elastómeros de dieno distintos de los elastómeros de isopreno.

10 6. Composiciones según la reivindicación 5, caracterizadas porque se utiliza uno o más elastómeros de isopreno seleccionados entre: (1) homopolímeros de poliisoprenos sintéticos; (2) copolímeros de poliisoprenos sintéticos constituidos por poli(isopreno-butadieno), poli(isopreno-estireno) y poli(isopreno-butadieno-estireno); (3) caucho natural; (4) caucho de butilo; (5) una mezcla de los elastómeros (1) a (4) anteriormente mencionados; (6) una mezcla que contiene una cantidad mayoritaria del elastómero (1) o (3) anteriormente mencionado y una cantidad minoritaria de un elastómero de dieno distinto de los elastómeros de isopreno constituidos por polibutadieno, policloropreno, poli(butadieno-estireno), poli(butadieno-acrilonitrilo) y un terpolímero de (etileno-propileno-monómero de dieno no conjugado).

15 7. Composiciones según una de las reivindicaciones 2 a 6, caracterizadas porque la carga inorgánica de refuerzo consiste en sílice, sola o en mezcla con alúmina.

20 8. Composiciones según la reivindicación 7, caracterizadas porque:

• la sílice es una sílice precipitada, por ejemplo, que tiene una superficie específica de BET inferior o igual a 450 m<sup>2</sup>/g,

25 • la alúmina es alúmina muy dispersable, por ejemplo, que tiene una superficie específica de BET de entre 30 y 400 m<sup>2</sup>/g y un alto contenido de funciones Al-OH superficiales reactivas.

9. Composiciones según una de las reivindicaciones 2 a 8, caracterizadas porque también contienen todos o algunos otros aditivos o constituyentes auxiliares que comprenden:

30 • tratándose del sistema de vulcanización:

- (D1): obligatoriamente, agentes de vulcanización seleccionados entre azufre o compuestos donadores de azufre

35 - (D2): opcionalmente, acelerantes de vulcanización;

- (D3): opcionalmente, activadores de vulcanización;

• tratándose de los otros aditivos:

40 - (D4): opcionalmente, una carga de refuerzo convencional que consiste en negro de humo;

- (D5): opcionalmente, una carga blanca convencional poco o nada reforzante;

45 - (D6): opcionalmente, agentes protectores;

- (D7): opcionalmente, agentes plastificantes.

50 10. Proceso de preparación de composiciones elastoméricas de isopreno según una de las reivindicaciones 2 a 9, caracterizado porque consiste en la implementación de las dos fases siguientes 1 y 2:

• fase 1: se introducen todos los ingredientes necesarios, con excepción en general del agente(s) de vulcanización, y se mezclan en un mezclador interno, en una o más etapas, trabajando a una temperatura de entre 40 y 200 °C;

55 • fase 2: a continuación la mezcla obtenida de esta manera se recoge en un mezclador externo y el agente(s) de vulcanización y opcionalmente uno o más de los otros ingredientes, trabajando a una temperatura más baja, inferior a 120 °C.

11. Proceso según la reivindicación 10, caracterizado porque:

60 • el agente de recubrimiento (A2) se introduce en su totalidad en el transcurso de la fase 1 al mismo tiempo que la carga inorgánica;

• mientras que el agente de acoplamiento (A1):

65 - se introduce en su totalidad en el transcurso de la fase 1,

## ES 2 520 890 T3

- se introduce en su totalidad en el transcurso de la fase 2,

5 - se fracciona entre las dos fases 1 y 2, con la primera fracción incorporada en la fase 1 que corresponde a una proporción del 10 al 80 % en peso, y la segunda fracción incorporada en la fase 2 que corresponde a una proporción del 90 al 20 % en peso.

12. Artículos elastoméricos, caracterizados porque tienen una estructura que comprende una composición según una de las reivindicaciones 2 a 9.

10 13. Artículos según la reivindicación 12, caracterizados porque consisten en soportes para motor, suelas de zapatos, rodillos para teleféricos, juntas para electrodomésticos y revestimientos para cables.