

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 571 382**

51 Int. Cl.:

C08K 5/5435 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.12.2012 E 12195897 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.03.2016 EP 2612882**

54 Título: **Mezclas de cauchos**

30 Prioridad:

06.01.2012 DE 102012200166

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

25.05.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**BLUME, ANKE, DR. y
KARASEWITSCH, EUGENIE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 571 382 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

Mezclas de cauchos

5 El invento se refiere a unas mezclas de cauchos, a su producción y su utilización.

A partir de la referencia "High-performance HT-ACMs for automotive molded and extruded applications" (HT-ACMs de alto rendimiento para aplicaciones en piezas moldeadas o extrudidas en automóviles), Rubber World Oct. 2007, páginas 46-54 se conocen unas mezclas de cauchos vulcanizables, que están constituidas sobre la base de unos elastómeros de poliacrilatos.

10 A partir del documento de solicitud de patente japonesa JP 2008239713 A se conocen unas mezclas de cauchos que contienen un caucho de poliacrilato, unos materiales de carga silicáticos y un silano que contiene grupos epoxídicos.

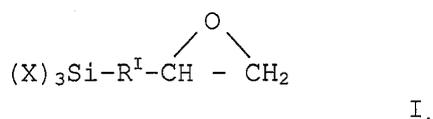
15 Además, a partir del documento de solicitud de patente europea EP 1550694 A1 y del documento de solicitud de patente internacional WO 2011/162004 se conocen unas mezclas de cauchos de poliacrilatos con unos agentes de acoplamiento. En los ejemplos se describen, entre otros, unos glicidoxi-propil-metoxi-silanos.

20 Una desventaja de las conocidas mezclas de cauchos que contienen un elastómero de poliacrilato, son las malas propiedades dinámicas.

La misión del invento es poner a disposición unas mezclas de cauchos, que contienen un elastómero de poliacrilato, y que tienen unas mejoradas propiedades dinámicas.

25 Son objeto del invento unas mezclas de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, que están caracterizadas por que ellas contienen

- (A) por lo menos un caucho de poliacrilato,
 (B) por lo menos un material de carga silicático u oxídico o un negro de carbono y
 30 (C) por lo menos un epoxisilano de la fórmula I

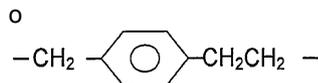


siendo

X -OCH₂CH₃,

35 R^I un grupo hidrocarbilo de C₁-C₃₀ de valencia dos, ramificado o sin ramificar, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático / aromático mixto, que eventualmente está sustituido, o es un grupo alquil-éter de valencia dos.

R^I puede significar -CH₂-, -CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH(CH₃)-, -CH₂CH(CH₃)-, -CH(CH₃)CH₂-,
 40 -C(CH₃)₂-, -CH(C₂H₅)-, -CH₂CH₂CH(CH₃)-, -CH₂(CH₃)CH₂CH₂-, -CH₂CH(CH₃)CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂CH₂-, -CH₂-O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂CH₂-,
 45 -CH₂CH₂-O-CH₂-, -CH₂CH₂CH₂-O-CH₂-, -CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-, -CH₂CH₂-O-CH₂CH₂CH₂-,
 -CH₂CH₂CH₂-O-CH₂CH₂-



Los epoxisilanos de la fórmula general I pueden ser:

- 50 (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃-O-CH₂-CH(O)CH₂,
 (C₂H₅O)₃Si-CH₂-O-(CH₂)₃-CH(O)CH₂,
 (C₂H₅O)₃Si-(CH₂)₂-O-(CH₂)₂-CH(O)CH₂,
 (C₂H₅O)₃Si-CH₂-O-CH₂-CH(O)CH₂.

55 En las mezclas de cauchos conformes al invento se pueden emplear unos epoxisilanos de la fórmula general I o también unas mezclas de epoxisilanos de la fórmula general I.

En las mezclas de cauchos conformes al invento se pueden emplear unos siloxanos hidrolizados, unos siloxanos oligómeros o polímeros y unos condensados de los compuestos de la fórmula general I.

60

5 Los epoxisilanos de la fórmula I pueden ser añadidos al proceso de mezclado tanto en una forma pura como también extendidos sobre un soporte orgánico o inorgánico inerte, así como después de haber reaccionado previamente con un soporte orgánico o inorgánico. Unos materiales de soporte preferidos pueden ser unos ácidos silícicos precipitados o pirógenos, unas ceras, unos materiales termoplásticos, unos silicatos naturales o sintéticos, unos óxidos naturales o sintéticos, por ejemplo el óxido de aluminio, o unos negros de carbono. Por lo demás, los epoxisilanos de la fórmula I pueden ser añadidos al proceso de mezclado después de haber reaccionado previamente con el material de carga que se ha de emplear.

10 Unas ceras preferidas pueden ser unas ceras que tienen unos puntos de fusión, unos intervalos de fusión o intervalos de reblandecimiento que están comprendidos entre 50° y 200°C, de manera preferida entre 70° y 180°C, de manera especialmente preferida entre 90° y 150°C, de manera muy especialmente preferida entre 100° y 120°C. Las ceras utilizadas pueden ser unas ceras olefínicas.

15 Las ceras utilizadas pueden contener unas cadenas de hidrocarburos insaturados o saturados. Las ceras utilizadas pueden contener unos polímeros u oligómeros, de manera preferida unos SBR en emulsión o/y unos SBR en solución.

Las ceras utilizadas pueden contener alcanos de cadenas largas o/y ácidos carboxílicos de cadenas largas. Las ceras utilizadas pueden contener un copolímero de etileno y acetato de vinilo y/o unos poli(alcoholes vinílicos).

20 Los epoxisilanos de la fórmula I se pueden añadir al proceso de mezclado después de haber sido mezclados físicamente con una sustancia orgánica, o con una mezcla de sustancias orgánicas.

La sustancia orgánica o la mezcla de sustancias orgánicas puede contener unos polímeros u oligómeros.

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

25 Los polímeros u oligómeros pueden ser unos elastómeros saturados o insaturados, de manera preferida unos SBR en emulsión o/y unos SBR en solución.

30 El punto de fusión, el intervalo de fusión o el intervalo de reblandecimiento de la mezcla a base de unos epoxisilanos de la fórmula I y de una sustancia orgánica o de una mezcla de sustancias orgánicas, puede estar comprendido entre 50 y 200°C, de manera preferida entre 70 y 180°C, de manera especialmente preferida entre 70 y 150°C, de manera muy especialmente preferida entre 70 y 130°C, de manera extraordinariamente preferida entre 90 y 110°C.

Como materiales de carga silicáticos u oxídicos, para las mezclas de cauchos conformes al invento se pueden emplear:

35 - Ácidos silícicos amorfos, producidos, por ejemplo, por precipitación de soluciones de silicatos (ácidos silícicos precipitados) o por hidrólisis ígnea (a la llama) de halogenuros de silicio (ácidos silícicos pirógenos). Los ácidos silícicos amorfos pueden tener una superficie específica de 5 a 1.000 m²/g, de manera preferida de 20 a 400 m²/g (= superficie específica según BET) y un tamaño de las partículas primarias de 10 a 400 nm. Los ácidos silícicos pueden presentarse eventualmente también como óxidos mixtos con otros óxidos de metales, tales como los óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio.

40 - Unos silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio, o unos silicatos de metales alcalino-térreos, tales como silicato de magnesio o silicato de calcio. Los silicatos sintéticos pueden tener una superficie específica según BET de 20 a 400 m²/g y un diámetro de las partículas primarias de 10 a 400 nm.

45 - Unos óxidos e hidróxidos de aluminio sintéticos o naturales.

- Unos silicatos naturales, tales como caolín y otros ácidos silícicos que se presentan en la naturaleza.

50 - Unas fibras de vidrio y unos productos de fibras de vidrio (esterillas, cordones) o unas microesferas de vidrio.

55 De manera preferida, se pueden emplear unos ácidos silícicos precipitados, que se han producido mediante precipitación de unas soluciones de silicatos, con unas superficies específicas según BET de 20 a 400 m²/g. Los ácidos silícicos amorfos se pueden emplear en unas cantidades de 5 a 150 partes en peso, en cada caso referidas a 100 partes de caucho (phr).

60 Como un negro de carbono se pueden emplear por ejemplo un negro de carbono de llama, de horno, un negro de carbono de gas o un negro de carbono térmico. Los negros de carbono pueden tener una superficie específica según BET de 20 a 200 m²/g, de manera preferida de 30 a 100 m²/g. Los negros de carbono pueden contener eventualmente también unos heteroátomos, tales como por ejemplo Si. Los negros de carbono se pueden emplear en unas cantidades de 5 a 150 partes en peso, en cada caso referidas a 100 partes de caucho (phr).

65 Los mencionados materiales de carga se pueden emplear a solas o en mezcla.

En una forma de realización especialmente preferida, las mezclas de cauchos pueden contener de 10 a 150 partes en peso de unos materiales de carga silicáticos u oxídicos, eventualmente en común con 0 hasta 100 partes en peso de un negro de carbono, así como de 1 a 20 partes en peso de unos epoxisilanos de la fórmula I, en cada caso referidas a 100 partes en peso de caucho.

5 En otra forma de realización especialmente preferida, las mezclas de cauchos pueden contener de 10 a 150 partes en peso de un negro de carbono, eventualmente en común con 0 a 100 partes en peso de un material de carga oxídico, así como de 1 a 20 partes en peso de unos epoxisilanos de la fórmula I, en cada caso referidas a 100 partes en peso de caucho.

10 El caucho de poliacrilato en las mezclas de cauchos conformes al invento es un caucho de poliacrilato (ACM). El ACM tiene una alta estabilidad frente al oxígeno, al ozono y a las altas temperaturas, y una buena estabilidad frente al hinchamiento en aceites minerales, pero tiene una alta absorción de agua y una mala estabilidad frente a la hidrólisis.

15 Adicionalmente, las mezclas de cauchos conformes al invento pueden contener un caucho natural o unos cauchos sintéticos. Unos cauchos sintéticos preferidos se describen, por ejemplo, en la cita bibliográfica de W. Hofmann, Kautschuktechnologie (Tecnología del caucho), editorial Genter, Stuttgart 1980. Ellos abarcan entre otros, los de

- 20 - un polibutadieno (BR)
- un poliisopreno (IR),
- unos copolímeros de estireno y butadieno (SBR), por ejemplo un SBR en emulsión (E-SBR) o un SBR en solución (L-SBR). Los copolímeros de estireno y butadieno pueden tener un contenido de estireno de 1 a 60 % en peso, de manera preferida de 2 a 50 % en peso, de manera especialmente preferida de 10 a 40 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 15 a 35 % en peso;
- 25 - un cloropreno (CR);
- 30 - unos copolímeros de isobutileno e isopreno (IIR);
- unos copolímeros de butadieno y acrilonitrilo que tienen unos contenidos de acrilonitrilo de 5 a 60, de manera preferida de 10 a 50 % en peso (NBR), de manera especialmente preferida de 10 a 45 % en peso (NBR), de manera muy especialmente preferida de 19 a 45 % en peso (NBR);
- 35 - un caucho NBR parcialmente hidrogenado o totalmente hidrogenado (HNBR);
- unos copolímeros de etileno, propileno y un dieno (EPDM);
- 40 - los cauchos más arriba mencionados, que poseen adicionalmente unos grupos funcionales, tales como por ejemplo unos grupos carboxi, silanol o epoxi, por ejemplo, un NR epoxidado, un NBR funcionalizado con carboxi o un SBR funcionalizado con silanol (-SiOH) o respectivamente con sililalcoxi (-Si-OR);

45 así como unas mezclas de estos cauchos.

Las mezclas de cauchos conformes al invento pueden contener otras sustancias coadyuvantes para cauchos, tales como unos agentes aceleradores de la reacción, unos agentes protectores contra el envejecimiento, unos agentes estabilizadores frente al calor, unos agentes protectores frente a la luz, unos agentes protectores frente al ozono, unos agentes coadyuvantes de la elaboración, unos agentes plastificantes, unos agentes conferidores de pegajosidad, unos agentes de expansión, unos materiales colorantes, unos pigmentos, unas ceras, unos agentes extendedores, unos ácidos orgánicos, unos agentes retardadores, unos óxidos metálicos así como unos agentes activadores, tales como la trietanolamina o el hexanotriol.

55 Otros agentes coadyuvantes para cauchos pueden ser: un poli(etilenglicol) o/y un poli(propilenglicol) o/y un poli(butilenglicol) con unos pesos moleculares situados entre 50 y 50.000 g/mol, de manera preferida entre 50 y 20.000 g/mol, de manera especialmente preferida entre 200 y 10.000 g/mol, de manera muy especialmente preferida entre 400 y 6.000 g/mol, de manera extraordinariamente preferida entre 500 y 3.000 g/mol,

60 un poli(etilenglicol) terminado con hidrocarbilo $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-H}$ o respectivamente $\text{Alk}^1\text{-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-Alk}^1$,

un poli(propilenglicol) terminado con hidrocarbilo $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_{y1}\text{-H}$ o respectivamente $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-O)}_{y1}\text{-Alk}^1$,

65 un poli(butilenglicol) terminado con hidrocarbilo $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-H}$ o respectivamente

$\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-H}$, $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-Alk}^1$ o $\text{Alk}^1\text{-O-(CH}_2\text{-CH(CH}_3\text{)-CH}_2\text{-O)}_{y1}\text{-Alk}^1$,

con y^1 en promedio de 2-25, de manera preferida con y^1 en promedio de 2-15, de manera especialmente preferida con y^1 en promedio de 3-8 y 10-14, de manera muy especialmente preferida con y^1 en promedio de 3-6 y 10-13, y con Alk^1 igual a un hidrocarburo ramificado o sin ramificar, sin sustituir o sustituido, saturado o insaturado, con 1 hasta 35, de manera preferida con 4 hasta 25, de manera especialmente preferida con 6 hasta 20, de manera muy especialmente preferida con 10 hasta 20, de manera extraordinariamente preferida con 11 hasta 14 átomos de carbono,

el neopentil-glicol $\text{HO-CH}_2\text{-C(Me)}_2\text{-CH}_2\text{-OH}$, el pentaeritritol $\text{C(CH}_2\text{-OH)}_4$ o el trimetilolpropano $\text{CH}_3\text{-CH}_2\text{-C(CH}_2\text{-OH)}_3$ eterificado con un poli(etilenglicol), un poli(propilenglicol), un poli(butilenglicol) o con unas mezclas de éstos, teniendo los números de unidades repetidas de etilenglicol, propilenglicol o/y butilenglicol en los polialcoholes eterificados unos valores entre 2 y 100, de manera preferida entre 2 y 50, de manera especialmente preferida entre 3 y 30, de manera muy especialmente preferida entre 3 y 15.

Para el cálculo del valor medio de y^1 se puede poner en relación la cantidad analíticamente determinable de las unidades de poli(alquilenglicol) con la cantidad analíticamente determinable de $-\text{Alk}^1$ [= cantidad de unidades de poli(alquilenglicol)/(cantidad de $-\text{Alk}^1$)]. Para la determinación de las cantidades se pueden emplear, por ejemplo, las espectroscopias de resonancia magnética nuclear de ^1H y ^{13}C .

La mezcla de cauchos conforme al invento puede contener otros silanos.

Como otros silanos se pueden añadir a las mezclas de cauchos conformes al invento unos mercapto-organil-silanos que contienen grupos etoxisililo,

o/y unos tiocianato-organil-silanos que contienen grupos etoxisililo o/y unos mercapto-organil-silanos bloqueados, que contienen grupos etoxisililo, o/y unos alcoxisilanos polisulfídicos que contienen grupos etoxisililo.

Como otros silanos se pueden añadir a las mezclas de cauchos conformes al invento unos mercapto-organil-silanos que contienen grupos trietoxisililo,

o/y unos tiocianato-organil-silanos que contienen grupos trietoxisililo o/y unos mercapto-organil-silanos bloqueados, que contienen grupos trietoxisililo, o/y unos alcoxisilanos polisulfídicos que contienen grupos trietoxisililo.

Como otros silanos, a las mezclas de cauchos conformes al invento se les pueden añadir unos mercapto-organil-(alcoxisilanos) con grupos $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-O-}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-O-}$ o $\text{C}_{18}\text{-H}_{37}\text{-O-}$ junto al silicio.

Como otros silanos, a las mezclas de cauchos conformes al invento se les pueden añadir unos mercapto-organil-(alcoxisilanos) bloqueados con grupos $\text{C}_8\text{H}_{17}\text{-O-}$, $\text{C}_{10}\text{H}_{21}\text{-O-}$, $\text{C}_{12}\text{H}_{25}\text{-O-}$, $\text{C}_{14}\text{H}_{29}\text{-O-}$, $\text{C}_{16}\text{H}_{33}\text{-O-}$ o $\text{C}_{18}\text{-H}_{37}\text{-O-}$ junto al silicio.

Como otros silanos, a las mezclas de cauchos conformes al invento se les pueden añadir unos mercapto-organil-(alcoxisilanos) bloqueados con unos alcoholes difuncionales (dioles) junto al silicio (p.ej. NXT LowV o NXT Ultra-LowV de la entidad General Electric).

Como otros silanos, a las mezclas de cauchos conformes al invento se les pueden añadir unos alcoxisilanos polisulfídicos de las fórmulas

$\text{EtO-Si(Me)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(Me)}_2\text{(OEt)}$,
 $\text{EtO-Si(Me)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_3\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(Me)}_2\text{(OEt)}$ o
 $\text{EtO-Si(Me)}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-S}_4\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-CH}_2\text{-Si(Me)}_2\text{(OEt)}$.

Como otros silanos, a las mezclas de cauchos conformes al invento se les pueden añadir el 3-mercapto-propil(trietoxisilano) (por ejemplo el Si263 de la entidad Evonik Industries AG), el 3-tiocianato-propil(trietoxisilano) (por ejemplo el Si 264 der Firma Evonik Industries AG), un polisulfuro de bis(trietoxisilil-propilo) (por ejemplo el Si 69 de la entidad Evonik Industries AG), el disulfuro de bis(trietoxisilil-propilo) (por ejemplo el Si 266 der Firma Evonik Industries AG).

Como otros silanos, a las mezclas de cauchos conformes al invento se les pueden añadir unos mercapto-organil-silanos que contienen un alquil-poliéter-alcohol (por ejemplo el Si 363 de la entidad Evonik Industries AG),

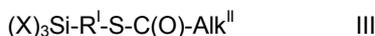
o/y unos tiocianato-organil-silanos, que contienen un alquil-poliéter-alcohol, o/y unos mercapto-organil-silanos bloqueados, que contienen un alquil-poliéter-alcohol, o/y unos silanos polisulfídicos, que contienen un alquil-poliéter-alcohol.

Los mercapto-organil-silanos, que contienen un alquil-poliéter-alcohol, pueden ser unos compuestos de la fórmula general II



siendo por lo menos un X un grupo de alquil-poliéter.

- 5 Los mercapto-organil-silanos bloqueados, que contienen un alquil-poliéter-alcohol pueden ser unos compuestos de la fórmula general III



- 10 siendo por lo menos un X un grupo de alquil-poliéter y siendo Alk^{II} un grupo hidrocarbilo de una valencia, ramificado o sin ramificar, saturado o insaturado, sustituido o sin sustituir, alifático, aromático o alifático / aromático mixto, de manera preferida un grupo hidrocarbilo de C₁-C₂₅, de manera especialmente preferida un grupo hidrocarbilo de C₂-C₂₂, de manera muy especialmente preferida un grupo hidrocarbilo de C₇-C₁₇, de manera extraordinariamente preferida un grupo hidrocarbilo de C₁₁-C₁₆.

- 15 Los agentes coadyuvantes para cauchos se pueden emplear en unas cantidades conocidas, que se orientan, entre otras cosas, a la finalidad de utilización. Unas proporciones usuales según sea el agente coadyuvante de la elaboración que se emplee pueden ser unas proporciones de 0,001 a 50 % en peso, de manera preferida de 0,001 a 30 % en peso, de manera especialmente preferida de 0,01 a 30 % en peso, de manera muy especialmente preferida de 0,1 a 30 % en peso, referidas al caucho (phr).

Las mezclas de cauchos conformes al invento pueden ser unas mezclas de cauchos vulcanizables con azufre.

- 25 Las mezclas de cauchos conformes al invento pueden ser unas mezclas de cauchos reticulables con peróxidos.

Como agentes reticuladores se pueden emplear azufre o unas sustancias donantes de azufre. El azufre se puede emplear en unas proporciones de 0,1 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 5 % en peso, referidas al caucho.

- 30 Las mezclas de cauchos conformes al invento pueden contener otros agentes aceleradores de la vulcanización.

Los agentes aceleradores de la vulcanización se pueden emplear en unas proporciones de 0,1 a 10 % en peso, de manera preferida de 0,1 a 5 % en peso, referidas al caucho empleado.

- 35 Las mezclas de cauchos conformes al invento pueden contener
 (D) un agente acelerador de sulfuro de tiuram y/o de carbamato y/o las correspondientes sales de zinc,
 (E) eventualmente un agente activador concomitante nitrogenado,
 (F) eventualmente otros agentes coadyuvantes para cauchos y
 (G) eventualmente otros agentes aceleradores.

Otro objeto del invento es un procedimiento para la producción de las mezclas de cauchos conformes al invento, que está caracterizado por que se mezclan por lo menos un caucho de poliacrilato, por lo menos un material de carga silicático u oxídico o un negro de carbono, y por lo menos un epoxisilano de la fórmula I.

- 45 El epoxisilano puede ser un epoxisilano de la fórmula general I.

El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo a unas temperaturas > 25°C.

- 50 El procedimiento conforme al invento se puede llevar a cabo en el intervalo de temperaturas comprendidas entre 80°C y 200°C, de manera preferida entre 100°C y 180°C, de manera especialmente preferida entre 110°C y 160°C.

El procedimiento se puede llevar a cabo de manera continua o discontinua.

- 55 La adición del epoxisilano de la fórmula general I, así como la adición de los materiales de carga se puede efectuar a unas temperaturas de las masas de 100 a 200 °C. Ella se puede efectuar, no obstante, también a unas temperaturas más bajas de 40 a 100 °C, por ejemplo, en común con otros agentes coadyuvantes para cauchos.

- 60 La mezcladura de los cauchos con el material de carga, eventualmente con unos agentes coadyuvantes para cauchos y el epoxisilano de la fórmula general I, se puede llevar a cabo en unos usuales equipos mezcladores, tales como unos rodillos, unos mezcladores internos y unas extrusoras mezcladoras. Usualmente, tales mezclas de cauchos se pueden preparar en unos mezcladores internos, introduciéndose en la mezcla primeramente, en una o varias etapas de mezcladura termomecánicas consecutivas, los cauchos, el material de carga, el epoxisilano de la fórmula general I y los agentes coadyuvantes para cauchos a 100 hasta 170 °C. En este caso, el orden de sucesión de las adiciones y el momento de la adición de los componentes individuales pueden repercutir decisivamente sobre las propiedades obtenidas de la mezcla.

Usualmente, la mezcla de cauchos así obtenida se puede mezclar con los agentes químicos de reticulación en un mezclador interno o sobre un rodillo o cilindro a 40 hasta 110 °C, y se puede elaborar para dar la denominada mezcla en bruto para las siguientes etapas de proceso, tales como, por ejemplo, la conformación y la vulcanización.

5 La vulcanización de las mezclas de cauchos conformes al invento se puede efectuar a unas temperaturas de 80 a 200 °C, de manera preferida de 130 a 180 °C, eventualmente bajo una presión de 10 a 200 bares.

10 Las mezclas de cauchos conformes al invento se pueden utilizar para la producción de cuerpos moldeados, por ejemplo para la producción de resortes neumáticos, cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, envolturas para cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos y cilindros, cubiertas de neumáticos, suelas de calzados, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación y aislamiento.

15 Otro objeto del invento son unos cuerpos moldeados, que son obtenibles mediante vulcanización a partir de la mezcla de cauchos conforme al invento.

Una ventaja de las mezclas de cauchos conformes al invento la constituyen las propiedades dinámicas.

Ejemplos:

20 Se utilizan los siguientes compuestos en las mezclas de cauchos:

El 3-glicidiloxi-propil-trimetoxi-silano es obtenible bajo el nombre DYNASILAN GLYMO de la entidad EVONIK Industries.

25 El 3-glicidiloxi-propil-trietoxi-silano es obtenible bajo el nombre DYNASILAN GLYEO de la entidad EVONIK Industries.

El amino-propil-trietoxi-silano es obtenible bajo el nombre DYNASILAN AMEO de la entidad EVONIK Industries.

30 El negro de carbono ASTM N 339 es obtenible bajo el nombre Corax N 339 de la entidad Orion Engineered Carbons.

El negro de carbono ASTM N 660 es obtenible bajo el nombre Corax N 660 de la entidad Orion Engineered Carbons.

35 El negro de carbono ASTM N 550 es obtenible bajo el nombre Corax N 550 de la entidad Orion Engineered Carbons.

Ejemplo 1: Mezclas de cauchos

40 La receta de base utilizada para las mezclas de cauchos se indica en la siguiente Tabla 1. En este caso, la unidad phr significa partes en peso, referidas a 100 partes del caucho en bruto empleado.

El procedimiento general para la producción de las mezclas de cauchos y de sus materiales vulcanizados se describe en la obra: "Rubber Technology Handbook" (Manual de la tecnología de cauchos), de W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

Tabla 1: Receta

	Dosificación [phr]
1ª etapa	
Hytemp AR 71 (ACM)	100
Struktol WB 222	2
Rhenofit OCD-SG	2
Vulkanol 81	5
Ácido esteárico	2
Material de carga	variable
Silano	isomolar
2ª etapa	
Tanda de la etapa 1	
Rhenofit estearato de Na 80	3,5
Azufre	0,4

45 En el caso del polímero Hytemp AR 71 se trata de un caucho de poliacrilato con una viscosidad Mooney comprendida entre 42 y 54 de la entidad Zeons Chemicals.

El Ultrasil 360 es un ácido silícico de la entidad EVONIK Industries.

50 La Struktol WB 222 es una mezcla preparada (en inglés blend) anhidra a base de unos ésteres de ácidos grasos alifáticos de alto peso molecular y de unos productos de condensación de la entidad Struktol Company of America,

ES 2 571 382 T3

la Rhenofit OCD-SG es una difenilamina octilada de la entidad RheinChemie y la Vulkanol 81 es una mezcla de tioésteres y ésteres de ácidos carboxílicos de la entidad Lanxess. El Rhenofit estearato de Na 80 es un estearato de Na unido a un ácido silícico de la entidad RheinChemie.

5 Las mezclas de cauchos se preparan en un mezclador interno de manera correspondiente a la prescripción de mezclado en la Tabla 2.

Tabla 2
Etapa 1

Etapa 1		
Ajustes		
Equipo mezclador		Werner & Pfleiderer tipo E
Número de revoluciones		90 min ⁻¹
Presión del troquel		5,5 bares
Volumen en vacío		1,58 l
Grado de relleno		0,55
Temperatura de paso		90 °C
Proceso de mezclado		
0 hasta	1 min	mezclar el polímero, el ácido silícico y el silano
1 hasta	5 min	limpiar, mezclar el ácido esteárico, el Vulkanox, el Vulkanol y el Struktol
5 min		sacar, mezclar directamente sobre el rodillo
Temperatura de la Tanda		140-150 °C
Almacenamiento		-

Etapa 2

Etapa 2		
Ajustes		
Equipo mezclador		Rodillo (diámetro 150 mm, longitud 350)
Temperatura de paso		50 °C
Proceso de mezclado		
0 hasta	2 min	mezclar la tanda de la etapa 1, formar una lámina en bruto y enfriar
2 hasta	8 min	mezclar el Rhenofit y el azufre
		cortar 3* a la izquierda, 3* a la derecha y derrumbar 3* estrechamente y 3* ampliamente arrancar la lámina en bruto
Temperatura de la tanda		aprox. 70 °C

10

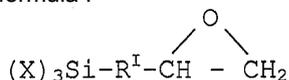
Tabla 4a

Material de carga/Silano	Mezcla de referencia 1'	Mezcla de referencia 1	Mezcla del invento 2	Mezcla de referencia 2	Mezcla del invento 3	Mezcla de referencia 3	Mezcla del invento 4	Mezcla de referencia 4	Mezcla de referencia 5
Material de carga	ULTRASIL	ULTRASIL	ULTRASIL	ULTRASIL	ULTRASIL	ULTRASIL	ULTRASIL	CORAX	CORAX
	360	360	360	360	360	360	360	N 339	N 660
Cantidad del material de carga phi=5050404030305050...									
SilanoGLYMOAMEOGLYEOAMEOGLYEO--									
Cantidad del silano phi3.203.003.802.403.041.802.28--									
M1 (1+4) r 100 °C	MU4086 41843773 56543								
M2 (1+4) r 100 °C	MU3885 417638733 56241								
1ª etapa									
2ª etapa									
Chamuscado Mooney Tiempo de chamuscado tmin42, 43, 822, 422, 123, 328, 526, 728, 233, 5 MCR: 165 °C, 0.5" M ₁ dNm1,32,71,43,81,12,60,92,81,5 M ₂ dNm8,814,011,012,48,69,95,312,28,1 Delta par de torsión dNm7,511,29,68,67,57,34,49,46,6 1,10 %mm6,30,85,70,65,80,75,64,24,9 1,20 %mm10,91,39,21,39,41,59,66,28,0 1,90 %mm47,09,841,224,442,723,846,141,940,8 1,80 % -1,20 %mm27,55,623,014,323,913,927,224,323,2									

REIVINDICACIONES

1. Mezclas de cauchos, caracterizadas por que ellas contienen

- 5 (A) por lo menos un caucho de poliacrilato ACM,
(B) por lo menos un material de carga silicático u oxidico o un negro de carbono y
(C) por lo menos un epoxisilano de la fórmula I



I,

siendo

- 10 X -OCH₂CH₃, R^I un grupo hidrocarbilo de C₁-C₃₀ de valencia dos, ramificado o sin ramificar, saturado o insaturado, alifático, aromático o alifático / aromático mixto, que eventualmente está sustituido, o un grupo alquil-éter de valencia dos.

- 15 2. Mezclas de cauchos de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizadas por que el epoxisilano de la fórmula I es (C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃-O-CH₂-CH(O)CH₂ o (C₂H₅O)₃Si-CH₂-O-(CH₂)₃-CH(O)CH₂.

3. Mezclas de cauchos de acuerdo con las reivindicaciones 1 y 2, caracterizadas por que el epoxisilano es una mezcla de unos epoxisilanos de la fórmula I.

- 20 4. Mezclas de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que el epoxisilano se extiende sobre un soporte orgánico o inorgánico inerte o reacciona previamente con un soporte orgánico o inorgánico.

5. Mezclas de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que ellas contienen un silano adicional.

- 25 6. Mezclas de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizadas por que ellas contienen
(D) un agente acelerador de sulfuro de tiuram y/o un agente acelerador de carbamato y/o las correspondientes sales de zinc,
30 (E) eventualmente un agente activador concomitante nitrogenado,
(F) eventualmente otros agentes coadyuvantes para cauchos y
(G) eventualmente otros agentes aceleradores.

- 35 7. Procedimiento para la producción de las mezclas de cauchos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizado por que se mezclan por lo menos un caucho de poliacrilato ACM, por lo menos un material de carga silicático u oxidico o un negro de carbono, y por lo menos un epoxisilano de la fórmula I.

8. Utilización de unas mezclas de cauchos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6 para la producción de cuerpos moldeados.

- 40 9. Utilización de unas mezclas de cauchos de acuerdo con las reivindicaciones 1 hasta 6 en resortes neumáticos, cubiertas de neumáticos, superficies de rodadura de cubiertas de neumáticos, envolturas para cables, mangueras, correas de transmisión, cintas transportadoras, revestimientos de rodillos y cilindros, cubiertas de neumáticos, suelas de calzados, anillos de estanqueidad y elementos de amortiguación y aislamiento.

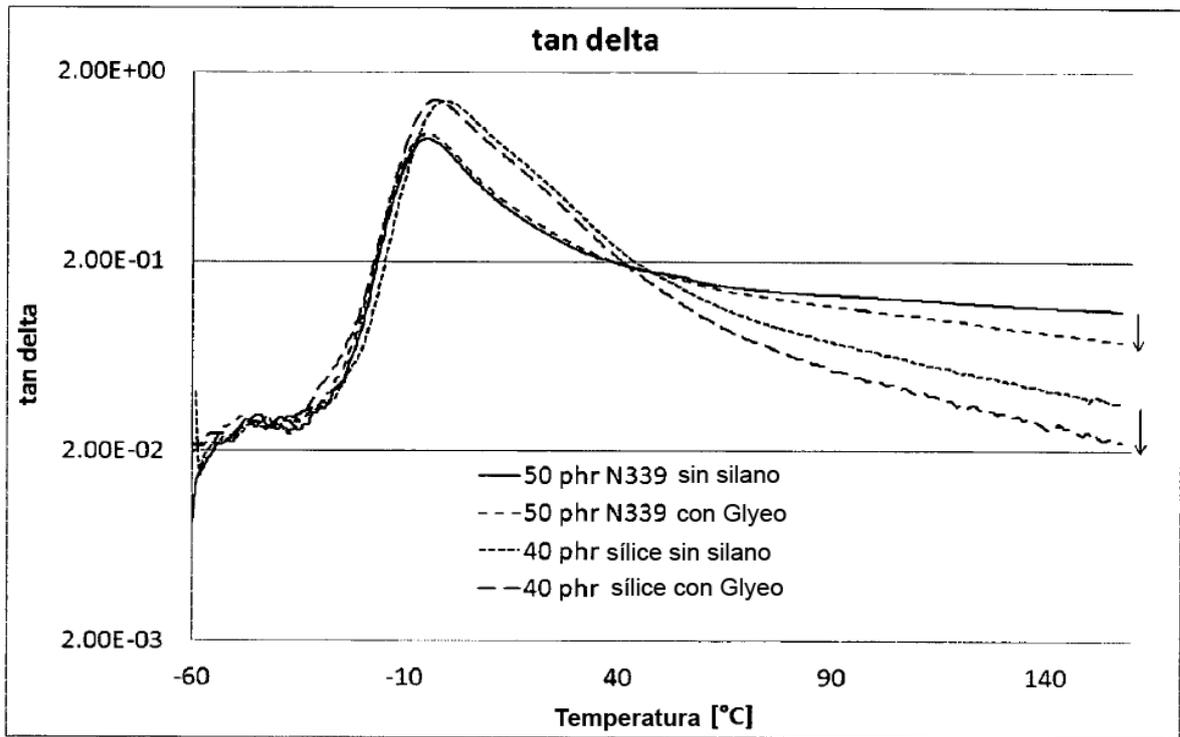


Figura 1