

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 641 903**

51 Int. Cl.:

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 5/057 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.01.2016 E 16151572 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.09.2017 EP 3045493**

54 Título: **Aditivo para formulaciones de caucho reforzado con sílice**

30 Prioridad:

15.01.2015 US 201562103809 P

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

14.11.2017

73 Titular/es:

**FLOW POLYMERS LLC (100.0%)
12819 Colt Road
Cleveland, OH 44108-1614, US**

72 Inventor/es:

**PUHALA, AARON S. y
ADEPETUN, ADEYEMI A.**

74 Agente/Representante:

SÁEZ MAESO, Ana

ES 2 641 903 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

Aditivo para formulaciones de caucho reforzado con sílice

5 Antecedentes de la Invención

10 El uso de sílice como agente de refuerzo en formulaciones de caucho ha crecido significativamente en importancia en los últimos años. De hecho, hoy en día la sílice se usa ampliamente en formulaciones de caucho como sustituto, o más típicamente como un reemplazo parcial, para el negro de carbón en artículos de caucho, tales como los neumáticos. Esto se debe a que el refuerzo de sílice ofrece numerosos beneficios sobre la formulación de compuestos convencionales con negro de carbón. Por ejemplo, la patente de los Estados Unidos 5,227,425 indica que los neumáticos fabricados con formulaciones de banda de rodadura que contienen sílice exhiben una serie de ventajas de rendimiento importantes con respecto a los neumáticos fabricados usando negro de carbón como material de carga. Más específicamente, se cree que la utilización de sílice en formulaciones de banda de rodadura (a) reduce la resistencia al rodamiento, (b) proporciona una mejor tracción sobre superficies húmedas y nieve, y (c) menor generación de ruido, cuando se compara con neumáticos convencionales cargados con negro de carbón.

20 A veces el caucho para neumáticos es suministrado por un fabricante de caucho a un fabricante de neumáticos en forma de una mezcla madre que contiene un elastómero, un diluyente de aceite y una carga. La carga tradicional ha sido negro de carbón en forma de partículas finas. Estas partículas tienen características de superficie hidrófobas y por lo tanto se dispersarán fácilmente dentro del elastómero hidrófobo. Por el contrario, la sílice tiene una superficie muy hidrófila y se ha encontrado una dificultad considerable en la dispersión de sílice en el elastómero hidrófobo.

25 Se han desarrollado varias técnicas para incorporar tales agentes de refuerzo y cargas en las composiciones poliméricas, que incluyen los procesos de mezclado en húmedo y en seco. La incorporación de sílice y negro de carbón como agentes de refuerzo y/o cargas en elastómeros de caucho es mucho más compleja de lo que inicialmente se podría imaginar. Un problema en la mezcla húmeda de sílice con látex de tales polímeros se deriva del hecho de que la sílice hidrófila tiene una tendencia a asociarse con la fase acuosa y no se mezcla uniformemente con el polímero hidrófobo.

30 Para superar los problemas asociados con la naturaleza hidrófila de la sílice, la patente de los Estados Unidos 3,317,458 propuso un procedimiento mediante el cual una solución acuosa de ácido silícico se trató para precipitar la sílice directamente sobre la superficie de un negro de carbón acuoso en forma de pasta. Una limitación significativa de esta técnica es que la superficie del negro de carbón se altera obviando así la utilidad de las muchas características de la estructura superficial de los negros de carbón especiales disponibles para el especialista experto en el diseño de polímeros reforzados cargados con usos finales específicos.

35 Se han hecho intentos de usar emulsionantes catiónicos en un esfuerzo por distribuir tales cargas y/o agentes de refuerzo en redes de polímeros; particularmente entre ellos están los haluros de amonio alquilado cuaternario (ver la patente Alemana núm. 1,188,797). Se ha encontrado, sin embargo, que tales compuestos de amonio cuaternario tienen una tendencia a reaccionar con el negro de carbón, dispersándolo en la fase acuosa; lo que limita la capacidad de mezclar el negro de carbón con los componentes poliméricos en el látex. En la patente de los Estados Unidos 3,686,113, la sílice húmeda se trata con compuestos oleófilos de amonio cuaternario para mezclarlos con una dispersión acuosa de un elastómero que contiene un agente dispersante aniónico. Además del problema mencionado anteriormente con la dispersión del negro de carbón, desgraciadamente, tales técnicas requieren agentes coagulantes específicos.

40 Tal vez la práctica más comúnmente empleada usada comercialmente es la técnica de mezclado en seco de sílice, negro de carbón o ambos en caucho y polímeros termoplásticos en una operación de molienda de alto cizallamiento. Esa práctica tiene muchas limitaciones. Entre ellas destacan la tendencia de las partículas de carga a aglomerarse entre sí, dando como resultado una dispersión no uniforme de la carga a través del polímero que constituye la fase continua. Otro problema comúnmente experimentado en tales operaciones de molienda de alto cizallamiento es la tendencia de los polímeros a degradarse durante la molienda. Esto requiere el uso de polímeros de mayor peso molecular, que a veces requieren la incorporación de diversos tipos de auxiliares de procesamiento para facilitar el mezclado y la dispersión de las partículas de carga en el polímero que constituye la fase continua. El coste asociado con el uso de tales auxiliares de procesamiento convencionales también aumenta el coste de fabricación del compuesto o artículo polimérico y puede conducir a una disminución del rendimiento del producto. El uso de auxiliares de procesamiento convencionales tiene la desventaja adicional de que tales auxiliares de procesamiento pueden tener un efecto negativo sobre el curado o uso final del polímero. Tales técnicas de mezclado en seco también dan lugar a costes de procesamiento adicionales, en parte debido al desgaste excesivo del equipo causado por las cargas abrasivas.

50 Para mejorar la dispersión de la sílice durante el mezclado en seco, se ha propuesto que tales operaciones de mezclado del compuesto empleen una sílice que tratada con un agente de acoplamiento de organosilano que tiene doble funcionalidad. Representativos de tales agentes de acoplamiento son aquellos compuestos bien conocidos que incluyen un grupo orgánico, tal como un grupo aminoalquilo, un grupo mercaptoalquilo, o un grupo polisulfídico bis-

organoalcoxilano unido directamente al átomo de silicio junto con un grupo fácilmente hidrolizable, tal como un grupo alcoxi como se representa por un grupo metoxi o un grupo etoxi, unido igualmente directamente al átomo de silicio. En esos sistemas se reconoce generalmente que el grupo alcoxi se hidroliza en presencia de humedad que se encuentra típicamente en la superficie de la sílice para formar el silanol correspondiente que reacciona con o se condensa en presencia de la superficie de sílice para unir el átomo de silicio a la superficie de sílice. Los grupos orgánicos igualmente unidos al átomo de silicio están disponibles para la reacción química con la matriz polimérica durante la vulcanización. Como resultado, la matriz polimérica puede unirse químicamente por medio del agente de acoplamiento a la superficie de sílice durante el curado o la vulcanización del polímero. Los problemas asociados con el uso de tales silanos durante la mezcla son olores desagradables, curado prematuro y/o prevulcanización.

En un esfuerzo por superar los problemas asociados con el uso de los agentes de acoplamiento de silano, se ha propuesto en la patente de los Estados Unidos 5,405,897 emplear ácido fenoxiacético junto con un donador de metileno en lugar de los organosilanos convencionales. La patente anterior sugiere que el uso de dicho sistema proporciona propiedades físicas mejoradas y viscosidad reducida de la masa fundida durante la formación del compuesto.

Se han hecho otros intentos para superar los problemas asociados con la mezcla en húmedo de tales cargas y/o agentes de refuerzo con látex polimérico. Por ejemplo, se ha propuesto, tal como se describe en la patente de Estados Unidos 3,055,956 y la patente de Estados Unidos 3,767,605 añadir negro de carbón en forma de una suspensión directamente a un proceso de polimerización en emulsión de polímero de caucho, en la etapa de látex, seguido por la coagulación y recuperación de una mezcla maestra de caucho-negro de carbón. Tales procesos funcionan bien con negro de carbón, pero no incorporan cantidades sustanciales de sílice particulada fina. La patente de Estados Unidos núm. 4,481,329 propone un procedimiento para dispersar negro de carbón y cargas similares en látices de caucho concentradas mediante el uso de un polímero de dieno conjugado/ácido carboxílico de bajo peso molecular en forma de una sal de metal alcalino disuelto en agua como líquido dispersante o látex dispersante.

La patente de Estados Unidos 4,482,657 describe mezclas de sílice y polímeros sintéticos preparados mediante tratamiento de un látex polimérico con una dispersión de sílice y un haluro de alquil trimetil amonio en agua. La presencia de un haluro de amonio cuaternario en este proceso necesita la adición lenta de la dispersión de sílice para prevenir la coagulación prematura. Otras técnicas elaboradas como las descritas en la patente de Estados Unidos 3,907,734 donde se ha sugerido un agente de partición en forma de una mezcla de sílice precipitada y sílice pirógena hidrofóbica en un látex polimérico concentrado. La sílice pirógena adsorbe el agua y la mezcla sólida resultante se seca con eliminación de la sílice pirógena hidrofóbica para formar una mezcla fluida libre de partículas de polímero recubiertas con sílice precipitada. Este proceso se limita a un sistema discontinuo de escala relativamente pequeña y requiere la recuperación y reciclado de la sílice pirógena hidrofóbica. Ese proceso no logra incorporar en el polímero la sílice pirógena hidrofóbica más deseable.

La patente de Estados Unidos 8,357,733 describe un proceso para preparar una mezcla maestra de caucho rellena de sílice usando sílice hidrofóbica con un agente de acoplamiento de trimetoxi silano que es soluble en solución de alcohol-agua que contiene al menos 70 % en peso de agua. La sílice hidrofóbica se mezcla con polímero de látex y se incorpora en caucho durante la coagulación del látex. Este proceso tiene la limitación de que requiere que el polímero sea una emulsión en lugar de polímeros preparados en polimerización en solución que pueden tener propiedades preferidas.

Esos procedimientos con látex concentrado, como los expertos en la técnica pueden apreciar fácilmente, implican procedimientos complejos que no sólo mezclan la sílice con el látex polimérico, sino que también realizan su recuperación cuando se debe emplear exceso de sílice o negro de carbón. Otra limitación de esos procesos es que la recuperación del polímero cargado directamente desde la etapa de látex sin filtración y las etapas de tratamiento similares usadas para eliminar los subproductos de la polimerización en emulsión pueden tener efectos perjudiciales sobre las propiedades de uso final del polímero así recuperado. Tales problemas se pueden apreciar en la patente francesa 2,558,008 y en la patente francesa 2,558,874. En la primera, la adición a un látex de caucho de sílice precipitada lleva a cabo la coagulación del polímero de caucho. En la segunda, se prepara un látex estable de sílice derivatizada y un caucho de butadieno carboxilado para añadir al látex de elastómero natural o sintético. La derivatización de la sílice se lleva a cabo por tratamiento con poliaminas, polietilenaminas o polioxietileno no iónico. Dichos agentes libres son totalmente incompatibles con las técnicas de coagulación típicas usadas en la recuperación de los polímeros del proceso en emulsión.

Es bien sabido que los mercaptosilanos ofrecen un acoplamiento excelente entre el caucho y la sílice, dando como resultado compuestos de caucho para bandas de rodadura de neumáticos con resistencia mejorada al deslizamiento en húmedo y hielo, resistencia a la rodadura y desgaste incluso a cargas bajas. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 3,768,537 demuestra las excelentes propiedades del compuesto que pueden alcanzarse mediante el uso de mercaptosilanos en compuestos de caucho cargados con sílice. Sin embargo, como reveló la patente de Estados Unidos 6,433,065, la alta reactividad de los mercaptosilanos hace poco práctico el uso de tales agentes de acoplamiento de silano en aplicaciones en las que se emplea la mezcla convencional de Banbury. En los casos en que se usan agentes de acoplamiento de mercaptosilanos en compuestos de sílice, es importante mantener bajas temperaturas (120 °C to 145 °C) para evitar la reticulación prematura que resulta ser un problema a temperaturas más altas. Sin embargo, las bajas temperaturas de mezcla dan como resultado una reducción notable de la eficacia mecánica de la mezcla que

es esencial para una dispersión óptima de la sílice. El tiempo de mezclado más largo a una temperatura baja da como resultado una reducción significativa en la productividad del mezclado que a su vez aumenta el gasto. Otro inconveniente de usar bajas temperaturas para el mezclado sin prolongar la duración del mezclado es que se produce una silanización menos completa que da lugar a la liberación de etanol en operaciones aguas abajo dando lugar a la porosidad del material extrudido y a velocidades de extrusión reducidas.

En la bibliografía de patentes se ha sugerido el uso de una combinación de dos agentes de acoplamiento de silano en compuestos de sílice. Más específicamente, la patente de Estados Unidos 6,306,949 describe el uso de una combinación de un disulfuro de organosilano y un tetrasulfuro de organosilano para compuestos de sílice para una procesabilidad mejorada y propiedades de compuesto mejoradas. En dicho proceso, el agente de acoplamiento de disulfuro de organosilano se introduce durante la etapa no productiva del mezclado de modo que se pueden usar temperaturas de mezcla más altas para mezclar los compuestos de sílice para asegurar una mejor dispersión de sílice en todo el compuesto de caucho. El tetrasulfuro de organosilano se introduce durante la etapa productiva en la que la temperatura de mezclado es baja (100 °C a 120 °C) de manera que se puede evitar el quemado de los compuestos de reticulación prematura. Sin embargo, la temperatura muy baja y la corta duración durante el paso final del mezclado no asegurarán una silanización suficiente del tetrasulfuro de organosilano en los compuestos de sílice durante la formación del compuesto. Dado que la velocidad de silanización de los agentes de acoplamiento de silano de tipo tetrasulfuro es muy baja a una temperatura inferior a 120 °C, el etanol se libera en consecuencia durante las operaciones posteriores, tales como extrusiones y curado.

La patente de Estados Unidos 6,433,065 enseña el uso de una pequeña cantidad de un agente de acoplamiento de mercaptosilano en combinación con un alilalcóxidosilano para compuestos de sílice o de sílice/negro de carbón en mezcla de Banbury. Se reivindica que un mezclado a temperaturas muy altas (170 °C a 185 °C) puede realizarse sin provocar la reticulación prematura de los compuestos. La patente de Estados Unidos 6,608,145 describe el uso de una pequeña cantidad de un tetrasulfuro de organosilano, bis (trietoxisililpropil) tetrasulfuro (TESPT) en combinación con un alil alcóxidosilano. Se reivindica nuevamente que se pueden usar temperaturas muy altas (165 °C a 200 °C) para mezclar compuestos de sílice o de sílice / negro de carbón mediante mezcla de Banbury sin causar reticulación prematura de los compuestos. Sin embargo, no se espera que teniendo un silano sin acoplamiento (alilalcóxidosilano) en los compuestos de sílice aumente la interacción entre la sílice y la cadena polimérica, de ahí el comportamiento de los compuestos de sílice. La patente de Estados Unidos 6,433,065 y la patente de Estados Unidos 6,608,145 no enseñan el uso de mercaptosilano, solos o en combinación con alil alcóxidosilano, para la preparación de mezclas maestras de sílice en un sistema disolvente.

En la bibliografía de patentes se describen diferentes enfoques para la preparación de mezclas maestras de sílice. Por ejemplo, la patente de Estados Unidos 5,985,953 revela la preparación de emulsiones de mezclas maestras de sílice a base de caucho de estireno-butadieno (e-SBR). La patente de Estados Unidos 6,433,064 describe una composición de caucho a base de caucho de estireno-butadieno en emulsión y un procedimiento en dos etapas para preparar dicha composición. La patente de Estados Unidos 6,407,153, Patente de Estados Unidos 6,420,456, y la patente de Estados Unidos 6,323,260 describen procesos mediante los cuales las partículas de sílice se tratan primero con un compuesto que contiene grupos amino y silano, seguido de tratamiento con un compuesto de silano que contiene un grupo hidrófobo. Del mismo modo, la patente de Estados Unidos 6,537,612 describe un proceso a través del cual las partículas de sílice se tratan con diferentes especies químicas para hacer que la superficie de sílice sea hidrófoba. La sílice tratada se mezcla después con caucho de estireno-butadieno en solución o con un cemento de caucho de caucho de polibutadieno para fabricar mezclas maestras elastoméricas. Sin embargo, una suspensión acuosa de sílice es el material de partida para la preparación de la mezcla maestra de sílice en todos estos enfoques. La suspensión de sílice se prepara mezclando agua con sílice o una suspensión acuosa de sílice del proceso de producción de sílice precipitada que se usa directamente en la fabricación de mezclas maestras de sílice. Las suspensiones de sílice se usan en estos enfoques sobre la base del pensamiento convencional de que debido a la naturaleza hidrófila de la sílice, el agua sería el medio ideal para el tratamiento de la sílice en la preparación de las mezclas maestras de sílice.

Es bien conocido por los expertos en la técnica que es difícil que los agentes de acoplamiento de silano reaccionen directamente con la sílice en un medio acuoso. Por lo tanto, los agentes de transferencia se describen en la patente de Estados Unidos 6,465,670 y la patente francesa 2,804,119 para aumentar la posibilidad de que el agente de acoplamiento de silano reaccione con la superficie de sílice. La patente de Estados Unidos núm. 6,407,153 y la patente de los Estados Unidos 6,420,456 describen el uso de amino silano con terminaciones de alquilo antes de introducir agentes de acoplamiento de silano. Además de ser un proceso más complejo, la introducción de otras especies químicas antes de los agentes de acoplamiento de silano hace que algunos de los sitios reactivos sobre la superficie de sílice no estén disponibles para el proceso de silanización.

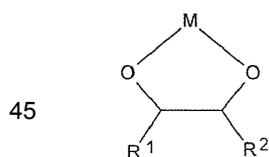
La patente de Estados Unidos 6,025,415 describe un proceso a través del cual el polvo de sílice podría hacerse repelente al agua y la sílice hidrófuga seca podría ser incorporada en cementos elastómeros solubles en un disolvente orgánico. El documento US2013/123418 describe una cubierta neumática que comprende al menos un componente que comprende una composición de caucho a base de elastómero de dieno y un modificador (injertado o no en un elastómero). La sílice se usa como carga.

5 Sigue existiendo una necesidad sentida de formulaciones de caucho rellenas de sílice que procesan mejor (tienen mejor calidad de extrusión) y que presentan un mayor nivel de rigidez dinámica. Sin embargo, es importante que estos objetivos se alcancen sin comprometer otros atributos deseables de la formulación de caucho con carga de sílice, tal como mantener un bajo nivel de histéresis. El uso de compuestos de banda de rodadura reforzados con sílice que contienen silanos organofuncionales como agentes de acoplamiento da como resultado beneficios sustanciales de rendimiento, incluyendo una histéresis inferior y una tracción mejorada en húmedo y en hielo. Desafortunadamente, estas mejoras en el rendimiento normalmente se acompañan de un procesamiento difícil del compuesto de banda de rodadura debido a una alta viscosidad Mooney y un rendimiento reducido de manejo de neumáticos debido a la baja rigidez dinámica a bajas tensiones de la banda de rodadura de caucho curado. Los silanos de polisulfuro típicos usados en bandas de rodadura de neumáticos curados con sílice sirven para hacer hidrófoba la superficie de sílice, reduciendo la red de "carga-carga" de sílice dando como resultado una reducción de la rigidez dinámica a bajos niveles de deformación del compuesto. Mercaptosilanos bloqueados (por ejemplo, 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano) amplifican adicionalmente este efecto. A diferencia de los compuestos de banda de rodadura de neumáticos con carga de sílice que contienen silanos de polisulfuro o mercaptosilanos bloqueados, los compuestos de banda de rodadura cargados de negro de carbón tienen altos niveles de rigidez dinámica a baja deformación debido a la red de carga-carga inherente formada por el negro de carbón. Este alto nivel de rigidez dinámica a baja deformación es ventajoso para un comportamiento de manejo de neumáticos mejorado. Sin embargo, esta red de negro de carbón también da como resultado un aumento sustancial de la histéresis en comparación con los compuestos de rodamiento que contienen silicio/silano. Además, la alta viscosidad Mooney de los compuestos de banda de rodadura de neumático con carga de sílice a menudo requiere la inclusión de un aditivo de proceso que reduzca la viscosidad del compuesto pero que reduzca también adicionalmente la rigidez dinámica de baja deformación del compuesto de banda de rodadura de sílice curado. Dado que la rigidez a baja deformación del compuesto de la banda de rodadura curada es un parámetro muy importante para el rendimiento de manejo de neumáticos y dado que los aditivos de proceso reducen la rigidez dinámica de baja deformación, es necesaria una forma de aumentar la rigidez de baja deformación de un compuesto de banda de rodadura con carga de sílice sin un aumento perjudicial sustancial de la histéresis.

Resumen de la Invención

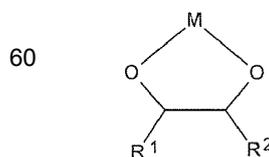
30 Esta invención se basa en el descubrimiento de que los aditivos de la composición de sílice de esta invención pueden incluirse en formulaciones de caucho reforzado con sílice para aumentar la rigidez dinámica de baja deformación mostrada por la composición de caucho sin un aumento sustancial en la histéresis del compuesto curado. Este aumento en la rigidez dinámica de baja deformación permite el uso de auxiliares de proceso que de otro modo darían lugar a una reducción aún inaceptable de la rigidez dinámica de baja deformación. El aumento de la rigidez dinámica de baja deformación de la formulación de caucho es beneficioso porque mejora el rendimiento de manejo de los neumáticos fabricados con ellos. Además, la ausencia de un aumento sustancial de la histéresis de la formulación de caucho reforzado con sílice curado proporciona la retención de la propiedad beneficiosa de baja resistencia a la rodadura del neumático.

40 La presente invención describe más específicamente una formulación de caucho que comprende: (1) un polímero de caucho, (2) una sílice de refuerzo, y (3) un aditivo de composición de sílice de la fórmula estructural:



50 en donde M representa un metal divalente, y en donde R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquileo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con hidroxilo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con amina y grupos alquilo o alquileo sustituidos con tiol.

55 La presente invención revela además un neumático que está constituido por una carcasa de forma generalmente toroidal con una banda de rodadura circunferencial externa, dos talones separados, al menos una capa que se extiende de talón talón y paredes laterales que se extienden radialmente desde y que conectan dicha banda de rodadura a dichos talones, en donde dicha banda de rodadura está adaptada para ponerse en contacto con el suelo y en donde dicha banda de rodadura está constituida por una formulación de caucho que comprende: (1) un polímero de caucho, (2) una sílice de refuerzo y (3) un aditivo de composición de sílice de la fórmula estructural :



65

en donde M representa un metal divalente, y en donde R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquileo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con hidroxilo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con amina y grupos alquilo o alquileo sustituidos con tiol.

5 Descripción detallada de la invención

Los aditivos de la composición de sílice de esta invención se pueden incorporar virtualmente en cualquier tipo de polímero de caucho (elastómero). Por ejemplo, el polímero de caucho puede ser caucho natural, caucho sintético de poliisopreno, caucho de polibutadieno, caucho de isopreno-butadieno (IBR), caucho de estireno butadieno (SBR), caucho de estireno-isopreno (SIR), caucho de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), o algún otro tipo de caucho de polidieno convencional.

Otros representantes de tales polímeros de caucho (elastómeros) son elastómeros funcionalizados que contienen porciones químicas que aumentan la interacción entre el polímero y la superficie de sílice. Tales porciones están presentes en los extremos de la cadena polimérica o a lo largo de la cadena polimérica. Tales porciones incluyen, por ejemplo, carboxilo, hidroxilo, éter, poliéter, epoxi, éter glicidílico, éster, silanol, silano, sulfuro, tiol y combinaciones de estos. También se pueden usar copolímeros de estireno/butadieno preparados por polimerización en solución orgánica funcionalizada (S-SBR funcionalizados) y elastómeros de cis 1,4-polibutadieno preparados por polimerización en solución orgánica funcionalizada.

Representantes adicionales de tales elastómeros y elastómeros funcionalizados son, por ejemplo, elastómeros terminados o acoplados a estaño o silicio preparados por polimerización en solución orgánica, tales como, por ejemplo, copolímeros de estireno/butadieno acoplados con estaño o silicio. Se pueden preparar copolímeros de estireno/butadieno acoplados con estaño y silicio, por ejemplo, introduciendo un agente de acoplamiento de estaño o silicio tal como tetracloruro de estaño, tetracloruro de silicio, tricloruro de alquil estaño, tricloruro de alquil silicio, dicloruro de dialquil estaño, dicloruro de dialquil silicio, monocloruro de trialquil estaño o monocloruro de trialquil silicio durante la reacción de copolimerización del monómero de estireno/1,3-butadieno en una solución de disolvente orgánico, normalmente en o cerca del final de la reacción de polimerización.

La sílice utilizada en las formulaciones de caucho de esta invención puede incluir pigmentos silíceos pirógenos, pigmentos silíceos precipitados y sílices precipitadas altamente dispersables, aunque se prefieren sílices precipitadas altamente dispersables. Los pigmentos silíceos preferentemente empleados en esta invención son sílices precipitadas tales como, por ejemplo, las obtenidas por la acidificación de un silicato soluble, por ejemplo, silicato sódico. Como regla general, la sílice tendrá un tamaño de partícula medio que está dentro del intervalo de aproximadamente 4 nm a 120 nm y preferentemente tendrá un tamaño de partícula que está dentro del intervalo de 7 nm a 60 nm. Tales sílices pueden caracterizarse, por ejemplo, por tener un área superficial BET, medida usando gas nitrógeno, preferentemente en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 600, y más usualmente en un intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 300 metros cuadrados por gramo. La sílice tendrá preferentemente una superficie BET que está dentro del intervalo de aproximadamente 125 m²/g a aproximadamente 250 m²/gramo. El método BET de medición del área superficial se describe en la Journal of the American Chemical Society, Volumen 60, página 304 (1930).

La sílice puede caracterizarse típicamente, además, por tener un valor de absorción de dibutilftalato (DBP) en un intervalo de aproximadamente 100 a aproximadamente 400 ml/100 g, y más usualmente de aproximadamente 150 a aproximadamente 300 ml/100 g. Se puede esperar que la sílice tenga un tamaño de partícula medio final, por ejemplo, en el intervalo de 0,01 a 0,05 micrómetros determinado por el microscopio electrónico, aunque las partículas de sílice pueden ser incluso más pequeñas, o posiblemente mayores.

Se pueden considerar varias sílices comercialmente disponibles para su uso en la práctica de esta invención. Algunos ejemplos representativos de sílice que se pueden usar en la práctica de esta invención incluyen, pero no se limitan a, sílices comercialmente disponibles de PPG Industries bajo la marca registrada Hi-Sil, tales como Hi-Sil® 210, Hi-Sil® 233 y Hi-Sil® 243, sílices disponibles comercialmente de PPG Industries bajo la marca Agilon®, tales como Agilon® 400G, Agilon® 454G y Agilon® 458G, sílices disponibles de Solvay, con, por ejemplo, designaciones de Zeosil® 1085Gr, Zeosil® 115MP, Zeosil® 1165MP, Zeosil® Premium y ZHRS® 1200MP, y sílices disponibles de Evonik Industries con, por ejemplo, denominaciones Ultrasil® 5000GR, Ultrasil® 7000GR, Ultrasil® VN2, Ultrasil® VN3 y BV9000GR, y sílices disponibles de Huber Materiales de ingeniería con, por ejemplo, designaciones de Zeopol® 8745 y Zeopol® 8755LS.

El agente de acoplamiento de sílice será típicamente un compuesto de la fórmula: Z-Alk-S_n-

60 Alk-Z (I)

Z-Alk-S_n-Alk (II)

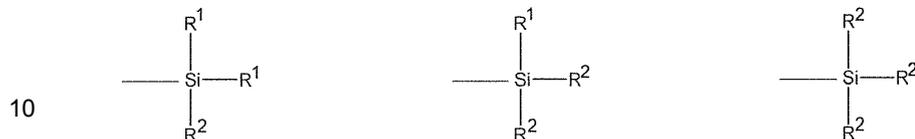
Z-Alk-SH (III)

65

Z-Alk (IV)

Si(OR¹)₄ (V)

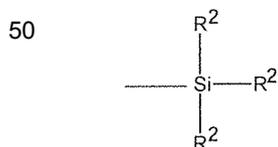
5 en la que Z se selecciona del grupo que consiste en:



15 en donde R¹ es un grupo alquilo que contiene de 1 a 4 átomos de carbono, un grupo ciclohexilo, o un grupo fenilo; en donde R² es un grupo alcoxi que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, o un grupo cicloalcoxi que contiene de 5 a 8 átomos de carbono; en donde Alk es un hidrocarburo divalente de 1 a 18 átomos de carbono y en donde n representa un número entero de 2 a 8. Los mercaptosilanos y mercaptosilanos bloqueados que se pueden usar en la práctica de esta invención se describen en la publicación de patente internacional núm. WO 2006/076670. Las enseñanzas de WO 2006/076670 se incorporan aquí como referencia con el fin de describir mercaptosilanos específicos y mercaptosilanos bloqueados que se pueden usar en la práctica de esta invención. Las enseñanzas de WO 03091314 se incorporan también aquí como referencia con el fin de describir silanos específicos que se pueden utilizar en la práctica de esta invención que emiten bajos niveles de compuestos orgánicos volátiles o ningún compuesto orgánico volátil.

25 Los ejemplos específicos de compuestos organosilícicos que contienen azufre que pueden usarse como agente de acoplamiento de sílice de acuerdo con la presente invención incluyen: 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil) octasulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) tetrasulfuro, 2,2'-bis(trietoxisililetil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) trisulfuro, 3,3'-bis(trietoxisililpropil) trisulfuro, 3,3'-bis(tributoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) hexasulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisililpropil) octasulfuro, 3,3'-bis(trioctoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(trihexoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(tri-2"-etilhexoxisililpropil) trisulfuro, 3,3'-bis(triisooctoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(tri-t-butoxisililpropil) disulfuro, 2,2'-bis(metoxi dietoxi silil etil) tetrasulfuro, 2,2'-bis(tripropoxisililetil) pentasulfuro, 3,3'-bis(triclonaxoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(triciclopentoxisililpropil) trisulfuro, 2,2'-bis(tri-2"-metilciclohexoxisililetil) tetrasulfuro, bis(trimetoxisililmetil) tetrasulfuro, 3-metoxi etoxi propoxisilil 3'-dietoxibutoxi-sililpropil tetrasulfuro, 2,2'-bis(dimetil metoxisililetil) disulfuro, 2,2'-bis(dimetil sec.butoxisililetil) trisulfuro, 3,3'-bis(metil butiletoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(di t-butilmetoxisililpropil) tetrasulfuro, 2,2'-bis(fenil metil metoxisililetil) trisulfuro, 3,3'-bis(difenil isopropoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(difenil ciclohexoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(dimetil etilmercaptosililpropil) tetrasulfuro, 2,2'-bis(metil dimetoxisililetil) trisulfuro, 2,2'-bis(metil etoxipropoxisililetil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(dietil metoxisililpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(etil di-sec.butoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(propil dietoxisililpropil) disulfuro, 3,3'-bis(butil dimetoxisililpropil) trisulfuro, 3,3'-bis(fenil dimetoxisililpropil) tetrasulfuro, 3-fenil etoxibutoxisilil 3'-trimetoxisililpropil tetrasulfuro, 4,4'-bis(trimetoxisililbutil) tetrasulfuro, 6,6'-bis(trietoxisililhexil) tetrasulfuro, 12,12'-bis(triisopropoxisilil dodecil) disulfuro, 18,18'-bis(trimetoxisililoctadecil) tetrasulfuro, 18,18'-bis(tripropoxisililoctadecenil) tetrasulfuro, 4,4'-bis(trimetoxisilil-buten-2-il) tetrasulfuro, 4,4'-bis(trimetoxisililciclohexileno) tetrasulfuro, 5,5'-bis(dimetoximetilsililpentil) trisulfuro, 3,3'-bis(trimetoxisilil-2-metilpropil) tetrasulfuro, 3,3'-bis(dimetoxifenilsilil-2-metilpropil) disulfuro, (3-Mercaptopropil)trimetoxisilano, (3-Mercaptopropil)trietoxisilano y 3-(Trietoxisilil)propil tiooctanoato.

45 Los compuestos de organosilicio que contienen azufre preferidos son los sulfuros de 3,3'-bis(trimetoxi o trietoxisililpropilo). El compuesto más preferido es el 3,3'-bis(trietoxisililpropil) tetrasulfuro. Por lo tanto, con respecto a la Fórmula 1, Z es preferentemente



60 en donde R² es un alcoxi de 2 a 4 átomos de carbono, y es especialmente preferido con 2 átomos de carbono; Alk es un hidrocarburo divalente de 2 a 4 átomos de carbono y es particularmente preferido con 3 átomos de carbono; y n es un número entero de 3 a 5 y es particularmente preferido con 4.

65 La cantidad del agente de acoplamiento de sílice que se debería incorporar en las composiciones elastoméricas de esta invención variará dependiendo del nivel de las cargas síliceas que están incluidas en la composición de caucho. En términos generales, la cantidad de agente de acoplamiento de sílice usada estará en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 15 partes en peso por cien partes en peso de las cargas síliceas. Preferentemente, la cantidad de agente de acoplamiento de sílice usada estará en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 12 partes

en peso por cien partes en peso de las cargas silíceas. Preferentemente, la cantidad de agente de acoplamiento de sílice usada estará en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 10 partes en peso por cien partes en peso de las cargas silíceas. Más preferentemente, la cantidad del agente de acoplamiento de sílice incluido en las composiciones elastoméricas de esta invención estará en el intervalo de aproximadamente 6 a aproximadamente 10 partes en peso por cien partes en peso de las cargas silíceas.

Las composiciones de caucho de esta invención se pueden combinar utilizando ingredientes convencionales y técnicas estándar. Por ejemplo, las composiciones elastoméricas de esta invención se mezclarán típicamente con negro de carbón, azufre, cargas adicionales, aceleradores, aceites, ceras, agentes inhibidores de abrasión y coadyuvantes de procesamiento además de la carga de sílice de refuerzo.

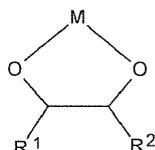
En la mayoría de los casos, las composiciones elastoméricas de esta invención se combinarán con azufre y/o un compuesto que contiene azufre, al menos una carga, al menos un acelerador, al menos un antidegradante, al menos un aceite de procesamiento, óxido de zinc, opcionalmente un hidrocarburo resina, opcionalmente una resina de refuerzo, opcionalmente uno o más ácidos grasos, opcionalmente un peptizador y opcionalmente uno o más agentes inhibidores de la abrasión. Tales composiciones elastoméricas contendrán normalmente de aproximadamente 0,5 a 5 phr (partes por cien partes de caucho en peso) de azufre y/o un compuesto que contiene azufre, se prefiere 1 phr a 2,5 phr. Puede ser deseable utilizar azufre insoluble en los casos en que la consistencia es un problema.

Normalmente, la cantidad total de materiales de carga utilizados en las mezclas elastoméricas de esta invención estará en el intervalo de 10 phr a 150 phr, y se prefiere que tales mezclas contengan de 30 phr a 100 phr de carga. Como se ha explicado, la carga puede comprender únicamente la carga de sílice de refuerzo. Sin embargo, en la mayoría de los casos se utilizará al menos un poco de negro de carbón en tales composiciones elastoméricas. Si el negro de carbón también está presente, la cantidad y el tipo de negro de carbón, si se utiliza, puede variar. En términos generales, la cantidad de negro de carbón variará de aproximadamente 1 phr a aproximadamente 80 phr. Preferentemente, la cantidad de negro de carbón oscilará entre aproximadamente 3 phr y aproximadamente 50 phr. Las arcillas y/o talco se pueden incluir en la carga para reducir el coste. El almidón también se puede incluir para lograr buenos resultados en algunos casos. En cualquier caso, la mezcla también incluirá normalmente de 0,1 a 2,5 phr de al menos un acelerador, y se prefiere 0,2 phr a 1,5 phr. Los antidegradantes, tales como antioxidantes y antiozonantes, se incluirán generalmente en las mezclas de caucho de esta invención en cantidades en el intervalo de 0,25 phr a 10 phr y se prefieren cantidades en el intervalo de 1 phr a 5 phr. Los aceites de procesamiento pueden incluirse en la mezcla para mejorar el procesamiento y reducir el módulo compuesto, aunque algunas mezclas, especialmente aquellas basadas en caucho natural, no pueden contener aceite de procesamiento. Los aceites de procesamiento, cuando están presentes, se incluirán generalmente en la mezcla en cantidades en el intervalo de 2 phr a 100 phr y se prefieren cantidades en el intervalo de 5 phr a 50 phr. El óxido de zinc puede incluirse en la mezcla como un activador de curado, pero en algunos casos puede no estar presente. El óxido de zinc, cuando está presente, se incluirá normalmente en las mezclas de 0,5 phr a 10 phr de óxido de zinc, se prefiere de 1 a 5 phr. Estas mezclas pueden contener opcionalmente hasta aproximadamente 15 phr de resinas de hidrocarburo, hasta aproximadamente 10 phr de resinas de refuerzo, hasta aproximadamente 10 phr de ácidos grasos, hasta aproximadamente 10 phr de auxiliar de procesamiento, hasta aproximadamente 2,5 phr de peptizantes, y hasta aproximadamente 1 phr de agentes inhibidores de quemadura.

Ejemplos de auxiliar de procesamiento que son adecuados para este propósito son: ácidos grasos, alcoholes grasos, aminas grasas, amidas grasas, ésteres grasos, sales metálicas de ácidos grasos, polioles, polietilenglicoles, polipropilenglicoles y ceras de hidrocarburos naturales o sintéticas y combinaciones y mezclas de estos.

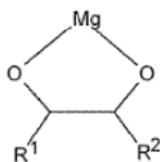
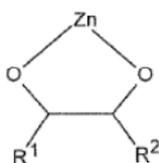
Ejemplos de resinas de hidrocarburos adecuadas para este propósito son: asfalto, betún, resinas de indeno-cumarona, resinas C9, resinas C5, resinas C5/C9, resinas hidrocarbonadas alquiladas, resinas aromáticas de petróleo, resinas de estireno, resinas de alfa-metilestireno, resinas de copolímeros de estireno-alfa-metilestireno, resinas pegajosas fenólicas, resinas de dicitopentadieno (DCPD), resinas terpénicas, resinas de polibuteno, ácidos de colofonia, ésteres de colofonia, resinas de colofonia dimerizada y combinaciones y mezclas de estos, etc. Por ejemplo, y sin pretender ser limitante, ver la patente de Estados Unidos 6,525,133; la patente de Estados Unidos 6,242,523; la patente de Estados Unidos 6,221,953 y la patente de Estados Unidos 5,901,766.

Los aditivos de la composición de sílice de esta invención son de la fórmula estructural:

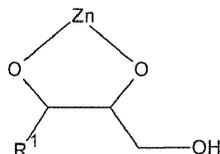


en donde M representa un metal divalente, y en donde R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquileo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con hidroxilo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con amina y grupos alquilo o alquileo sustituidos con tiol. En la mayoría

de los casos, M se seleccionará del grupo que consiste en zinc, calcio y magnesio. Por ejemplo, R¹ puede representar un átomo de hidrógeno y R² puede representar un grupo alquilo que contiene de 1 a 20 átomos de carbono. En la alternativa, R¹ puede representar un átomo de hidrógeno y R² puede representar un grupo alquilo que contiene de 6 a 18 átomos de carbono. En el caso de que M sea zinc o magnesio, el aditivo de composición de sílice puede tener la fórmula estructural:



en donde R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquileo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con hidroxilo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con amina y grupos alquilo o alquileo sustituidos con tiol. Por ejemplo, el aditivo de composición de sílice puede ser glicerolato de zinc, glicerolato de calcio o glicerolato de magnesio. El glicerolato de zinc tiene la fórmula estructural:



en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno.

El aditivo de composición de sílice de esta invención se puede mezclar en una formulación de caucho deseada usando cualquier procedimiento convencional que da como resultado una mezcla completa para alcanzar cualquier formulación esencialmente homogénea. Por ejemplo, el aditivo de compuesto de sílice puede mezclarse en la formulación de caucho con un mezclador banbury, un mezclador de molino, un extrusor, un mezclador continuo o similar. En algunas modalidades de esta invención, el aditivo de composición de sílice puede introducirse en el polímero de caucho como mezcla maestra. Por ejemplo, el aditivo de mezcla de sílice puede premezclarse en cualquier polímero, carga, auxiliar de procesamiento, resina de hidrocarburo, aceite de proceso o combinaciones de estos. El aditivo de mezcla de sílice puede mezclarse en el polímero de caucho durante la etapa de mezcla no productiva o productiva utilizada en la preparación de la formulación de caucho. Sin embargo, para maximizar el tiempo de mezclado y para conseguir la mejor dispersión posible, es típicamente ventajoso añadir el aditivo de composición de sílice durante la etapa de mezcla no productiva utilizada para preparar la formulación de caucho.

Esta invención se ilustra mediante los siguientes ejemplos que son meramente ilustrativos y no se deben considerar como limitativos del alcance de la invención o de la manera en la que pueden ser practicados. A menos que se indique específicamente lo contrario, las partes y porcentajes se dan en peso.

Ejemplo 1

En este experimento, se añadió glicerolato de zinc a una serie de composiciones de caucho que contenían una mezcla 70/30 de solución SBR y polibutadieno alto cis. El glicerolato de zinc se añadió a un nivel mostrado en la Tabla 1. El glicerolato de zinc se añadió en la primera etapa de mezcla no productiva utilizada para preparar esta serie de formulaciones de caucho. Después de ser curado se utilizó un envase de curado de azufre convencional, se ensayaron las formulaciones de caucho para determinar las propiedades físicas y químicas. Los resultados de esta prueba se muestran nuevamente en la Tabla 1.

Tabla 1

ES 2 641 903 T3

Muestra	A	B	C	D	E	F
<u>Etapa 1 de mezcla no productiva</u>						
5 Solución de Elastómero SBR ¹	96,25	96,25	96,25	96,25	96,25	96,25
Solución de Elastómero BR ²	30	30	30	30	30	30
Negro carbón ³	5	5	5	5	5	5
10 Sílice ⁴	50	50	50	50	50	50
Agente de acoplamiento ⁵	4	4	4	4	4	4
Aceite	4	4	4	4	4	4
15 Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1
Glicerolato de zinc	-	0,25	0,5	1	2	5
<u>Etapa 2 de mezcla no productiva</u>						
20 Sílice ⁴	30	30	30	30	30	30
Agente de acoplamiento ⁵	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4	2,4
Aceite	3	3	3	3	3	3
25 6-PPD ⁶	2	2	2	2	2	2
ZnO ⁷	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Cera microcristalina	3	3	3	3	3	3
30 <u>Etapa de mezcla productiva</u>						
Azufre	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
35 CBS	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75	1,75
DPG	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
40 <u>Mooney</u>						
Plasticidad ML1+4 a 100 °C	113,38	109,04	106,19	104,16	101,88	96,59
Scorch Ts5	10,81	9,88	15,10	19,17	23,70	27,55
45 <u>RPA, compuesto curado</u>						
G' al 1 % de Deformación, 60oC (MPa)	4,13	4,37	4,67	4,62	4,37	4,51
50 G' al 50 % de Deformación, 60oC (MPa)	1,40	1,37	1,35	1,35	1,35	1,36
Tan Delta máx (a 15 % de deformación)	0,132	0,137	0,135	0,141	0,129	0,134
55 (1) Solución SBR que tenía un contenido de estireno unido de 40 %, un contenido de vinilo de 24 % y una temperatura de transición vítrea (Tg) de -28,9 ° C (SPRINTAN SLR 6430)						
(2) Polímero 1,4-polibutadieno alto cis en solución de Lanxess tenía un contenido de microestructura cis-1,4 de al menos 96 %						
60 (3) Negro de carbón N234						
(4) Ultrasil 700GR sílica altamente dispersable de Evonik						
(5) El agente de acoplamiento TESPT ("Si69" de Degussa)						
(6) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-para-fenilendiamina (6PPD de HB Chemicals)						
(7) Óxido de zinc (grado industrial Zochem)						
65						

Como se puede observar al examinar la Tabla 1, G' a 1 % de deformación aumentó con cantidades crecientes de glicerolato de zinc hasta que se alcanzó un G' máximo con la adición de 0,5 phr del glicerolato de zinc. Por consiguiente, esta serie de experimentos muestra que el glicerolato de zinc era eficaz a G' incremental a 1 % de deformación. También debe observarse que la adición del glicerolato de zinc no aumentó sustancialmente los valores de tan delta máx. Por consiguiente, la adición del glicerolato de zinc no compromete la histéresis exhibida por la formulación de caucho. De este modo, el glicerolato de zinc se puede usar ventajosamente para aumentar la rigidez del compuesto sin aumentar la histéresis. Estos experimentos demuestran que el glicerolato de zinc puede usarse en formulaciones de banda de rodadura de neumático reforzado con sílice para mejorar el rendimiento de manejo de neumáticos sin sacrificar el rendimiento de resistencia a la rodadura de los neumáticos (sin perjudicar el ahorro de combustible).

Ejemplo 2

En este experimento, se añadió glicerolato de zinc a una serie de composiciones de caucho que contenían una mezcla 70/30 de solución SBR y polibutadieno alto-cis con 80 phr de 200 m²/g de sílice altamente dispersable. El glicerolato de zinc se añadió a un nivel mostrado en la Tabla 2. El glicerolato de zinc se añadió en la primera etapa de mezcla no productiva utilizada para preparar esta serie de formulaciones de caucho. Después de ser curado utilizando un envase de curado de azufre convencional, las formulaciones de caucho se ensayaron para determinar las propiedades físicas y químicas. Los resultados de esta prueba se muestran nuevamente en la Tabla 2.

Tabla 2

Muestra	A	B	C	D	E
<u>Etapa 1 de mezcla no productiva</u>					
Solución de Elastómero SBR ¹	96,25	96,25	96,25	96,25	96,25
Solución de Elastómero de Neodimio BR ²	30	30	30	30	30
Sílice ³	50	50	50	50	50
Agente de acoplamiento ⁴	5	5	5	5	5
Glicerolato de zinc	-	0,2	0,5	1	2
Cera microcristalina (163/169)	3	3	3	3	3
Aceite TDAE	5	5	5	5	5
<u>Etapa 2 de mezcla no productiva</u>					
Sílice ³	20	20	20	20	20
Agente de acoplamiento ⁴	2	2	2	2	2
Aceite TDAE	5	5	5	5	5
<u>Etapa 3 de mezcla no productiva</u>					
Negro carbón ⁵	5	5	5	5	5
Ácido esteárico	1	1	1	1	1
6-PPD ⁶	2	2	2	2	2
ZnO ⁷	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
<u>Etapa de mezcla productiva</u>					
Azufre	1	1	1	1	1
TBBS	2	2	2	2	2
DPG	2	2	2	2	2

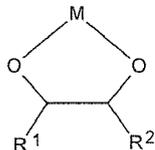
ES 2 641 903 T3

5	<u>Mooney</u>					
	Plasticidad ML1+4 a 100 °C	77,7	73,7	75,2	73,1	71,1
	Scorch Ts5	26,9	27,5	> 30	> 30	> 30
10	<u>RPA, compuesto curado</u>					
	G' a 1 % de deformación, 60 °C (MPa)	1,67	1,66	1,83	1,72	1,62
	G' a 50 % de deformación, 60 °C (MPa)	0,87	0,88	0,89	0,88	0,87
15	Tan-Delta máx (a 15 % de deformación)	0,15	0,14	0,15	0,14	0,13
20	(1) Solución SBR que tiene una viscosidad mooney ML1+4 (100 °C) de 55, porcentaje de estireno de 25 %, un contenido de vinilo de 62 % y una Tg de -28 °C, (SPRINTAN™ SLR 4630 de Trinseo)					
	(2) Solución de neodimio alto-cis 1,4 polibutadieno que contiene una microestructura de 96 % mínimo de cis 1,4 (Buna® CB 24 from Lanxess)					
	(3) Sílice altamente dispersable que tiene una superficie de CTAB de 200 m2/g. (Zeosil® Premium 200MP altamente dispersable de Solvay)					
25	(4) Agente de acoplamiento de bis(trietoxisililpropil) tetrasulfuro silano. (Si 69® de Evonik)					
	(5) Negro de carbón N234					
	(6) N-1,3-dimetilbutil-N-fenil-para-fenilendiamina (6-PPD)					
	(7) Óxido de zinc (grado industrial de Zochem)					

30 Como puede observarse examinando la Tabla 2, G' a 1 % de deformación aumentó con cantidades crecientes de glicerolato de zinc hasta que se alcanzó un G' máximo con la adición de 0,5 phr del glicerolato de zinc. Por consiguiente, esta serie de experimentos muestra que el glicerolato de zinc era eficaz al aumentar G' a 1 % de deformación. También debe observarse que la adición del glicerolato de zinc no aumentó sustancialmente los valores de tan delta máx. Por consiguiente, la adición del glicerolato de zinc no compromete la histéresis exhibida por la formulación de caucho. De 35 este modo, el glicerolato de zinc se puede usar ventajosamente para aumentar la rigidez del compuesto sin aumentar la histéresis. Estos experimentos demuestran que el glicerolato de zinc puede usarse en formulaciones de banda de rodadura de neumático reforzado con sílice para mejorar el rendimiento de manejo de neumáticos sin sacrificar el rendimiento de resistencia a la rodadura de los neumáticos (sin perjudicar el ahorro de combustible). 40

Reivindicaciones

1. Una formulación de caucho que comprende: (1) un polímero de caucho, (2) una sílice de refuerzo, y (3) un aditivo de composición de sílice de fórmula estructural:



en donde M representa un metal divalente, y en donde R¹ y R² pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo que consiste en átomos de hidrógeno, grupos alquilo, grupos alquileo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con hidroxilo, grupos alquilo o alquileo sustituidos con amina y grupos alquilo o alquileo sustituidos con tiol.

2. La formulación de caucho como se especifica en la reivindicación 1, que comprende además un agente de acoplamiento de sílice.
3. La formulación de caucho como se especifica en la reivindicación 1 o 2, en donde M representa un miembro seleccionado del grupo que consiste en zinc, magnesio y calcio.
4. La formulación de caucho como se especifica en la reivindicación 1, 2 o 3, en donde R¹ representa un átomo de hidrógeno y R² representa un grupo alquilo o un grupo alquilo sustituido con hidroxilo.
5. La formulación de caucho como se especifica en la reivindicación 1 o 2, en donde el aditivo de composición de sílice es glicerolato de zinc.
6. La formulación de caucho como se especifica en la reivindicación 1 o 2, en la que el aditivo de composición de sílice se selecciona del grupo que consiste en glicerolato de magnesio y glicerolato de calcio.
7. La formulación de caucho como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aditivo de composición de sílice está presente a un nivel que está dentro del intervalo de 0,1 phr a 5 phr.
8. La formulación de caucho como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aditivo de composición de sílice está presente a un nivel que está dentro del intervalo de 0,2 phr a 2 phr.
9. La formulación de caucho como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aditivo de composición de sílice está presente en un nivel que está dentro del intervalo de 0,5 phr a 1,5 phr.
10. La formulación de caucho como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero de caucho se selecciona del grupo que consiste en caucho natural, caucho de poliisopreno sintético, caucho de polibutadieno, caucho de isopreno-butadieno, caucho de estireno butadieno, caucho de estireno-isopreno y caucho de estireno-isopreno-butadieno.
11. La formulación de caucho como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el polímero de caucho es un elastómero acoplado a estaño o silicio preparado por polimerización en solución orgánica.
12. La formulación de caucho como se especifica en la reivindicación 2, en donde el aditivo de composición de sílice comprende además un auxiliar de procesamiento y una resina de hidrocarburo.
13. La formulación de caucho como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aditivo de composición de sílice comprende además un agente de acoplamiento de sílice.
14. La formulación de caucho como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aditivo de composición de sílice comprende además un segundo polímero de caucho.
15. Un neumático que comprende una carcasa de forma generalmente toroidal con una banda de rodadura circunferencial externa, dos talones separados, al menos una capa que se extiende de talón a talón y paredes laterales que se extienden radialmente desde y que conectan dicha banda de rodadura a dichos talones, en donde dicha banda de rodadura está en contacto con el suelo, y en donde dicha banda de rodadura está compuesta por la formulación de caucho como se especifica en cualquiera de las reivindicaciones precedentes.