

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 675 268**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/04** (2006.01)

**C08J 3/21** (2006.01)

**C08J 3/22** (2006.01)

**C08K 5/01** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **26.10.2012 PCT/EP2012/071288**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.05.2013 WO13064434**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2012 E 12780479 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.05.2018 EP 2773692**

54 Título: **Mezcla madre húmeda de NdBR**

30 Prioridad:

**03.11.2011 WO PCT/US2011/059134**

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

**10.07.2018**

73 Titular/es:

**ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)**

**Alte Heerstrasse 2**

**41540 Dormagen, DE**

72 Inventor/es:

**KLOPPENBURG, HEIKE;**

**LUCASSEN, ALEX;**

**HARDY, DAVID;**

**GROSS, THOMAS y**

**DOUGLAS, JUDY, ELIZABETH**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 675 268 T3**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

## DESCRIPCIÓN

Mezcla madre húmeda de NdBR

5 La presente invención se refiere a una mezcla madre húmeda de NdBR para la producción de cauchos vulcanizados con resistencia a rodamiento mejorada, y a su producción y uso.

10 Numerosos productos de significancia económica están formados de composiciones elastoméricas, dispersando los rellenos en una amplia diversidad de diferentes elastómeros sintéticos, caucho natural o mezclas de elastómero. Por ejemplo, el negro de carbón se usa mucho como agente reforzante en el caucho natural y otros elastómeros. Para posibilitar el uso de tales mezclas para su uso en sectores particulares de aplicación, generalmente se producen las denominadas mezclas madre, es decir, una premezcla de carga, elastómero y diversos aditivos opcionales, por ejemplo, un aceite de extensión.

15 Generalmente se entiende que las propiedades de un negro de carbón influyen las propiedades de los compuestos de caucho o de polímero que comprenden negro de carbón. En la producción de neumáticos, generalmente es deseable usar compuestos de la banda de rodadura que comprenden negro de carbón los cuales tienen satisfactoria distribución de relleno y unión de relleno. A mejor unión de relleno de un compuesto de caucho, menor efecto Payne y menor disipación de energía resultante de la libre movilidad entre la matriz de polímero y los rellenos en la banda  
20 de rodadura de un neumático que se produce con el compuesto de caucho, y menor resistencia a rodamiento y, por lo tanto, mayor ahorro de combustible que se puede conseguir mientras se conduce.

25 En la producción de neumáticos, generalmente es también deseable usar compuestos de la banda de rodadura en los que están incorporados negros de carbón que tienen histéresis satisfactoria. La histéresis de un compuesto de caucho se refiere a la energía que se libera bajo deformación. Los neumáticos que se producen con compuestos de la banda de rodadura que tienen valores de histéresis inferiores tendrán una resistencia a rodamiento reducida, lo cual da como resultado reducido consumo de petróleo del vehículo en el que se usa el neumático.

30 La técnica anterior describe diversos negros de carbón de estructura variante. Al usar estos diferentes tipos de negros de carbón, se producen mezclas madre de negro de carbón con diversas cualidades adecuadas para los diferentes campos de uso. No solamente la selección de los negros de carbón juega un papel importante en la producción de la mezcla madre de negro de carbón, si no que otro factor importante es la selección de las composiciones elastoméricas. Por ejemplo, para solo el sector de los neumáticos de vehículo de motor, hay diferentes composiciones elastoméricas posibles que son utilizables para la banda de rodadura o el perfil, las  
35 paredes laterales, la malla de acero y la carcasa.

Otros campos de uso incluyen, por ejemplo, cojinetes del montaje del motor, correas y similares.

40 Aunque se pueden conseguir un amplio rango de características de realización usando los materiales y las técnicas de producción actualmente disponibles, hay una necesidad constante en la industria de desarrollar composiciones elastoméricas que tengan propiedades mejoradas y que reduzcan los costes y la complejidad de las actuales técnicas de producción.

45 La producción de tales mezclas madre implica la producción mediante la mezcla vigorosa del negro de carbón u otro relleno con caucho natural u otro elastómero, que implica mezcla prolongada y relativamente vigorosa, con las siguientes desventajas: que surgen incrementados costes de energía, tiempos de producción y asuntos similares.

50 Además se sabe que, para los negros de carbón con particular propiedades superficiales y estructurales, es imposible o comercialmente inviable con el aparato de mezcla y las técnicas convencionales producir mezclas madre económicamente utilizables.

Para alcanzar una buena calidad y consistencia de la mezcla madre, un importante factor es la buena dispersión de negro de carbón en los compuestos de caucho.

55 Es bien sabido que los negros de carbón con área superficial y estructura mayor o menor se pueden usar para obtener las características de realización de una composición elastomérica. Por ejemplo, se sabe que los negros de carbón con mayor área superficial y menor estructura mejoran la resistencia al crecimiento de fractura y la estabilidad a corte y desconchado, y también la resistencia a la abrasión y otras cualidades.

60 Generalmente, las mezclas madre se producen en una técnica de mezcla en seco, procesando la composición elastomérica con el negro de carbón u otro aditivo mediante mezcla repetida en una amasadora y/o laminadora con largos tiempos de almacenamiento intermedios.

65 Además de estas técnicas de mezcla en seco, se sabe que el látex y una suspensión de negro de carbón se pueden suministrar continuamente en un tanque de coagulación mientras se agita. Tales técnicas de "volumen" generalmente se usan en el caso de elastómeros sintéticos. El tanque de coagulación contiene un coagulante, por

ejemplo, sal o una solución ácida acuosa (típico un pH de 2,5 a 4). El látex y la suspensión de negro de carbón se mezclan y coagulan en el tanque de coagulación para dar pequeños grumos húmedos. Los grumos y el efluente ácido se separan uno de otro y, a continuación, los grumos se vierten en un segundo tanque con un aparato agitador, en el que se lavan. Posteriormente, se introduce una etapa de secado.

5 Tal proceso está descrito en el documento US 4.029.633. El documento de patente americana 3.048.559 también describe tal proceso de producción, en el que se añade una solución coagulante sal o ácido .

10 El documento WO 2009/021906 A1 se refiere a polímeros de dieno nanoestructurados, su producción y su uso. En detalle, se obtienen polímeros nanoestructurados basados en dienos conjugados mediante polimerización de dienos conjugados con catalizadores de tierras raras y posterior reacción con un agente de nanoacoplamiento.

15 El documento US 2005/222317 A1 describe una composición de caucho (COM) obtenida disolviendo BR o SBR polimerizado en solución que tiene una Tg de -100 °C a -40 °C en un disolvente orgánico para formar una solución de caucho de partida, añadiendo y mezclando a la misma sílice o una mezcla de negro de carbón y sílice, agente de acoplamiento a silano, agente de reblandecimiento, seguido de secado para obtener una mezcla madre (MM) del sílice o de negro de carbón/sílice con caucho, añadiendo a la misma BR o SBR (R) que tiene una Tg de al menos 10 °C más que la Tg del caucho de partida en la MM, y mezclando en un mezclador interno, en el que la relación MMF/COMF de la concentración de MMF del sílice o la mezcla de negro de carbón y el sílice basado en el caucho  
20 en la MM y la concentración de COMF del sílice o la mezcla de negro de carbón y sílice basado en la COM es de 1,2 a 3,0.

25 El documento WO 2011/101399 A1 se refiere a polibutadieno catalizado por neodimio bimodal de alto peso molecular, que tiene un alto contenido de unidades de cis-1,4 de >95 % y un bajo contenido de 1,2-vinilo de <1 %, en el que el polibutadieno comprende una fracción principal polimérica lineal y una fracción de polímero ramificada de larga cadena, en el que la fracción principal polimérica tiene un incremento de >0,5 y la fracción de polímero ramificada de larga cadena tiene un incremento de <0,3 en la relación de RGM.

30 Actualmente se ha encontrado que un tipo de negro de carbón específico es de idoneidad particularmente buena para la producción de la mezcla madre de NdBR, que tanto la procesabilidad como los cauchos vulcanizados obtenidos de la misma tienen propiedades mejoradas.

35 Por lo tanto, es un objetivo de la invención producir un mezcla madre húmeda de NdBR con la cual se pueden producir cauchos vulcanizados con propiedades mejoradas y, en el trascurso de su producción, se pueden reducir las etapas del proceso, y así también los costes de producción. Para alcanzar este objetivo, se presenta una mezcla madre húmeda de NdBR, la cual comprende un polibutadieno catalizado por neodimio que tiene una alta proporción de unidades de cis-1,4 de >95 % y una baja proporción de contenido de 1,2-vinilo de <1 %, con restringida polidispersidad de <3, con una viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub> 100 °C) entre 30 y 90 MU, con un alto índice de linealidad (relación de viscosidad de la solución y viscosidad de Mooney) de 3 a 10 mPas/MU y con una relajación de Mooney después de 30 segundos de 2 a 12 %, siendo esta última preparada por medio de polimerización en  
40 solución, al menos un negro de carbón, teniendo el negro de carbón un número de absorción de yodo (ION) entre 80 y 210 mg/g, medido según ASTM D1510 (ISO-1304), y un número de absorción de aceite (OAN) entre 75 y 150 ml/100 g, medido según ASTM D2414, y un aceite.

45 En detalle, la presente invención proporciona un proceso para producir una mezcla madre húmeda de NdBR, caracterizada por que el proceso comprende las siguientes etapas:

50 a) suspender un negro de carbón en un líquido, preferentemente en agua, hexano o una mezcla de agua/hexano, formando de ese modo una suspensión líquida de negro de carbón, en el que el negro de carbón tiene un número de absorción de yodo (ION) entre 95 y 210 mg/g, medido según ASTM D1510, y un número de absorción de aceite (OAN) entre 80 y 140 ml/100 g, medido según ASTM D2414, y en el que el negro de carbón está presente como 10 a 35 % de la suspensión líquida de negro de carbón,

55 b) mezclar un polibutadieno catalizado por neodimio preparado por una polimerización en solución con la suspensión líquida de negro de carbón, teniendo el polibutadieno catalizado por neodimio una alta proporción de unidades cis-1,4 de >95 % y una baja proporción de contenido de 1,2 vinilo de <1 %, con restringida polidispersidad determinada a partir de cromatografía de permeación en gel de menos de 3, con una viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub> 100 °C) entre 30 y 90 MU, con un índice de linealidad alto (relación de viscosidad de la solución y viscosidad de Mooney) de 3 a 10 mPas/MU y con una relajación de Mooney después de 30 segundos de 2 a 12 %, en el que la cantidad de negro de carbón es al menos 30 a 100 phr de negro de carbón, basado en el contenido de polibutadieno total,

60 c) añadir un aceite después de esto o antes de esto o durante esto, en el que el aceite a usar es 0,1 phr a 30 phr, basado en el polibutadieno total,

d) añadir un estabilizador y

65 e) a continuación, eliminar el líquido mediante un proceso separador (*stripping*).

Se ha encontrado que, sorprendentemente, es posible con este tipo de negro de carbón y este NdBR producir una

mezcla madre húmeda de NdBR según el método anteriormente descrito el cual es adecuado para la producción de cauchos vulcanizados para neumáticos de vehículo de motor con resistencia a rodamiento mejorada, y al mismo tiempo es producible de una manera simple y económicamente ventajosa.

5 Los negros de carbón generalmente se caracterizan basándose en las propiedades analíticas. El área superficial específico del negro de carbón se presenta como el número de absorción de yodo (ION), siendo el yodo no unido determinado por una ruta yodométrica por titulación de nuevo con solución de tiosulfato de sodio.

10 El número de absorción de aceite (OAN) se determina mediante una medida de volumen vacío, análogamente al método de ensayo ASTM D2414-09. Con este propósito, el aceite se somete a titulación en una muestra de partículas de negro de carbón secas en una amasadora a un ritmo constante. El aceite se mezcla con el negro de carbón. Después de que se haya llenado el volumen vacío de las partículas de negro de carbón, las partículas de negro de carbón se humedecen sobre la superficie y las partículas se adhieren unas a otras después de que se distribuyan en la fase de aceite líquido. El par máximo describe el OAN.

15 Los polibutadienos se usan como constituyentes importantes de mezclas de caucho en la industria del neumático, siendo deseable mejorar las propiedades finales, por ejemplo, reducir la resistencia a rodamiento y la abrasión. Los polibutadienos con una alta proporción de unidades de cis-1,4 se han producido a gran escala industrial durante algún tiempo y se usan para la producción de neumáticos y otros productos de caucho, y para la modificación del impacto de poliestireno.

20 Para alcanzar altas proporciones de unidades de cis-1,4, actualmente se están usando catalizadores particularmente eficaces basados en compuestos de tierra rara, y estos están descritos, por ejemplo, en los documentos EP-A1 0 011 184 y EP-B-A1 0 007 027.

25 Se sabe a partir de la técnica anterior que específicamente los polibutadienos catalizados por neodimio en el grupo de los altos cis-polibutadienos tienen propiedades particularmente ventajosas con respecto a la resistencia a rodamiento, abrasión y resiliencia de recuperación.

30 Es sabido por los expertos en la técnica que los polibutadienos con restringida polidispersidad se producen usando catalizadores de sitio único estructuralmente definidos basados en complejos de alilo de las tierras raras, como se describe, por ejemplo, en *Macromolecular Chemistry and Physics*, 2002 (203/7) 1.029-1.039.

35 En la producción de polibutadienos, los sistemas catalizadores usados juegan un papel importante.

40 El catalizador de neodimio usado en la industria, por ejemplo, es un sistema de Ziegler/Natta que se forma a partir de varios componentes catalizadores. En el sistema catalizador de Ziegler/Natta, los 3 componentes catalizadores conocidos, que normalmente consisten en una fuente de neodimio, una fuente de cloruro y un compuesto de organoaluminio se mezclan en una amplia diversidad de diferentes modos bajo condiciones particulares de temperatura, siendo el sistema catalizador preparado para la polimerización con o sin envejecimiento.

45 Los polibutadienos preferiblemente son aquellos que se han catalizado mediante sistemas que contienen neodimio. Tales sistemas son catalizadores de Ziegler/Natta basados en compuestos de neodimio que son solubles en hidrocarburos.

Los compuestos de neodimio usados son más preferiblemente carboxilatos de neodimio, alcóxidos de neodimio o fosfonatos de neodimio, especialmente neodecanoato de neodimio, octanoato de neodimio, naftenato de neodimio, 2,2-dietilhexanoato de neodimio y/o 2,2-dietilheptanoato de neodimio.

50 Se sabe que una polidispersidad (PDI) mínima da lugar a excelentes propiedades en mezclas de neumático, por ejemplo, baja resistencia a rodamiento, alta resiliencia a recuperación o baja abrasión del neumático. La polidispersidad generalmente se determina a partir de cromatografía de permeación en gel (GPC); corresponde a la relación de masa molar promedio en peso  $M_w$  y masa molar promedio en número  $M_n$ , y así representa la anchura de distribución de las masas molares.

55 Una amplia distribución de las masas molares muestra buenas características de procesamiento del caucho y de las mezclas de caucho, que se manifiesta, entre otros, en una menor viscosidad de mezcla, menor tiempo de mezcla y menores temperaturas de extrusión. Sin embargo, el perfil de las propiedades de neumático está afectado negativamente.

60 A la inversa, una polidispersidad baja tiene una correspondiente influencia sobre las características de procesamiento del polibutadieno anteriormente mencionado.

Se da preferencia a un aceite que tiene una temperatura de transición de cristal ( $T_g$ ) entre  $-80\text{ }^\circ\text{C}$  y  $-40\text{ }^\circ\text{C}$  y un nivel de extraíbles extraídos con DMSO por el método IP 346 de menos de 3 % en peso.

65 Se da preferencia a un aceite nafténico hidrogenado en el que la suma total de compuestos aromáticos policíclicos es de  $<10\text{ ppm}$  y la cantidad de alfa-benzopireno  $<1\text{ ppm}$ , medida por el ensayo de Grimmer. El ensayo de Grimmer

según el método del Prof. Grimmer, Hamburg-Ahrensburg, está publicado en *Fresenius, Analytische Chemie [Analytical Chemistry]*, 1983, volumen 314, p. 29-36.

5 Además, el negro de carbón tiene un número de absorción de yodo entre 85 y 210 mg/g, preferentemente entre 95 y 210 mg/g, más preferentemente entre 100 y 160 mg/g, medido según ASTM D1510, y un número de absorción de aceite entre 75 y 150 ml/100 g, preferentemente entre 80 y 140 ml/g, más preferentemente entre 85 y 120 ml/g, medido según ASTM D2414.

10 La unidad phr (partes por cien partes de caucho en peso) usada en este documento es la unidad de cantidad habitual en la industria del caucho para formulaciones de mezcla. La dosis de las partes en peso de las sustancias individuales siempre está basada en 100 partes en peso de los polibutadienos totales.

15 La cantidad de negro de carbón es al menos 30 a 100 phr de negro de carbón, basado en el contenido total de polibutadieno.

20 La expresión "carga" o "nivel de carga" se refiere a la cantidad de negro de carbón que se usa en la composición del compuesto de caucho con introducción del negro de carbón. También produce, en general, compuestos de caucho que tienen superior resistencia a la abrasión y resistencia al desgaste de la banda de rodadura, las cantidades del negro de carbón de la presente invención, las cuales oscilan de aproximadamente 30 a aproximadamente 100 phr, se pueden usar para 100 partes en peso del contenido de polibutadieno total en cada caso.

El aceite para usar es de 0,1 phr a 30 phr, basado en el polibutadieno total.

25 Se da preferencia al uso de más negro de carbón que aceite, siendo la diferencia entre phr de negro de carbón y phr de aceite de  $\leq 70$ .

Para asegurar la dispersión adecuada del componente de negro de carbón en el polibutadieno catalizado por neodimio, el factor de mezcla madre (MF) es de  $\leq 130$ . El factor de mezcla madre se calcula como sigue:

30 MF= viscosidad de Mooney del polibutadieno catalizado por neodimio-[phr de negro de carbón-phr de aceite]

La mezcla prolongada y relativamente vigorosa puede conseguir mejores dispersiones de negro de carbón (es decir, distribución de carga) en el polímero, pero esto también incrementa la degradación de la masa molar del polímero, lo cual es indeseable.

35 Se da preferencia a un polibutadieno catalizado por neodimio con las siguientes propiedades:

- una viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub> 100 °C) de 40 a 85 MU, preferentemente 44 a 65 MU,
- un índice de linealidad (relación de viscosidad de la solución y viscosidad de Mooney) de 4 a 8 mPas/MU,
- 40 - una relajación de Mooney después de 30 segundos de 4 a 8 %,
- una polidispersidad de  $< 2,2$ .

Además se describe una mezcla madre de NdBR que comprende

- 45 - 100 phr de polibutadienos catalizados por neodimio,
- 50 a 70 phr de negro de carbón,
- 3 a 10 phr de aceite,
- 0,2 a 2 phr de estabilizadores,

50 y opcionalmente otros asistentes.

Con respecto al método de la invención, la selección del tipo de negro de carbón específico que está pretratado reduce las fases de mezcla.

55 Generalmente, las mezclas madre se producen en 5 fases de mezcla, la fase de mezcla 1 que implica amasado de la mezcla a una temperatura particular y, a continuación, doblarla repetidamente sobre la laminadora. Posteriormente, el compuesto se almacena durante un periodo prolongado, generalmente durante 24 h, para que el compuesto se pueda enfriar. Este almacenamiento es particularmente importante para ser capaz de introducir la energía de mezcla necesaria en las fases de mezcla posteriores. Posteriormente, la premezcla se mezcla de nuevo a temperaturas mayores en el amasador, a continuación se dobla de nuevo sobre la laminadora y se estira. Se pueden añadir diferentes compuestos de mezcla en cada fase.

60

El proceso inventivo produce la mezcla madre de NdBR en solamente 2 fases de mezcla, la 1ª fase de mezcla que implica amasar los componentes y, a continuación, doblar la mezcla madre inventiva sobre la laminadora.

65 La etapa b) preferentemente se realiza hasta homogeneidad, usando el polibutadieno catalizado por neodimio

preparado, el cual está disuelto en el disolvente de polimerización.

Se da preferencia al uso de una suspensión líquida de negro de carbón al 10 a 30 % para la etapa b).

- 5 Los líquidos usados son preferentemente hidrocarburos alifáticos que pueden tener la misma composición que el disolvente de la polimerización de butadieno, o disolventes próticos tales como agua.

El disolvente y el líquido de suspensión se separan por medio de un proceso separador (*stripping*) o por medio de concentración evaporativa.

- 10 Una invención adicional es el uso de la mezcla madre húmeda de NdBR para la producción de compuestos de caucho para su uso en neumáticos, correas y suelas de zapato.

- 15 Los neumáticos, correas y suelas de zapato que comprenden esta mezcla madre húmeda de NdBR inventiva igualmente forman parte de la materia objeto de la invención.

La invención se ilustra en detalle más adelante en el presente documento por los ejemplos.

### Ejemplos

- 20 Se usó el siguiente polibutadieno:

- 1.1 **Polibutadieno catalizado por neodimio** del tipo **BUNA CB 22** de Lanxess Deutschland GmbH con las siguientes propiedades:

- 25 unidades de cis-1,4 = 97,8 %;  
 unidades de 1,2-vinilo = 0,5 %;  
 peso molecular Mn = 235 kg/mol;  
 polidispersidad Mw/Mn = 2,1;  
 30 viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub> 100 °C) = 64,9 MU;  
 viscosidad de la solución (5,43 % en tolueno, 20 °C) = 400 mPas;  
 índice de linealidad (relación de viscosidad de la solución y viscosidad de Mooney) = 6,2 mPas/MU;  
 relajación de Mooney después de 30 segundos = 4,8 %

- 35 Se usaron los siguientes negros de carbón:

- 2.1 **Negro de carbón N231** de KMF Laborchemie Handels GmbH con las siguientes propiedades:

- 40 número de absorción de yodo (ION) de 121 mg/g;  
 número de absorción de aceite (OAN) de 92 ml/100 g.

o como ejemplo comparativo

- 2.2 **Negro de carbón N326** de KMF Laborchemie Handels GmbH con las siguientes propiedades:

- 45 número de absorción de yodo (ION) de 82 mg/g;  
 número de absorción de aceite (OAN) de 72 ml/100 g.

Tabla 1: Composición de las mezclas madre

50

	Polímero	Negro de carbón	Aceite	Estabilizador
Ejemplo M	100 phr Buna CB 22	60 phr N231	5 phr TDAE	1 phr Vulkanox 4020
Ejemplo comparativo M1	100 phr Buna CB 22	55 phr N231	5 phr TDAE	1 phr Vulkanox 4020

### Ejemplo M:

#### Producción de una mezcla madre inventiva con Buna CB 22 con N231

- 55 A una temperatura de 20 °C, se cargó inicialmente un tanque agitado de 60 l con 19 kg de una solución al 9,54 % del NdBR Buna CB 22 en hexano técnico. Se cargaron inicialmente 1,09 kg de negro de carbón N231 en un tanque agitado de 30 l, se añadieron 6 kg de hexano y se usó un agitador de tanque para agitar la mezcla a 700 rpm. Esta mezcla de negro de carbón se añadió posteriormente a la solución de polibutadieno mientras se agitaba en poco  
 60 menos de 2 horas. Posteriormente, se añadieron 90,6 g de aceite de TDAE y 18 g del estabilizador Vulkanox 4020 fundido, y la mezcla se agitó durante unos 15 min más. El disolvente se separó en un separador de una fase

continuo con una destilación a vapor. La mezcla madre húmeda se secó a masa constante a 60 °C en una vitrina de secado al vacío.

**Ejemplo comparativo M1:**

5

**Producción de una mezcla madre con Buna CB 22 y N 326**

10 A una temperatura de 20 °C, se cargó inicialmente un tanque agitado de 60 l con 19 kg de una solución al 9,54 % del Nd-BR Buna CB 22 en hexano técnico. Se cargaron inicialmente 1,09 kg de negro de carbón N326 en un tanque agitado de 30 l, se añadieron 6 kg de hexano y se usó un agitador de tanque para agitar la mezcla a 700 rpm. Esta mezcla de negro de carbón se añadió posteriormente a la solución de polibutadieno mientras se agitaba en poco menos de 2 horas. Posteriormente, se añadieron 90,6 g de aceite de TDAE y 18 g del estabilizador Vulkanox 4020 fundido, y la mezcla se agitó durante unos 15 min más. El disolvente se separó en un separador de una fase  
15 secado al vacío.

**Producción de una mezcla vulcanizada usando las mezclas madre producidas anteriormente**

20

Para la medición de algunos cambios en las propiedades, se produjeron y ensayaron las mezclas vulcanizadas.

Tabla 2: Formulación de las mezclas

	Ejemplo VM	Ejemplo comparativo VM1	Ejemplo comparativo V1
Ejemplo M	165		
Ejemplo comparativo M1		160	
BUNA CB 22			100
CORAX N 326			55
VIVATEC 500			5
EDENOR C 18 98-100	2	2	2
VULKANOX 4020/LG	2	2	2
VULKANOX HS/LG	2	2	2
BLANCO DE ZINC, SELLO ROJO	4	4	4
ANTILUX 654	2,5	2,5	2,5
GROUND SULPHUR 90/95 CHANCEL	1,4	1,4	1,4
VULKACIT CZ/C	1,5	1,5	1,5

\* phr = partes por cien de caucho

25

Corax N 326 y N 231 como negro de carbón de KMF Laborchemie Handels GmbH

Vivatec 500 como aceite de Hansen & Rosenthal

Blanco de zinc, sello rojo, como óxido de zinc de Grillo Zinkoxid GmbH

EDENOR C 18 98-100 como ácido esteárico de Cognis Deutschland GmbH

Vulkanox® 4020/LG y Vulkanox® HS/LG como estabilizadores de Lanxess Deutschland GmbH

30

Vulkacit® CZ/C como acelerador de Lanxess Deutschland GmbH

Antilux 654 como estabilizador de Rhein Chemie Rheinau GmbH

RHENOGRAN IS 60-75 como azufre de Rhein Chemie Rheinau GmbH

**Ejemplo VM y ejemplo comparativo VM1**

35

**Producción de mezcla vulcanizada usando la mezcla madre**

La producción se efectuó según la formulación de la Tabla 2 en un Brabender de 350 ml a 40 rpm. Después de un tiempo de mezcla de 5 min, la mezcla se procesó sobre una laminadora, la lámina ablandada resultante se cortó tres veces a la derecha y a la izquierda, y la lámina se dobló tres veces.  
40

**Ejemplo comparativo V1**

**Producción de mezcla vulcanizada sin la mezcla madre**

45

La producción se efectuó según la formulación de la Tabla 2 en un Brabender de 350 ml a 40 rpm. En una primera fase, se mezclaron el Buna CB22, negro de carbón, aceite y componentes estabilizadores. Después de un tiempo de mezcla de 5 min, la mezcla se procesó en una laminadora, la lámina ablandada resultante se cortó tres veces a la derecha y a la izquierda, y la lámina se dobló tres veces. La premezcla se almacenó durante la noche, en el trascurso de lo cual se enfrió a temperatura ambiente. En una tercera fase, la premezcla se mezcló con el resto de los componentes en un Brabender a 40 rpm. Después de un tiempo de mezcla de 5 min, la mezcla se procesó en  
50

una laminadora, la lámina ablandada resultante se cortó tres veces a la derecha y a la izquierda, y la lámina se dobló tres veces.

Tabla 3: Propiedades del ejemplo inventivo VM y el ejemplo comparativo V1

5

	Ejemplo VM	Ejemplo comparativo V1	Cambio de mezcla madre seca a húmeda en %
Viscosidad de Mooney a 100 °C ML <sub>1+4</sub> MU	105	113	92 %
Propiedades de vulcanizado			
Resiliencia de recuperación a 60 °C %	63	61	103 %
Dureza a 60 °C ShA	64	65	
Amortiguador dinámico DIN 53513, 1K/min, 10 Hz			
E'(0 °C) MPa	20,0	25,2	
E'(60 °C) MPa	14,1	16,0	
E''(0 °C) MPa	1,96	2,81	
E''(60 °C) MPa	1,07	1,41	
tan d (0 °C)	0,098	0,111	
tan d (60 °C)	0,076	0,088	86 %

10

La Tabla 3 muestra las propiedades del ejemplo inventivo VM y el ejemplo comparativo V1. Los cambios de ejemplo comparativo V1 a ejemplo inventivo VM se presentan en porcentaje, habiendo sido definido el ejemplo comparativo V1 como 100 %. El ejemplo inventivo VM tiene una distribución de carga mucho mejor, reconocible por la reducción en la viscosidad de Mooney, y un mejoramiento en la propiedad de resistencia a rodamiento, evidente mediante un incremento en la resiliencia de recuperación a 60 °C y un descenso en el factor de pérdida tangente delta (tan d) a 60 °C.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Proceso para la producción de una mezcla madre húmeda de NdBR, caracterizado por que el proceso comprende las siguientes etapas:
- 10 a) suspender un negro de carbón en un líquido, formando de ese modo una suspensión líquida de negro de carbón, en donde el negro de carbón tiene un número de absorción de yodo (ION) entre 95 y 210 mg/g, medido según ASTM D1510, y un número de absorción de aceite (OAN) entre 80 y 140 ml/100 g, medido según ASTM D2414, y en donde el negro de carbón está presente como del 10 al 35 % de la suspensión líquida de negro de carbón,
- 15 b) mezclar un polibutadieno catalizado por neodimio preparado mediante una polimerización en solución con la suspensión líquida de negro de carbón, teniendo el polibutadieno catalizado por neodimio una alta proporción de unidades de cis-1,4 de >95 % y una baja proporción de contenido de 1,2 vinilo de <1 %, con restringida polidispersidad determinada a partir de cromatografía de permeación en gel de menos de 3, con una viscosidad de Mooney (ML<sub>1+4</sub> 100 °C) de entre 30 y 90 MU, con un índice de linealidad alto (relación de viscosidad de la solución y viscosidad de Mooney) de 3 a 10 mPas/MU con una relajación de Mooney después de 30 segundos del 2 al 12 %, en donde la cantidad de negro de carbón es al menos de 30 a 100 phr de negro de carbón, basado en el contenido de polibutadieno total,
- 20 c) añadir un aceite después de esto o antes de esto o durante esto, en donde el aceite a usar es 0,1 phr a 30 phr, basado en el polibutadieno total,
- d) añadir un estabilizador y
- f) a continuación, eliminar el líquido mediante un proceso separador (*stripping*).
- 25 2. Proceso según la reivindicación 1, caracterizado por que el líquido se selecciona de agua, hexano o una mezcla de agua/hexano.
3. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, comprendiendo el proceso la etapa adicional
- 30 e) añadir otros asistentes
4. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que los componentes se mezclan en cualquier secuencia en las etapas b)-d) y, si está presente, e).
- 35 5. Proceso según la reivindicación 4, caracterizado por que la etapa b) se realiza hasta homogeneidad.
6. Proceso según la reivindicación 5, caracterizado por que, para la etapa b), el polibutadieno catalizado por neodimio preparado se usa disuelto en el disolvente de polimerización.
- 40 7. Proceso según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que en la etapa a), el negro de carbón está presente como del 10 al 30 % de la suspensión líquida de negro de carbón.