

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 989**

51 Int. Cl.:

C08G 18/10 (2006.01)

C08G 18/69 (2006.01)

B29D 30/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.07.2012 PCT/EP2012/062961**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.01.2013 WO13004714**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.07.2012 E 12733091 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2729509**

54 Título: **Elastómero relleno que comprende poliuretano**

30 Prioridad:

05.07.2011 WO PCT/CN2011/076872

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.04.2019

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**LIANG, DONG;
YE, WEIHUA;
LU, YONG;
TONG, ZHEN y
CHEN, ZHAOHUI**

74 Agente/Representante:

CARVAJAL Y URQUIJO, Isabel

ES 2 706 989 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

Elastómero relleno que comprende poliuretano

La presente invención se relaciona con un método para producir un elastómero relleno en el que se produce una composición de caucho mezclando (I) caucho en bruto, (II) agente de entrecruzamiento capaz de inducir el entrecruzamiento del caucho en bruto, (III) agente de relleno, que comprenden grupos funcionales reactivos frente a isocianatos, (IV) composición polimérica terminada en isocianato y opcionalmente (V) aditivos adicionales y entrecruzamiento de la composición de caucho, en el que la composición de caucho comprende además de los compuestos (I) a (V) menos del 10% en peso de la composición de caucho total de compuestos que tienen grupos funcionales que son reactivos hacia los isocianatos y en el que la composición polimérica terminada en isocianato (IV) se aplica en una cantidad de 1 a 200% en peso con base en el peso del relleno (III). La presente invención además se relaciona con un elastómero relleno obtenible de acuerdo con dicho método y el uso de elastómeros rellenos de acuerdo con la invención como suela de zapato.

Los elastómeros producidos a partir de caucho en bruto y agente de entrecruzamiento son ampliamente conocidos. Dichos elastómeros se utilizan para muchos propósitos diferentes, desde productos domésticos hasta productos industriales. Ejemplos son suelas de zapatos, bolas, cintas elásticas, esteras, recubrimientos, por ejemplo para raquetas, globos, juntas y guantes. Los neumáticos y los tubos son los mayores consumidores de este tipo de elastómeros.

A menudo, se añaden rellenos a la composición de caucho en bruto antes del entrecruzamiento. Los rellenos se utilizan para modificar las propiedades físicas de los elastómeros y para extender el elastómero mediante la sustitución de caucho en bruto con el relleno menos costoso. Como rellenos a menudo se utilizan negro carbón, minerales como la sílice, silicatos como el caolín, el carbonato de calcio, el dióxido de silicio cristalino, el sulfato de bario y los óxidos de zinc.

Se ha encontrado que cuanto más pequeñas son las partículas de relleno, más efectivo es el mejoramiento de las propiedades físicas y mecánicas del elastómero resultante. Por lo tanto, a menudo se utilizan como rellenos sílice pirogénica o pirógena y sílice precipitada. Estos rellenos forman partículas primarias esféricas de un tamaño en el intervalo de 2 a 20 nm. Las partículas obtenidas primarias generalmente forman agregados con un tamaño de partícula de 3 a 100 nm en el que las partículas primarias están unidas entre sí por enlaces Si-O-Si. Estas partículas agregadas tienden a formar aglomerados que tienen un tamaño de partícula promedio en el intervalo de 1 µm a 1000 µm. En los aglomerados, las partículas de sílice están unidas entre sí por las fuerzas de van der Waals y los enlaces de hidrógeno formados por grupos Si-OH en la superficie de las partículas de sílice.

Con el fin de lograr un efecto positivo sobre las propiedades físicas y mecánicas de un elastómero, es esencial romper estos agregados y dispersar las partículas de relleno dentro de la composición de caucho antes del entrecruzamiento. La dispersión se puede obtener por fuerzas mecánicas como agitación fuerte, pero esto es muy energético y consume mucho tiempo y por lo general algunos agregados todavía permanecen después de la agitación.

Otra forma de romper estos aglomerados es la modificación de la superficie de las partículas de sílice mediante el recubrimiento de la superficie hidrófoba de las partículas de sílice con ceras, o polímeros que tienen partes hidrofílicas e hidrófobas como polietilen glicol polipropilen glicol o compuestos monoméricos como glicerol o trietanolamina.

Una desventaja importante de recubrir la superficie de las partículas de sílice es que la interacción entre la sílice, el recubrimiento y el caucho es solo muy débil, lo que resulta en una unión débil del relleno con las moléculas de caucho. El recubrimiento físico de las superficies de sílice se divulga, por ejemplo, en el documento EP 341383.

Se puede obtener una unión más fuerte entre la sílice y el caucho modificando químicamente la superficie de las partículas de sílice. Por lo tanto la superficie de las partículas de sílice se puede modificar por reacción con silanoles, organosilanos, fluidos de silicona o clorsilanos. Esto se divulga, por ejemplo, en el documento EP 672731. El silano más usado para esta aplicación es el bis(trietoxisililpropil) tetrasulfano, que se vende con el nombre Si69® de Degussa.

Las desventajas de los modificadores de superficie conocidos sobre la base de silanol, organosilanos, fluidos de silicona o clorsilanos son que estos productos químicos suelen ser costosos y, por lo tanto, su uso es limitado.

El documento GB 795052 divulga la modificación del aerogel de sílice con isocianatos. Preferiblemente se aplican monoisocianatos como isocianato de octadecilo. Este tratamiento hace que el aerogel sea menos hidrofílico. El aerogel obtenido se muele y se aplica como relleno en composiciones de caucho. Las partículas son más pequeñas que la malla 100, lo que corresponde a un diámetro de 254 µm. En los ejemplos se usaron partículas con un tamaño

de partícula de malla 325, que corresponde a aproximadamente 75 µm. Las partículas en la escala nanométrica no fueron divulgadas. Otros aerogeles de sílice son difíciles de obtener y caros.

Varias referencias de la técnica anterior aplican una gran cantidad de polímero terminado en isocianato (> 800% en peso con base en el peso del relleno: documento US 4 343 339; documento EP 344 512) o ningún polímero terminado en isocianato (documento US 4 726 590, documento 1 437 007).

El objetivo de la presente invención era proporcionar un elastómero con buenas propiedades físicas, como un módulo elevado, una alta resistencia a la tensión, una alta resistencia al desgarro, una alta resistencia al desgaste y un buen rendimiento frente a la fatiga. Un objeto adicional de la presente invención fue proporcionar un elastómero que tenga partículas de relleno distribuidas uniformemente sin el uso de agentes de acoplamiento con base en silanos, silanoles o fluidos de silicona.

Otro objeto de la invención era proporcionar un proceso para la producción de estos elastómeros.

El objeto de la invención se logra a través de un método para producir un elastómero relleno en el que se produce una composición de caucho mezclando (I) caucho en bruto, (II) agente de entrecruzamiento, (III) relleno, que comprende grupos funcionales reactivos hacia los isocianatos, (IV) composición polimérica terminada en isocianato y opcionalmente (V) aditivos adicionales y entrecruzamiento de la composición de caucho en los que la composición de caucho comprende además de los compuestos (I) a (V) menos del 10% en peso de la composición de caucho total de compuestos que tienen grupos funcionales siendo reactivos frente a los isocianatos y en los que la composición polimérica terminada en isocianato (IV) se aplica en una cantidad de 1 a 200% en peso con base en el peso del relleno (III).

Los elastómeros son polímeros con comportamiento elastomérico que a 20°C pueden alargarse repetidamente al menos hasta 1.5 veces su longitud y recuperar inmediatamente aproximadamente sus dimensiones iniciales una vez que se ha eliminado la fuerza requerida para el alargamiento.

El caucho en bruto (I) de acuerdo con la invención es una composición polimérica que se puede entrecruzar con elastómeros, por ejemplo, mediante vulcanización. Preferiblemente se utilizan como caucho en bruto (I), caucho de butadieno (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de isopreno (IR), caucho de estireno-isopreno-butadieno (SIBR), caucho de acrilonitrilo-butadieno (NBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de isobutenisopreno (IIR) EPDM y caucho natural (NR), ya sea puro o en la forma de mezclas entre sí. EPDM aquí es un caucho cuya preparación usa terpolimerización de eteno y de proporciones relativamente grandes de propileno, y también de un pequeño porcentaje de un tercer monómero que tiene estructura de dieno, el monómero de dieno en el caucho proporciona los dobles enlaces necesarios para la posterior vulcanización con azufre. Los monómeros de dieno utilizados principalmente son cis,cis-1,5-ciclooctadieno (COD), exo-diciclopentadieno (DCP), endo-diciclopentadieno (EDCP) y 1,4-hexadieno (HX), y entre muchos otros 5-etilideno-2-norborneno (ENB). Los cauchos en bruto (I) utilizados de manera particularmente preferible comprenden caucho natural, caucho de estireno-butadieno, o comprenden mezclas de caucho de estireno-butadieno con, por ejemplo, EPDM, o comprenden EPDM.

Preferiblemente, la viscosidad Mooney (ML₁₊₄100°C) del caucho en bruto (I) es de 20 a 80, de manera particular preferiblemente de 30 a 70 y en particular de 40 a 60, medida por un viscosímetro de disco de corte de acuerdo con el estándar de ISO 289-1 o GB/T 1232.1.

Como agente de entrecruzamiento (II) se puede aplicar cualquier compuesto que pueda inducir el entrecruzamiento del caucho en bruto (I). El agente de entrecruzamiento (II) adicional también incluye radiación rica en energía como la radiación UV o la radiación ionizante que conduce al entrecruzamiento del caucho en bruto (I). Preferiblemente, los agentes de entrecruzamiento (II) comprenden uno o más productos químicos de vulcanización. Los productos químicos de vulcanización son comúnmente conocidos y, por ejemplo, se describen en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Rubber, 4. Chemicals and Additives, 2. Vulcanization Chemicals, páginas 2 a 17, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2007, ISBN en línea: 9783527306732. Los productos químicos de la vulcanización comprenden uno o más agentes de entrecruzamiento que contienen azufre, como dicloruro de azufre, dicloruro de disulfuro, disulfuro de dimorfolilo, 2-morfolinoditiobenzotiazol, disulfuro de caprolactama, tetrasulfuro de dipentametilenoitiram, tetrasulfuro isopropilxantico o azufre elemental, o agentes de entrecruzamiento libres de azufre como peróxidos, quinona dioximina y resinas de polimetilolfenol. Preferiblemente, el agente de entrecruzamiento (II) comprende azufre elemental.

Otros agentes de entrecruzamiento pueden comprender aceleradores de vulcanización y retardadores de vulcanización comúnmente conocidos, como se divulga, por ejemplo, en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Rubber, 4. Chemicals and Additives, 2. Vulcanization Chemicals, páginas 2 a 17, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2007, en línea ISBN: 9783527306732. El agente de entrecruzamiento se aplica preferiblemente en una cantidad comúnmente aplicada para el enlace cruzado de caucho en bruto.

Como relleno (III) se puede aplicar cualquier compuesto sólido como partículas minerales o partículas poliméricas. Preferiblemente, el tamaño de partícula promedio del relleno (III) dentro del elastómero final es de 2 nm y 5 mm, en particular preferiblemente de 3 nm a 100 µm, más preferiblemente de 5 nm a 1000 µm y en particular de 5 nm a 100 nm. De acuerdo con la presente invención, diámetro de partícula indica el diámetro equivalente de partícula de acuerdo con el documento DIN 53 206. Además, en la presente invención se entiende que partícula indica un agregado de partículas de acuerdo con DIN 53 206.

Las partículas de acuerdo con la presente invención incluyen todos los rellenos usados comúnmente en composiciones de elastómeros tales como los negros carbono, sílice, silicatos, tales como silicatos de aluminio como caolinas, carbonatos tales como carbonato de calcio, sulfato de bario, dióxido de silicio cristalino tal como cuarzo triturado, óxidos metálicos tales como óxidos de zinc, hidróxidos metálicos tales como hidróxido de aluminio, o polímeros termoplásticos, tales como termoplásticos que comprenden estireno, por ejemplo poliestireno o poliestireno-acrilonitrilo (SAN), o etileno-acetato de vinilo (EVA), polietileno, polipropileno, policarbonato, poliuretano termoplástico (TPU), cloruro de polivinilo (PVC), o elastómeros termoplásticos con base en copolímeros de bloques de estireno-butadieno-estireno o en copolímeros de bloques de estireno-isopreno-estireno, o mezclas compuestas de los termoplásticos especificados entre sí.

Los rellenos (III) contienen grupos funcionales reactivos frente a isocianatos, tales como grupos de hidrógeno activo. Dicho hidrógeno activo, por ejemplo, se puede encontrar en los grupos -OH, -NH₂ o -NH en su superficie. Más preferiblemente, los rellenos comprenden rellenos minerales, especialmente sílice.

La sílice se usa preferiblemente como sílice precipitada o sílice pirogénica y preferiblemente tiene un diámetro de partícula primaria de 2 a 100 nm, particularmente preferiblemente de 2 a 50 nm y en particular de 3 a 30 nm. Preferiblemente, estas sílices tienen un área superficial de CATB de 50 a 700 m²/g, más preferiblemente de 100 a 400 m²/g. Por ejemplo, las sílices disponibles comercialmente con el nombre comercial Ultrasil® de Evonik, Zeosil® de Rhodia y Hi-Sil® de PPG industries Inc. pueden aplicarse como rellenos (III). Preferiblemente, los rellenos se usan en una cantidad de 1 a 200, más preferiblemente de 10 a 150% y especialmente preferido de 20 a 100%, con base en el peso del caucho en bruto (I).

Como polímeros terminados en isocianato (IV) se aplica cualquier polímero con un peso molecular promedio nominal de más de 400 g/mol, preferiblemente más de 1.000 g/mol y particularmente de manera preferible más de 2.000 g/mol. Los polímeros terminados en isocianato (IV) de acuerdo con la invención pueden comprender uno o más grupos isocianato. Preferiblemente, los polímeros terminados en isocianato (IV) tienen de 1 a 5, más preferiblemente de 2 a 3 y en particular 2 grupos isocianato por molécula.

Preferiblemente, la composición polimérica terminada en isocianato (IV) se puede obtener por reacción o mezcla de poliisocianatos (a) con compuestos poliméricos (b) reactivos hacia los isocianatos y también, si es apropiado, con extensores de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (c), donde se utiliza un exceso del poliisocianato (a). Preferiblemente, la composición polimérica terminada en isocianato (IV) comprende grupos compatibles o reactivos con el caucho en bruto (I), tal como se selecciona del grupo, que consiste en grupos hidrófobos, grupos que comprenden dobles enlaces carbono-carbono o grupos que comprenden enlaces de azufre-azufre o una combinación de estos grupos.

Los poliisocianatos (a) que se pueden usar aquí son cualquiera de los isocianatos mono-, di- o polifuncionales alifáticos, cicloalifáticos y aromáticos conocidos por la técnica anterior, o cualquier otra mezcla deseada de los mismos. Los ejemplos son difenilmetano 4,4'-, 2,4'-, y 2,2'-diisocianato, mezclas compuestas de diisocianatos de difenilmetano monoméricos y de homólogos de diisocianato de difenilmetano que tienen un mayor número de anillos (polímero MDI), diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno (HDI), diisocianato de isofozona (IPDI), naftaleno 1,5-diisocianato (NDI), tolueno 2,4,6-triisocianato y tolueno 2,4- y 2,6-diisocianato (TDI), o una mezcla de los mismos.

Es preferible usar 2,4-diisocianato de tolueno, 2,6-diisocianato de tolueno, 2,4'-diisocianato de difenilmetano y 4,4'-diisocianato de difenilmetano, y homólogos de diisocianato de difenilmetano que tienen un mayor número de anillos (polímero MDI), y también mezclas de estos isocianatos, uretonimina en particular una mezcla compuesta de diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida y 4,4'-diisocianato de difenilmetano, como poliisocianato (a).

Los compuestos poliméricos (b) utilizados que son reactivos frente a isocianatos pueden ser cualquiera de los compuestos que tienen al menos dos átomos de hidrógeno reactivos frente a grupos isocianato y que tienen un peso molecular de 300 g/mol y más. Es preferible usar poliesteres, polieteres o moléculas que tengan grupos amino primarios o secundarios en su extremo como los poliesteres terminados en amina. En particular, se prefiere usar polieteres o poliesteres o mezclas de polieteres y poliesteres. Preferiblemente, la composición polimérica terminada en isocianato (IV) comprende grupos hidrófobos o grupos reactivos al caucho en bruto (I). Estos grupos hidrófobos o grupos reactivos al caucho en bruto (I) generalmente forman parte de los compuestos poliméricos (b),

mientras que estos compuestos poliméricos (b) se pueden preparar agregando materiales de partida funcionalizados a los otros materiales de partida generalmente utilizados para la producción del compuesto polimérico reactivo hacia los isocianatos (b). Así, por ejemplo, los materiales de partida comunes para la producción del compuesto (b) pueden modificarse, por ejemplo, con grupos hidrófobos, grupos que comprenden dobles enlaces carbono-carbono o grupos que comprenden enlaces de azufre-azufre.

Los polieteroles adecuados se preparan mediante procesos conocidos, por ejemplo, mediante polimerización aniónica a partir de uno o más óxidos de alquileo que tienen de 2 a 4 átomos de carbono en el radical alquileo, utilizando hidróxidos de metales alcalinos o alcoholatos de metales alcalinos como catalizadores, y con adición de al menos una molécula iniciadora que comprende de 2 a 5, preferiblemente de 2 a 4, y de manera particularmente preferible de 2 a 3, en particular 2, átomos de hidrógeno reactivos en la molécula, o mediante polimerización catiónica utilizando ácidos de Lewis, tal como pentacloruro de antimonio o eterato de trifluoruro de boro. Otros catalizadores que se pueden usar son compuestos de cianuro multimetal, conocidos como catalizadores DMC. Ejemplos de óxidos de alquileo adecuados son tetrahidrofurano, óxido de 1,3 propileno, óxido de 1,2 butileno, óxido de 2,3 butileno, y preferiblemente óxido de etileno y óxido de 1,2 propileno. Los óxidos de alquileo se pueden usar individualmente, en alternancia en sucesión, o en la forma de una mezcla. Es preferible usar óxido de 1,2 propileno, óxido de etileno o una mezcla compuesta de óxido de 1,2 propileno y óxido de etileno.

Las moléculas iniciadoras que pueden usarse son preferiblemente agua o alcoholes di y trihídricos, por ejemplo etilen glicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dietilen glicol, dipropilen glicol, 1,4-butanodiol, glicerol y trimetilolpropano.

En una realización preferida, se emplean poliéteres que comprenden un grupo hidrófobo. La incorporación de grupos hidroxilo en aceites y grasas se efectúa principalmente por epoxidación del doble enlace olefínico presente en estos productos, seguida de la reacción de los grupos epóxido formados con un alcohol monohídrico o polihídrico. El anillo epóxido se convierte en un grupo hidroxilo o, en el caso de alcoholes polifuncionales, una estructura que tiene un número mayor de grupos OH. Dado que los aceites y las grasas son generalmente ésteres de glicerilo, las reacciones de transesterificación simultáneas tienen lugar durante las reacciones mencionadas anteriormente. Los compuestos así obtenidos tienen preferiblemente un peso molecular en el intervalo de 500 a 1500 g/mol. Tales productos están disponibles, por ejemplo, de Henkel.

La funcionalidad de los polioles de poliéter preferidos, particularmente los polioles de polioxipropileno o los polioles de polioxietileno de polioxipropileno, es de 2 a 5, de manera particularmente preferible de 2 a 3, y su masa molar es de 400 a 9000 g/mol, preferiblemente de 1000 a 6000 g/mol, particularmente preferiblemente de 1500 a 5000 g/mol, y en particular de 2000 a 4000 g/mol. El poliéter de poliol usado particularmente de manera preferible comprende polipropilenglicol cuya masa molar en promedio ponderado es de 1500 a 2500 g/mol.

Los polioles de poliéster se pueden preparar, por ejemplo, a partir de ácidos dicarboxílicos orgánicos que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente ácidos dicarboxílicos alifáticos que tienen de 4 a 6 átomos de carbono, y alcoholes polihídricos, preferiblemente dioles, que tienen de 2 a 12 átomos de carbono, preferiblemente de 2 a 6 átomos de carbono. Ejemplos de posibles ácidos dicarboxílicos son: ácido succínico, ácido glutárico, ácido adípico, ácido subérico, ácido azelaico, ácido sebáico, ácido decanodicarboxílico, ácido maleico, ácido fumárico, ácido ftálico, ácido isoftálico y ácido tereftálico. Los ácidos dicarboxílicos se pueden usar ya sea individualmente o en mezcla unos con otros. En lugar de los ácidos dicarboxílicos libres, es posible usar los correspondientes derivados de ácido dicarboxílico, por ejemplo ésteres dicarboxílicos de alcoholes que tienen de 1 a 4 átomos de carbono o anhídridos dicarboxílicos. Ejemplos de alcoholes dihídricos y polihídricos, en particular dioles, son: etanodiol, dietilen glicol, 1,2- o 1,3-propanodiol, dipropilenglicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol, 1,6-hexanodiol, 1,10-decanodiol, glicerol y trimetilolpropano. Se prefiere usar etanodiol, dietilen glicol, 1,4-butanodiol, 1,5-pentanodiol y 1,6-hexanodiol. También es posible usar polioles de poliéster derivados de lactonas, por ejemplo ϵ -caprolactona, o ácidos hidroxicarboxílicos, por ejemplo ácido ω -hidroxicaproico.

Para preparar los polioles de poliéster, pueden policondensarse los ácidos policarboxílicos orgánicos, por ejemplo aromáticos y preferiblemente alifáticos y/o derivados y alcoholes polihídricos en la ausencia de catalizadores o preferiblemente en la presencia de catalizadores de esterificación, ventajosamente en una atmósfera de gas inerte, por ejemplo nitrógeno, monóxido de carbono, helio, argón, etc., en estado fundido a temperaturas de 150 a 250°C, preferiblemente de 180 a 220°C, si es apropiado bajo presión reducida, al índice de ácido deseado que es preferiblemente menor que 10, de manera particular preferiblemente menos de 2. En una realización preferida, la mezcla de esterificación se policondensa a las temperaturas mencionadas anteriormente a un índice de acidez de 80 a 30, preferiblemente de 40 a 30, bajo presión atmosférica y posteriormente bajo una presión de menos de 500 mbar, preferiblemente de 50 a 150 mbar. Los posibles catalizadores de esterificación son, por ejemplo, los catalizadores de hierro, cadmio, cobalto, plomo, zinc, antimonio, magnesio, titanio y estaño en la forma de metales, óxidos metálicos o sales metálicas. Sin embargo, la policondensación también se puede llevar a cabo en la fase líquida en la presencia de diluentes y/o agentes de arrastre, por ejemplo benceno, tolueno, xileno o clorobenceno, para destilar azeotrópicamente el agua de condensación. Para preparar los polioles de poliéster, los ácidos policarboxílicos orgánicos y/o derivados y alcoholes polihídricos se policondensan ventajosamente en una proporción molar de 1:1-1.8, preferiblemente 1:1.05-1.2.

Los polioles de poliéster obtenidos tienen preferiblemente una funcionalidad de 2 a 4, en particular de 2 a 3, y un peso molecular de 400 a 5000 g/mol, preferiblemente de 800 a 2500 g/mol.

En una realización preferida, al menos una parte de las sustancias de partida para la preparación del poliéster comprende un grupo que puede formar enlaces físicos o químicos con el caucho en bruto (I). Estos grupos pueden ser grupos hidrófobos o grupos reactivos a las funcionalidades del caucho en bruto (I). Los materiales de partida útiles para preparar poliésteres hidrófobos incluyen además sustancias hidrófobas. Las sustancias hidrófobas comprenden sustancias insolubles en agua que comprenden un radical orgánico apolar y que también tienen al menos un grupo reactivo seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, ácido carboxílico, éster carboxílico o mezclas de los mismos. El peso equivalente de los materiales hidrófobos está preferiblemente entre 130 y 1000 g/mol. Se pueden usar por ejemplo los ácidos grasos, tal como ácido esteárico, ácido oleico, ácido palmítico, ácido láurico o ácido linoleico, y también las grasas y aceites, por ejemplo, aceite de ricino, aceite de maíz, aceite de girasol, aceite de soja, aceite de coco, aceite de oliva o aceite de pino.

En otra realización preferida, uno de los materiales de partida para la producción del poliésterol es un ácido transformado en hidrófobo. Este ácido transformado en hidrófobo se puede obtener haciendo reaccionar un diácido insaturado, por ejemplo un diácido carboxílico α,β -insaturado o sus derivados con agentes hidrófobos que tienen grupos reactivos frente a la insaturación. Los agentes que transforman en hidrófobo que pueden usarse preferiblemente comprenden compuestos hidrófobos que comprenden al menos un doble enlace carbono-carbono, por ejemplo poliisobutileno lineal o ramificado, polibutadieno, poliisopreno y ácidos grasos insaturados o sus derivados. La reacción con los agentes que transforman en hidrófobo aquí tiene lugar mediante procesos conocidos por los expertos en la técnica, que usan una reacción de adición del agente que transforma en hidrófobo sobre el doble enlace en las proximidades del grupo carboxi, como se describe a modo de ejemplo en las especificaciones alemanas abiertas a consulta pública DE 195 19 042 y DE 43 19 671. En este caso, es preferible comenzar a partir de poliisobutileno cuya masa molar es de 100 a 10 000 g/mol, en particular preferiblemente de 500 a 5000 g/mol, y en particular de 550 a 2000 g/mol. La ventaja del producto de reacción de un diácido insaturado o sus derivados con un agente que transforma en hidrófobo que comprende más de un doble enlace carbono-carbono es que el poliéster producido puede unirse al caucho en bruto (I) durante el entrecruzamiento, por ejemplo mediante vulcanización.

Cuando los poliésteres comprenden sustancias hidrófobas, la proporción del contenido de monómero total del alcohol poliéster que se explica por las sustancias hidrófobas está preferiblemente en el intervalo de 1 a 80% en moles.

La funcionalidad de los poliésteroles utilizados es preferiblemente de 1.5 a 5, más preferiblemente de 1.8 a 3.5 y de manera particularmente preferible de 1.9 a 2.5.

En otra realización, se pueden usar aceites grasos hidrófobos que comprenden grupos OH como compuestos poliméricos (b) que son reactivos frente a los isocianatos. En una realización preferida, se usa aceite de ricino, opcionalmente en mezcla con otros compuestos poliméricos (b) que son reactivos hacia los isocianatos como se divulga anteriormente.

También se pueden usar extensores de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (c), si es apropiado. Los extensores de cadena y/o los agentes de entrecruzamiento (c) se pueden agregar antes, junto con, o después de la adición de los polioles (b). Los extensores de cadena y/o los agentes de entrecruzamiento (c) que se pueden usar son sustancias cuya masa molar es preferiblemente menor que 300 g/mol, de manera particular preferiblemente de 60 a 250 g/mol, donde los extensores de cadena tienen aquí 2 átomos de hidrógeno reactivos hacia los isocianatos y agentes de entrecruzamiento que tienen 3 o más átomos de hidrógeno reactivos hacia el isocianato. Estos pueden ser utilizados individualmente o en la forma de una mezcla. Si se usan extensores de cadena, se da preferencia particular al 1,3- y 1,2-propanodiol, dipropilen glicol, tripropilen glicol y 1,3-butanodiol.

Si se usan extensores de cadena, agentes de entrecruzamiento o una mezcla de estos, las cantidades que se usan de manera ventajosa son de 1 a 60% en peso, preferiblemente de 1.5 a 50% en peso, y en particular de 2 a 40% en peso, con base en el peso de los poliisocianatos (a), de los compuestos (b) reactivos hacia el isocianato y de los extensores de cadena y/o agentes de entrecruzamiento (c).

La composición polimérica terminada en isocianato (IV) se puede obtener haciendo reaccionar los poliisocianatos (a) descritos anteriormente, por ejemplo a temperaturas de 30 a 100°C, preferiblemente a aproximadamente 70-75°C, con los compuestos (b) reactivos hacia isocianatos y también, si corresponde, con extensor de cadena y/o agente de entrecruzamiento (c) para obtener la composición de polímero terminada en isocianato (IV). Es preferible que el poliisocianato (a), el compuesto (b) reactivo hacia el isocianato y también, si es apropiado, los extensores de cadena y/o los agentes de entrecruzamiento (c) se mezclen entre sí en una proporción de grupos de isocianato a grupos reactivos hacia isocianatos de 1.5:1 a 15:1, preferiblemente de 1.8: 1 a 8: 1. Es particularmente preferible que para la preparación de los prepolímeros, los poliisocianatos y el compuesto que tiene grupos reactivos hacia los isocianatos, y los extensores de cadena y/o los agentes de entrecruzamiento se mezclen entre sí en una proporción tal que el contenido de NCO de la composición de polímero terminada en isocianato (IV) preparado se encuentra

generalmente en el intervalo de 5 a 30% en peso, preferiblemente de 10 a 30% en peso, más preferiblemente de 15 a 28 en peso y lo más preferiblemente de 20 a 26% en peso, con base en el peso total del prepolímero de isocianato preparado. Los isocianatos volátiles se pueden eliminar preferiblemente, preferiblemente a través de destilación de película delgada. La viscosidad de los prepolímeros de isocianato aquí es preferiblemente de 1000 a 3000 mPa.s a 25°C. La viscosidad de los prepolímeros de isocianato de la invención con base en diisocianato de tolueno aquí es típicamente de 1000 a 1500 mPa.s, mientras que la viscosidad de los prepolímeros de isocianato de la invención con base en diisocianato de difenilmetano aquí es típicamente de 2000 a 3000 mPa.s, en cada caso a 25°C.

La composición polimérica terminada en isocianato (IV) puede comprender además como tensioactivos, plastificantes, estabilizantes de oxidación, colorantes, pigmentos, estabilizantes, por ejemplo con respecto a la hidrólisis, luz, calor o decoloración, emulsionantes, retardantes de llama, antioxidantes, promotores de la adhesión y agentes de refuerzo.

La composición polimérica terminada en isocianato (IV) se aplica en una cantidad de 1 a 200% en peso, preferiblemente de 5 a 150% en peso, más preferiblemente de 10 a 100% en peso y lo más preferiblemente de 20 a 80% en peso con base en el peso del relleno (III), especialmente con base en el peso de la sílice, utilizada como relleno (III).

Como aditivos adicionales (V), se puede usar cualquier aditivo conocido para la preparación de elastómeros. Dichos aditivos se divulgan, por ejemplo, en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Rubber, 4. Chemicals and Additives, 3. antidegradants, 4.4 pigments, 5. plasticisers and 6. processing additives, páginas 17 a 28 y 41 a 51, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2007, en línea ISBN: 9783527306732. Incluyen plastificantes como aceites minerales como aceite de parafina o aceite nafténico, éteres, tal como dibencil éter, tioéteres, ésteres tal como ftalatos, adiatatos, sebacatos, fosfatos o tioésteres, poliésteres con base en ácido ftálico o ácido adípico y propano dioles y/o butano dioles o parafinas cloradas. Se pueden agregar aditivos de procesamiento adicionales como peptizantes, como los jabones de difenildisulfuro de 2,2'-dibenzamido o zinc, homogeneizadores y agentes dispersantes tales como ésteres de ácidos grasos, jabones metálicos, alcoholes grasos o ácidos grasos, lubricantes, tales como amidas de ácidos grasos o ésteres de ácidos grasos, agentes de pegajosidad tales tal como resinas fenólicas o resinas hidrocarbonadas o agentes de liberación tales como poliésteres, poliéteres o emulsiones con base en aceite de silicona. Como antidegradantes comúnmente conocidos, pueden aplicarse antidegradantes para composiciones de caucho como antioxidantes, como p-fenilendiaminas sustituidas en nitrógeno, diarilaminas, N,N-di-β-naftil-p-fenilendiamina, fenoles estirenados, monofenoles sustituidos en 2,4,6, fenoles bifuncionales o ceras.

La composición de caucho de acuerdo con la invención no comprende sustancialmente ningún compuesto reactivo frente a isocianatos además de los rellenos (III). Esto significa que la composición de caucho comprende además de los compuestos ya mencionados (I) a (V) menos del 10% en peso, preferiblemente menos del 5% en peso y particularmente de manera preferible menos del 1% en peso del peso total de la composición de caucho de compuestos que tienen grupos funcionales que son reactivos a los isocianatos. Por otro lado, el caucho en bruto (I) puede comprender grupos reactivos a los isocianatos bajo la disposición de que no más del 50%, preferiblemente no más del 20%, y particularmente preferiblemente no más del 10% de los grupos isocianato añadidos como composición polimérica terminada en isocianato (IV) se hacen reaccionar con caucho en bruto (I).

La mezcla de los componentes (I) a (V) se puede realizar de cualquier manera apropiada. Preferiblemente se aplican técnicas comunes para el procesamiento de caucho. Después de mezclar, la composición de caucho se procesa y moldea por diferentes procedimientos, tal como calandrado, extrusión, prensado, moldeo por inyección o procesos de recubrimiento, y luego se vulcaniza a través de una mayor entrada de energía. De este modo, se construyen estructuras entrecruzada, que convierten la composición de caucho en el elastómero de acuerdo con la invención. El procesamiento generalmente se lleva a cabo en mezcladores internos, con menos frecuencia en molinos abiertos. Tal procesamiento se divulga, por ejemplo, en la Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, Rubber, 5. Technology, 2. solid rubber processing, páginas 17 a 43, Wiley-VCH Verlag GmbH & Co KGaA, Weinheim, 2007, en línea ISBN: 9783527306732. Por ejemplo, se puede realizar en mezcladores internos o amasadores o en molinos abiertos.

Todos los componentes (I) a (V) se pueden agregar al dispositivo de mezcla de manera independiente, por ejemplo, todos al mismo tiempo. Preferiblemente, se premezclan la invención, el relleno (III) y la composición polimérica terminada en isocianato (IV). A esta premezcla también se pueden agregar componentes químicamente inertes, tales como solventes, pero preferiblemente no se agregan solventes. En caso de que se agreguen solventes, estos se eliminan después de que se haya completado la premezcla. En otra realización preferida, los rellenos (III), la composición polimérica terminada en isocianato (IV) y al menos una parte del caucho en bruto (I) y opcionalmente todos o una parte de los aditivos adicionales (V) se usan para preparar la mezcla previa. Preferiblemente, la premezcla no comprende agentes de entrecruzamiento (II). Se prefiere mezclar los compuestos para preparar una premezcla a temperaturas elevadas tales como, por ejemplo, 60 a 150°C, preferiblemente 80 a menos de 120°C. La premezcla se agrega luego a los componentes restantes, que incluyen los agentes de entrecruzamiento (II) y se mezcla más. En una realización especialmente preferida, el agente de entrecruzamiento (II) se añade a los otros

compuestos (I) y (III) a (V) justo antes de iniciar la reacción de entrecruzamiento de la composición de caucho para formar el elastómero.

La mezcla puede luego calandrarse, por ejemplo, en láminas, o moldearse en los productos terminados y luego puede vulcanizarse, por ejemplo, en cámaras de calentamiento, autoclaves o moldes calentados. Para la vulcanización, la mezcla generalmente se calienta a temperaturas en el intervalo de 120 a 240°C, preferiblemente de 140 a 220 ° C.

Una realización adicional de la invención es un elastómero relleno obtenible de acuerdo con el método de la invención. Este elastómero se puede utilizar para todas las aplicaciones de caucho comunes como, por ejemplo, para productos moldeados tal como neumáticos o suelas de zapatos.

Un elastómero de acuerdo con la invención muestra una interacción mejorada de polímero y relleno. Además, se ha encontrado que la dispersión de rellenos (III) dentro de la composición de caucho de acuerdo con la invención es más fácil que sin el uso de la composición polimérica terminada en isocianato (IV) y la dispersión de sílice generalmente se mejora. Esto da como resultado un elastómero que tiene un módulo más alto, resistencia a la tensión, resistencia al desgarro, resistencia al desgaste y rendimiento de fatiga. En comparación con el agente de acoplamiento de silano, el prepolímero de isocianato tiene una mayor reactividad, por lo que puede reaccionar con la sílice en una temperatura más baja o en un tiempo más corto. Se puede obtener una alta eficiencia de acoplamiento tanto en la mezcla de molino abierto como en la mezcladora interna a baja temperatura. Además, el precio del prepolímero de isocianato es más bajo que el del agente de acoplamiento de silano, lo que lo hace tomar ventaja sobre el agente de acoplamiento de silano en el coste del producto de caucho

Los ejemplos que siguen ilustran la invención.

Ejemplo 1:

Se amasaron 14 g de caucho natural (NR), 31.5 g de caucho de estireno butadieno (SBR) y 24.5 g de caucho de butadieno (BR) mediante un rodillo de molienda XK-160 respectivamente durante 2 minutos. Luego, estos tres cauchos se mezclaron uniformemente para obtener una composición de caucho en bruto.

Se preparó una composición de relleno mezclando 45 g de sílice precipitada y 30 g de prepolímero I de MDI con un contenido de NCO de 20% en peso. Este prepolímero I de MDI se obtuvo por reacción de MDI y polioli de poliéster en base a ácido adípico, etilen glicol y dietilen glicol (proporción molar 5: 4: 2;) con un índice de OH de 56. Luego se agregó la composición de relleno a la composición de caucho en bruto junto con una composición de entrecruzamiento que consiste en 4 g de polietilen glicol (PEG 4000), 5 g de óxido de zinc (ZnO), 1 g de ácido esteárico, 5 g de aceite nafténico, 2 g de 2,6-di-tert-butilo-4-metil fenol (BHT), 3 g de resina de petróleo C5, 5 g de dióxido de titanio (TiO₂), 0.2 g de sulfuro de tetrametil tiuram (acelerador TS), 1.2 g de 2,2'-ditio-dibenzo tiazol (acelerador DM), 0.3 g difenil guanidina (promotor D) y 1.5 g de azufre (S). La mezcla resultante se amasó entonces uniformemente.

Ejemplo 2:

El ejemplo 2 corresponde al ejemplo 1, excepto por el uso de 25 g de sílice precipitada y 30 g del prepolímero I de MDI.

Ejemplo 3:

El ejemplo 3 corresponde al ejemplo 1, excepto el uso de 16 g de caucho natural, 36 g de caucho de estireno butadieno y 28 g de caucho de butadieno. Además, para la producción del relleno, se utilizaron 25 g de sílice precipitada y 20 g del prepolímero I de MDI.

Ejemplo 4:

El ejemplo 4 corresponde al ejemplo 1 excepto por el uso de 18 g de caucho natural, 40.5 g de caucho de estireno butadieno y 31.5 g de caucho de butadieno. Además, para la producción del relleno, se utilizaron 35 g de sílice precipitada y 10 g de un prepolímero II de MDI. Este MDI corresponde al prepolímero I de MDI, pero se preparó con un contenido de NCO del 15% en peso.

Ejemplo 5:

El ejemplo 5 corresponde al ejemplo 4, excepto el uso de 10 g de prepolímero I de MDI en lugar de 10 g de prepolímero II de MDI.

Ejemplo 6:

El ejemplo 6 corresponde al ejemplo 4, excepto el uso de 10 g de prepolímero III de MDI en lugar de 10 g de prepolímero II de MDI. Este prepolímero III de MDI corresponde al prepolímero I de MDI, pero se preparó con un contenido de NCO del 25% en peso.

5 **Ejemplo 7:**

El ejemplo 7 corresponde al ejemplo 4, excepto el uso de 10 g de prepolímero IV de MDI en lugar de 10 g de prepolímero II de MDI. El prepolímero IV de MDI corresponde al prepolímero I de MDI, excepto por el uso de 1,4-butanodiol en lugar de dietilen glicol (proporción molar 5: 4: 2).

Ejemplo 8:

- 10 El ejemplo 7 corresponde al ejemplo 4, excepto el uso de 10 g de prepolímero V de MDI en lugar de 10 g de prepolímero II de MDI. El prepolímero V de MDI tiene un contenido de NCO de 15% en peso y se obtuvo por reacción de MDI y polioli de poliéter con una funcionalidad de 2 y un índice de OH de 56 sobre la base de óxido de propileno y óxido de etileno.

Ejemplo comparativo 1:

- 15 El ejemplo comparativo 1 corresponde al ejemplo 1, excepto por el uso de 20 g de caucho natural, 40.5 g de caucho de estireno butadieno y 31.5 g de caucho de butadieno. Se usaron 45 g adicionales de sílice precipitada sin tratamiento adicional como composición de relleno.

Ejemplo comparativo 2:

- 20 El ejemplo comparativo 2 corresponde al ejemplo comparativo 1, excepto por el uso de 45 g de sílice precipitada que se ha modificado con 1 g de Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro.

Ejemplo comparativo 3:

El ejemplo comparativo 3 corresponde al ejemplo comparativo 1, excepto el uso de 45 g de sílice precipitada que se ha modificado con 10 g de un hidrocarburo terminado en isocianato. El hidrocarburo terminado en isocianato se obtuvo mediante la reacción de MDI y una mezcla de alcoholes monofuncionales C10 a C14.

- 25 Las propiedades mecánicas de los elastómeros obtenidos de acuerdo con los ejemplos 1 a 8 y los ejemplos comparativos 1 a 3 se muestran en la tabla 1.

Tabla 1

	B1	B2	B3	B4	B5	B6	B7	B8	C1	C2	C3
M _L [dNm]	11.5	4.6	3.9	3.1	3.1	3.6	3.4	3.2	2.3	2.1	2.0
M _H [dNm]	46.6	25.6	22.1	19.4	18.5	20.0	20.2	20.3	29.5	28.0	26.0
t ₉₀ [min]	3.0	2.6	2.8	3.3	3.8	3.7	3.5	3.2	2.8	2.7	3.0
dureza [shore A]	84	70	67	64	65	67	63	63	63	62	60
Módulo del 300% [MPa]	12.1	11.9	10.5	4.8	4.6	7.0	6.1	5.9	4.5	6.0	2.3
Resistencia a la tensión [MPa]	14.6	12.0	11.0	8.1	9.1	11.0	9.7	10.6	9.5	10.5	8.0
Alargamiento en la rotura [%]	315	303	333	412	401	546	438	465	388	385	350

Resistencia al desgarro [kN/m]	52.7	47.4	37.8	41.4	48.2	50.2	49.5	56.5	32.5	35	28.8
abrasión [mm ³]	91	112	93	133	105	108	114	132	140	130	170
En la que M_L: torque mínimo M_H: torque máximo T_{90} se denomina tiempo de curado óptimo, cuanto más bajo es el valor, más corto es el tiempo de curado, más rápida es la rata de curado)											

5 En los ejemplos, las propiedades de vulcanización de la composición de caucho se midieron después de un período de estacionamiento de acuerdo con el documento GB/T 9869-1997. La resistencia a la tensión, el módulo del 300%, el alargamiento en rotura y resistencia al desgarro del caucho vulcanizado fueron medidos de acuerdo con el documento GB/T 528-1998, la dureza Shore A se midió de acuerdo con el documento GB/T 531-1999 y la abrasión del rodillo giratorio se midió mediante el documento GB/T 9867-88.

Los ejemplos muestran que especialmente la abrasión, la resistencia al desgarro, la resistencia a la tensión y el módulo del 300% se pueden mejorar, en la mayoría de los casos incluso en comparación con el uso de Bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro.

REIVINDICACIONES

1. Método para producir un elastómero relleno en el que se produce una composición de caucho mezclando
I) caucho en bruto,
II) agente de entrecruzamiento, capaz de inducir el entrecruzamiento del caucho en bruto (I),
5 III) relleno, que comprende grupos funcionales reactivos frente a isocianatos,
IV) composición de polímero terminado en isocianato y opcionalmente
V) aditivos adicionales
y entrecruzamiento de la composición de caucho
10 en el que la composición de caucho comprende además de los compuestos (I) a (V) menos del 10% en peso de la
composición de caucho total de compuestos que tienen grupos funcionales que son reactivos hacia los isocianatos y
en el que la composición polimérica terminada en isocianato (IV) se aplica en una cantidad de 1 a 200% en peso con
base en el peso del relleno (III).
2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el caucho en bruto (I) comprende grupos reactivos a los
isocianatos y no más del 50% de los grupos isocianato añadidos como composición de polímero terminado en
15 isocianato (IV) se hacen reaccionar con el caucho en bruto (I).
3. Método de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la composición de caucho no comprende ningún compuesto
reactivo frente a isocianatos además de rellenos (III).
4. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el relleno (III) comprende sílice.
5. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que el relleno (III) y el polímero terminado
20 en isocianato (IV) y, opcionalmente, el caucho en bruto (I) y otros aditivos (V) se mezclan para formar una premezcla
y esta premezcla luego se mezcla con los componentes restantes.
6. Método de acuerdo con la reivindicación 5, en el que la premezcla se calienta a una temperatura de 60 a 150°C.
7. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 4 a 6, en el que la sílice es sílice precipitada o sílice
pirogenada.
8. Método de acuerdo con la reivindicación 7, en el que la sílice comprende agregados de sílice con un tamaño de
25 partícula primario de 2 a 100 nm.
9. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la composición polimérica terminada en
isocianato (IV) se puede obtener mediante reacción o mezcla de poliisocianatos (a) con compuestos poliméricos (b)
reactivos hacia los isocianatos y también, si es apropiado, con cadena de extensores y/o agentes de
30 entrecruzamiento (c), donde se utiliza un exceso del poliisocianato (a).
10. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en el que el contenido de NCO de la
composición polimérica terminada en isocianato (IV) está en el intervalo de 5.0 a 30, con base en el peso total de la
composición polimérica terminada en isocianato (IV).
11. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición polimérica terminada
35 en isocianato (IV) comprende grupos compatibles o reactivos con el caucho en bruto (I).
12. Método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que la composición polimérica terminada
en isocianato (IV) comprende grupos compatibles o reactivos con el caucho en bruto (I).
13. Método de acuerdo con la reivindicación 12, en el que el grupo compatible o reactivo con el caucho en bruto (I)
40 se selecciona del grupo que consiste en grupos hidrófobos, grupos que comprenden dobles enlaces carbono-
carbono o grupos que comprenden enlaces de azufre-azufre o una combinación de estos grupos.

14. Elastómero relleno obtenible por el método de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.
15. Uso de un elastómero relleno de acuerdo con la reivindicación 14 como suela de zapato o neumático.