

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 771 474**

51 Int. Cl.:

C08L 53/02 (2006.01)

C08K 9/04 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **27.07.2010 PCT/US2010/043384**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.03.2011 WO11028337**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.07.2010 E 10814124 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.11.2019 EP 2470604**

54 Título: **Uso de negros de carbón tratados superficialmente en un elastómero para reducir la histéresis del compuesto y la resistencia a la rodadura del neumático y mejorar la tracción en húmedo**

30 Prioridad:

27.08.2009 US 237593 P

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

06.07.2020

73 Titular/es:

**BIRLA CARBON U.S.A., INC. (50.0%)
1800 West Oak Commons Court
Marietta, GA 30062, US y
ARLANXED DEUTSCHLAND GMBH (50.0%)**

72 Inventor/es:

**HERD, CHARLES;
EDWARDS, CHARLES;
CURTIS, JOHN;
CROSSLEY, STEVE;
SCHOMBERG, K., CORY;
GROSS, THOMAS;
STEINHAUSER, NORBERT;
KLOPPENBERG, HEIKE;
HARDY, DAVID y
LUCASSEN, ALEX**

74 Agente/Representante:

CONTRERAS PÉREZ, Yahel

ES 2 771 474 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

Uso de negros de carbón tratados superficialmente en un elastómero para reducir la histéresis del compuesto y la resistencia a la rodadura del neumático y mejorar la tracción en húmedo

5

ANTECEDENTES DE LA INVENCION

1. CAMPO DE LA INVENCION

- 10 La presente invención se refiere a una composición compuesta que utiliza negros de carbón con un tratamiento superficial. Más particularmente, la presente invención se refiere a negros de carbón tratados superficialmente usados junto con un elastómero funcionalizado, donde el elastómero está funcionalizado a lo largo de la cadena polimérica, proporcionando una mayor probabilidad de un aumento en la interacción negro de carbón-elastómero, proporcionando unas reducciones sustanciales en la histéresis del caucho vulcanizado, y es útil para la fabricación de artículos de caucho, incluyendo neumáticos.

15

2. ANTECEDENTES GENERALES DE LA INVENCION

- La reducción de la resistencia a la rodadura en los compuestos de la superficie de rodadura del neumático es importante para aumentar el ahorro de combustible de los vehículos y reducir las emisiones de dióxido de carbono. Un método para reducir la resistencia a la rodadura de los compuestos de la superficie de rodadura del neumático, compuestos normalmente por copolímeros de estireno butadieno y mezclas poliméricas de butadieno o caucho natural y negro de carbón, es alterar las características del agente de relleno de forma que se reduzca la interacción agente de relleno-agente de relleno y se aumente la interacción agente de relleno-elastómero. ésta se produce porque la mayor fuente de generación de calor en los compuestos elastoméricos rellenos de negro de carbón surge normalmente a partir del negro de carbón como resultado de su propensión a formar redes de una pieza a través de una elevada interacción agente de relleno-agente de relleno. La reducción de esta interacción agente de relleno-agente de relleno y el aumento de la interacción agente de relleno-elastómero puede reducir sustancialmente el grado de formación de redes del agente de relleno y la histéresis del compuesto, y por lo tanto, la resistencia a la rodadura del compuesto de la superficie de rodadura del neumático y finalmente del propio neumático. Típicamente, la reducida interacción agente de relleno-agente de relleno o formación de redes se mide mediante una disminución en el módulo dinámico a baja tensión, que da como resultado un menor cambio en la diferencia entre el módulo elástico dinámico a baja tensión y a alta tensión. Este fenómeno se denomina Efecto Payne.

20

25

30

35

40

Este Efecto Payne se muestra en la **Figura 1** para un negro de carbón normal que contiene compuestos elastoméricos, donde los compuestos con el menor cambio (la curva más plana) en el módulo dinámico en función de la tensión, también muestra una menor tangente delta en función de la tensión, donde la tangente delta es la proporción entre el módulo de pérdida dinámico y el módulo elástico dinámico, y es un parámetro típico usado en las pruebas dinámicas como un indicador de la formación de calor de los compuestos elastoméricos, representando unos menores valores de la tangente delta los compuestos con unas menores propiedades de formación de calor.

Algunos métodos que pueden usarse para reducir la interacción agente de relleno-agente de relleno y aumentar la interacción agente de relleno-elastómero en composiciones compuestas elastoméricas incluyen:

- 45 - uso de negros de carbón de amplia distribución para aumentar la separación media entre agregados y reducir por lo tanto el grado de formación de redes de agente de relleno-agente de relleno, (por ejemplo, véase la Patente de EE.UU. 7.238.741)
- uso de agentes de acoplamiento con negro de carbón para aumentar la interacción negro de carbón-elastómero, donde los agentes de acoplamiento funcionan uniéndose directamente tanto con el agente de relleno como con el elastómero; (por ejemplo, véase la Patente de EE.UU. 5.494.955)
- 50 - uso de agentes de acoplamiento con sílice para facilitar la dispersión de la sílice y disminuir la interacción agente de relleno-agente de relleno (por ejemplo, véase la Patente de EE.UU. 5.227.425)
- uso de elastómeros funcionalizados con agentes de relleno funcionalizados compatibles, como se ha realizado con los elastómeros de SBR funcionalizados en los extremos de la cadena, en combinación con un negro de carbón oxidado. (por ejemplo, véanse las Patentes de EE.UU. 5.248.722 y 2006/0178467) Son evidentes numerosos inconvenientes de las metodologías anteriores.

55

En primer lugar, la magnitud del cambio en la histéresis del vulcanizado con el uso de negros de carbón de distribución amplia ha sido mínimo y del orden de entre el 3 y el 10 %, basada en las mediciones de la tangente delta a entre 60 y 75 °C.

60

En segundo lugar, el uso de agentes de acoplamiento para el negro de carbón y la sílice en composiciones compuestas añade un coste adicional, requiere etapas de mezcla adicionales y sistemas especiales para la manipulación de las emisiones de VOC para las emisiones de etanol resultantes de la activación del agente de acoplamiento usado para aumentar la interacción agente de relleno-elastómero a través de una mezcla reactiva.

65

En tercer lugar, cuando se usan negros de carbón junto con agentes de acoplamiento, también se obtienen unos beneficios relativamente pequeños en términos de reducción de la histéresis del compuesto.

- 5 Por último, cuando se usa sílice con un agente de acoplamiento, que proporciona una reducción significativa en la histéresis del vulcanizado del orden del 40 % o más, los recargos no están ocasionados únicamente de nuevo en lo que se refiere al coste de la sílice y del agente de acoplamiento, sino que la propia sílice es muy abrasiva y causa un aumento en el índice de desgaste de las mezcladoras de caucho usadas en las fábricas industriales. La sílice también requiere unos tiempos de mezcla y de dispersión más largos, dando como resultado un mayor uso y coste de energía
10 y una menor producción de la fábrica.

Por lo tanto, el objeto de esta invención es proporcionar una novedosa composición compuesta de caucho basada en negros de carbón tratados superficialmente y un polímero funcionalizado, que no requiere el uso de caros agentes de acoplamiento, y que no da como resultado un desgaste prematuro de las mezcladoras de caucho de la fábrica, y que
15 además proporciona unas reducciones significativas en la histéresis del compuesto y mantiene o mejora la tracción en húmedo del compuesto más similar a la sílice, proporciona una buena resistencia a la abrasión y proporciona una fácil dispersión para unos ciclos de mezcla más cortos, un coste energético menor y un mayor rendimiento de la fábrica frente a las composiciones compuestas basadas en sílice. Adicionalmente, este beneficio de comportamiento único se obtiene con la combinación de negros de carbón tratados superficialmente y una solución funcionalizada -SBR, que
20 tiene su funcionalización a lo largo de la cadena polimérica que proporciona una probabilidad mucho mayor de aumentar la interacción agente de relleno-elastómero, por oposición a los elastómeros con una funcionalización terminal, en el extremo de la cadena. La técnica anterior, especialmente para el SBR en solución, enseña el uso de la funcionalización de un polímero en los extremos de la cadena.

25 BREVE SUMARIO DE LA INVENCION

Los científicos contratados por Columbian Chemicals Company and Lanxess desarrollaron en conjunto la invención divulgada en el presente documento. Para resumir la invención, se han usado negros de carbón tratados superficialmente junto con un elastómero funcionalizado, donde el elastómero está funcionalizado a lo largo de la
30 cadena, proporcionando una mayor probabilidad de un aumento en la interacción negro de carbón-elastómero, proporcionando unas reducciones sorprendentes y sustanciales en la histéresis y beneficios en la tracción en húmedo con respecto a los compuestos convencionales que contienen negro de carbón, aproximándose más estrechamente dichas reducciones en la histéresis del compuesto y los aumentos en la tracción en húmedo a los compuestos que contienen sílice, mientras también mantienen la excelente resistencia a la abrasión de un compuesto de negro de
35 carbón.

BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

Para una comprensión adicional de la naturaleza, los objetos y las ventajas de la presente invención, debería hacerse referencia a la siguiente descripción detallada, leída junto con los siguientes dibujos, en donde los números de referencia similares representan elementos similares, y en donde:

- la **Figura 1** ilustra el Efecto Payne y los Correspondientes Afectos sobre la Tangente Delta para una Amplia Gama de Negros de Carbón en un Sistema Elastomérico Normal (no funcionalizado);
45 la **Figura 2** ilustra la Reducción en el Efecto Payne para el N234 tratado con Peróxido y Ozono (durante unas duraciones variables) en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado (a lo largo de la cadena) con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG);
la **Figura 3** ilustra la Reducción en el Efecto Payne para el N234 tratado con Peróxido, Ozono y Amina en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado (a lo largo de la cadena) con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG);
50 la **Figura 4** ilustra la Tangente Delta como una Función de la Tensión Dinámica para el N234 tratado con Peróxido y Ozono (durante unas duraciones variables) en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado (a lo largo de la cadena) con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG);
55 la **Figura 5** ilustra la Tangente Delta como una Función de la Tensión Dinámica para el N234 tratado con Peróxido, Ozono y Amina en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado (a lo largo de la cadena) con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG);
la **Figura 6** ilustra la Tangente Delta como una Función de la Temperatura para el N234 tratado con Peróxido y Ozono (durante unas duraciones variables) en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado (a lo largo de la cadena) con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG);
60 la **Figura 7** ilustra la Tangente Delta como una Función de la Temperatura para el N234 tratado con Peróxido, Ozono y Amina en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado (a lo largo de la cadena) con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG);
65 la **Figura 8** ilustra la Reducción en el Efecto Payne para el N234 tratado con Ozono (5,5 h) y Negros de Carbón

con un Área Superficial Mayor (N115, N134, CD2115) en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado (a lo largo de la cadena) con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 2,0 phr de DPG);

la **Figura 9** ilustra la Reducción en la Tangente Delta para el N234 tratado con Ozono (5,5 h) y Negros de Carbón con un Área Superficial Mayor (N115, N134, CD2115) en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado (a lo largo de la cadena) con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 2,0 phr de DPG);

la **Figura 10** ilustra la Tangente Delta como una Función de la Temperatura para el N234 tratado con Peróxido y Ozono y Negros de Carbón con un Área Superficial Mayor en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado (a lo largo de la cadena) con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 2,0 phr de DPG); y

la **Figura 11** ilustra los cambios en la tangente delta a 0 °C y 60 °C que predicen la tracción en húmedo y la resistencia a la rodadura para el Compuesto Inventivo 8, BUNA VSL VP PBR 4003/BR con N234 oxidado, para que sea igual o mejor que el Compuesto de Referencia de Sílice 10, mostrado en las **Tablas 11-13**.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

En una realización preferida de la presente invención, los resultados de este trabajo en un modelo de compuesto de la superficie de rodadura del neumático han mostrado una reducción significativa de la tangente delta (el principal parámetro usado para evaluar el potencial de un compuesto de caucho para reducir la acumulación de calor en una aplicación dinámica). De hecho, estos resultados han sido inesperados en lo que se refiere a la magnitud de la disminución en la tangente delta y a la correspondiente mejora en la tracción en húmedo predicha (tangente delta en el intervalo de entre 0 y -10 °C). Este tipo de comportamiento, una menor tangente delta a entre 60 °C y 75 °C (predicción de menor resistencia a la rodadura) y una mayor tangente delta a 0 °C (predicción de mayor tracción en húmedo), era sorprendente para el negro de carbón.

Normalmente, la reducción en la histéresis del compuesto es relativamente pequeña para el negro de carbón, tanto si se usa según se ha fabricado como incluso tratado superficialmente, cuando se combina con compuestos habituales y normales de SBR, BR, NR o EPDM, y normalmente podrían mejorarse uno o los otros parámetros (resistencia a la rodadura o reacción en húmedo), pero no ambas simultáneamente, y no hasta un grado significativo. En la presente invención, la combinación del negro de carbón tratado superficialmente y el elastómero funcionalizado, con una funcionalización a lo largo de la cadena polimérica, proporciona una composición compuesta con una reducción significativa en la tangente delta y mantiene y mejora la potencial respuesta de tracción en húmedo.

Lo que se prevé es una composición compuesta según se define en las reivindicaciones comprendida por un negro de carbón tratado superficialmente, tratado a través de una oxidación, oxidación seguida por un tratamiento con una base, o una cloración seguida por un tratamiento con una base, que proporciona un negro de carbón con grupos funcionales superficiales formados por oxígeno, básicos, o una combinación de oxígeno y grupos funcionales básicos, y un polímero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena polimérica, representando el polímero un SBR en solución, y representando la funcionalización una funcionalidad ácido carboxílico (-COOH).

Adicionalmente, se proporciona un compuesto que se mezcla reactivamente para facilitar la interacción química entre el negro de carbón funcionalizado y el elastómero funcionalizado, donde la mezcla reactiva se lleva a cabo en una mezcladora de caucho de forma que el compuesto se mantenga a una elevada temperatura en el intervalo de entre 145 °C y 160 °C durante un periodo de tiempo de entre 2 y 8 minutos.

La presente invención utiliza una composición compuesta típica de la superficie de rodadura del neumático como se representa en la **Tabla 1**, donde el compuesto está compuesto totalmente por SBR en solución funcionalizado Lanxess, BUNA VSL VP PBR 4003 (denominado en lo sucesivo PBR 4003), pero también podría estar representado por unas proporciones de mezclas de SBR/BR de entre 60/40 de SBR/BR y 100/0 de SBR/BR, como se muestra en la Tabla 2. Adicionalmente, puede usarse el negro de carbón N234 tratado superficialmente y/o las mezclas de negro de carbón tratado superficialmente y según se ha fabricado o sílice, en unas proporciones que varían entre 50/50 y 100/0, en unas cantidades que varían entre 40 y 120 phr, junto con los aceites de procesado típicos, que varían entre 2 y 50 phr, siendo representativos de una formulación típica de la superficie de rodadura del neumático como podría ser usada para neumáticos.

La presente invención también utiliza un esquema de mezcla típico según se representa en la **Tabla 3**, donde el orden de adición mostrado del ingrediente es típico de los esquemas de mezcla del caucho, pero, además, se usan unos tiempos y temperaturas de mezcla normales y se comparan con los tiempos y temperaturas de la mezcla reactiva, que son más largos y a una temperatura mayor, respectivamente, frente a los esquemas de mezcla normales. Los esquemas de mezcla reactiva se requieren para facilitar el aumento en la interacción negro de carbón-elastómero de los negros de carbón tratados superficialmente y del polímero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena polimérica para realizar las ventajas del compuesto de una baja histéresis y una buena tracción en húmedo y resistencia a la abrasión, como se ha descrito anteriormente.

La invención proporciona composiciones compuestas según se define en las reivindicaciones preparadas con diversos esquemas diferentes de tratamiento superficial del negro de carbón con diferentes químicas, para interactuar sinérgicamente con el polímero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena polimérica, y en este caso, con la funcionalización ácido carboxílico a lo largo de la cadena polimérica, para aumentar la interacción agente de relleno-elastómero y disminuir la interacción agente de relleno-agente de relleno, según se evidencia por la reducción del módulo elástico a baja tensión, por el Efecto Payne, y reduce significativamente la histéresis del compuesto y mantiene y mejora la tracción en húmedo y la resistencia a la abrasión del compuesto.

Además de las composiciones compuestas que incluyen el N234, los negros de carbón según se definen y se recogen en la **Tabla 4** incluyen negros de carbón con unas áreas superficiales de nitrógeno en el intervalo de entre 60 y 300 m²/g (NSA, véase la ASTM D6556), y unos niveles de estructura o unos niveles de adsorción de aceite (OAN, véase la ASTM D2414) en el intervalo de entre 50 y 180 cc/100 g, como podrían producirse mediante el horno, impacto en un proceso con negro de humo.

Se prevé una composición compuesta de un polímero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena polimérica y un tratamiento superficial con negro de carbón con la oxidación de la superficie del negro de carbón a través de un peróxido (por ejemplo, véase la Patente de EE.UU. 6.120.594) o de ozono (por ejemplo, véase la Patente de EE.UU. 6.471.933) para proporcionar una mecanismo de unión polar-polar y/o intermolecular por puentes de hidrógeno entre los grupos funcionales basados en oxígeno de la superficie del negro de carbón y la funcionalidad ácido carboxílico a lo largo de la cadena polimérica del polímero funcionalizado, dando como resultado la funcionalización a lo largo de la cadena polimérica un aumento en la interacción agente de relleno-elastómero, una reducción en la interacción agente de relleno-agente de relleno y una reducción en el Efecto Payne.

Se prevé una composición compuesta de un polímero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena polimérica y un tratamiento superficial con negro de carbón con una oxidación del negro de carbón, seguido por un tratamiento con compuestos basados en una amina (por ejemplo, véase la Patente de EE.UU. 5.708.055), preferiblemente compuestos de diamina, que proporcionan una interacción ácido-base con los grupos funcionales amino básicos del negro de carbón y los grupos ácido carboxílico a lo largo de la cadena polimérica del polímero funcionalizado, dando como resultado la funcionalización a lo largo de la cadena polimérica un aumento en la interacción agente de relleno-elastómero, una reducción en la interacción agente de relleno-agente de relleno y una reducción en el Efecto Payne.

Se prevé una composición compuesta de un polímero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena polimérica y un tratamiento superficial con negro de carbón con una oxidación del negro de carbón, seguido por un tratamiento con compuestos basados en una amina, preferiblemente compuestos amino con hidróxido u otros grupos funcionales que contienen oxígeno polar, que proporciona una interacción ácido-base y/o una interacción ácido-base y polar-polar con los grupos funcionales del negro de carbón y los grupos carboxílicos a lo largo de la cadena polimérica del polímero funcionalizado, dando como resultado la funcionalización a lo largo de la cadena polimérica un aumento en la interacción agente de relleno-elastómero, una reducción en la interacción agente de relleno-agente de relleno y una reducción en el Efecto Payne.

Se prevé una composición compuesta de un polímero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena polimérica y un tratamiento superficial con negro de carbón con una oxidación del negro de carbón seguido por un tratamiento con compuestos basados en hidróxido, que proporciona una interacción polar-polar y/o enlaces por puentes de hidrógeno intermoleculares con los grupos funcionales del negro de carbón y los grupos carboxílicos a lo largo de la cadena polimérica del polímero funcionalizado, dando como resultado la funcionalización a lo largo de la cadena polimérica un aumento en la interacción agente de relleno-elastómero, una reducción en la interacción agente de relleno-agente de relleno y una reducción en el Efecto Payne.

Se prevé una composición compuesta de un polímero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena polimérica y un tratamiento superficial con negro de carbón con una cloración del negro de carbón seguida por un tratamiento con amoniaco, que proporciona una interacción ácido-base entre los grupos funcionales del negro de carbón y los grupos carboxílicos a lo largo de la cadena polimérica del polímero funcionalizado, dando como resultado la funcionalización a lo largo de la cadena polimérica un aumento en la interacción agente de relleno-elastómero, una reducción en la interacción agente de relleno-agente de relleno y una reducción en el Efecto Payne.

Una composición compuesta comprendida por un negro de carbón tratado superficialmente y un polímero funcionalizado con una funcionalización ácido carboxílico a lo largo de la cadena polimérica, representando el polímero un SBR en solución, para reducir la histéresis del compuesto y la resistencia a la rodadura y mejorar la tracción en húmedo en neumáticos, manteniendo una buena resistencia a la abrasión incluyendo los neumáticos de vehículos de pasajeros, los de camiones y los de carreras.

La presente invención proporciona además el uso de la composición compuesta inventiva para la producción de vulcanizados, que a su vez sirven para la producción de piezas moldeadas muy reforzadas, en particular para la producción de neumáticos.

La presente invención proporciona además el uso de la composición compuesta inventiva para la producción de mezclas de caucho.

5 PARTE EXPERIMENTAL: PREPARACIÓN DE LOS POLÍMEROS Y DEL NEGRO DE CARBÓN

Los polímeros y los negros de carbón según se han fabricado y los tratados superficialmente usados en esta presente invención de composición compuesta están recogidos en la **Tabla 5**, y los resultados analíticos que muestran los efectos del tratamiento superficial se muestran en la Tabla 6.

10

Las muestras ozonadas de negro de carbón incluían negro de carbón granulado con molienda Sturdivant-tratado en un tambor rotatorio durante varios periodos de tiempo, que varían entre 1.5 y 5,5 horas, con un flujo de aire que contiene aproximadamente una concentración del 2 % de ozono seguido por un granulado en húmedo y secado después las muestras en un horno a 125 °C durante seis horas.

15

Las muestras de peróxido de hidrógeno incluían negro de carbón en polvo granulado en húmedo con un porcentaje en peso 50/50 de entre el 35 % y el 50 % de peróxido de hidrógeno en una rebordadera de perno siguiendo el Columbian Internal Batch Lab Procedure LS0-1. Las microesferas húmedas resultantes se secaron después en una secadora de lecho fluido a 125 °C durante dos horas.

20

Las muestras de amina de negro de carbón se prepararon tratando cincuenta gramos de polvo de N234 ozonado añadido a 2,5 litros de agua y 25 ml de acetona en un recipiente de reacción de 6 litros Lab Max. Se añadió lentamente etilendiamina, diluida hasta una solución al 1 % en agua destilada, al Lab Max con agitación constante hasta que se alcanzó el pH objetivo. El negro de carbón se separó del agua mediante una filtración a presión y se extrajo con un soxhlet con agua destilada durante 16 horas. La muestra de negro de carbón se molió después en un molino de café, se granuló en húmedo y se secó en un horno durante seis horas a 125 °C.

25

Algunos ejemplos típicos de los efectos de los tratamientos superficiales se muestran en la **Tabla 6**, en la que se muestran los valores del Contenido Volátil (Columbian Internal Procedure LS2-700) y del pH (ASTM D1512) y de la Titulación Termométrica (Columbian Internal Procedure LS2-702), que reflejan los cambios en las propiedades superficiales como resultado de los tratamientos superficiales. Tal como se puede observar, la muestra de negro de carbón oxidada con ozono muestra un aumento absoluto del 4,7 % en el contenido volátil, con una caída drástica en el pH y un aumento en la titulación termométrica (medida del calor de la reacción entre las fracciones superficiales del negro de carbón y la base, butilamina, que se usa como el titulante), así como un aumento en la captación de humedad (grupos más polares), lo que indica que el tratamiento de oxidación tuvo éxito, ya que los resultados muestran el típico aumento en la acidez superficial que se observa normalmente en los negros de carbón oxidados.

30

35

El negro de carbón tratado con amina muestra un gran aumento en el pH (se usa NC oxidado como materia prima, por lo que los grupos ácidos están neutralizados) con una correspondiente gran caída en el valor de la titulación termométrica.

40

El tratamiento con amina parece tener éxito, pero posiblemente aún queden algunos sitios ácidos, según se evidencia por el valor del pH, que es <7, y posiblemente indica que se ha obtenido un negro de carbón con una funcionalidad superficial doble (hay presentes una amina básica y polar, y / o sitios ácidos basados en oxígeno).

45

Los resultados del tratamiento superficial de estos tres negros de carbón mostrados en la **Tabla 6** representan los valores típicos y representan los tipos de negro de carbón usados principalmente para las evaluaciones del interior del caucho.

50

Los polímeros usados en esta presente invención de composición compuesta recogidos en la Tabla 5 incluyen Lanxess Buna VSL-5025-2, SBR en solución con un contenido del 50 % de vinilo y un 25 % de estireno, 37,5 phr de aceite TDAE y una viscosidad de Mooney ML (1+4) a 100 °C de 47 MU; y Lanxess PBR 4003, un polímero funcionalizado que contiene una funcionalización carboxílica a lo largo de la cadena polimérica, y compuesto por

55

un contenido de vinilo del 45 % +/- 7 % por peso de la porción de SBR

un contenido de estirolo del 25 % +/- 5 % por peso

un contenido de aceite (TDAE) del 27 % +/- 1,5 % por peso

una Viscosidad de Mooney ML (1+4) a 100 °C de 55MU +/- 10 MU

un contenido de grupos funcionales COOH-de 35 mmol +/-10 mmol por kg de caucho extendido con aceite.

60

PRUEBAS EXPERIMENTALES

Las variables de combinación usadas en esta evaluación se describen en la **Tabla 7**, y se compararon los comportamientos combinados de las composiciones compuestas de la presente invención frente a un polímero de SBR normal (Lanxess Buna VSL- 5025-2), con agentes de relleno que incluyen negros de carbón y sílice normales,

65

tratados con ozono, con peróxido o con amina, con y sin silano, y con y sin mezcla reactiva. Las propiedades de comportamiento de la combinación en el interior del caucho están recogidas en las **Tablas 8 hasta 13**. El procedimiento de mezcla reactiva recomendado por Lanxess para su uso con Si69 incluye mezclar y mantener a una temperatura de 150-160 °C durante 3 minutos, cada uno para dos pases, seguido por la adición de los curativos en un molino. Todos los compuestos de SBR (**Tabla 1 y Tablas 8 hasta 10**) se mezclaron con una minimezcladora Brabender Plasticorder, mientras que los compuestos de SBR/BR (**Tabla 2 y Tablas 11-13**) se mezclaron con una mezcladora de reticulado GK de 1,5 litros. Las propiedades dinámicas para los compuestos de SBR/BR mostradas en la **Tabla 2**, se determinaron usando una máquina servohidráulica MTS para los barridos de amplitud de la tensión, y se usó una máquina Gabo Explexor para la determinación de los barridos de temperatura. Los barridos de amplitud se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: porción de prueba de cizalla doble, frecuencia de 1 Hz y amplitud en el intervalo de entre el 0,2 y el 80 % de DSA a 60 °C. Los barridos de Temperatura se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: 1 % de tensión media, frecuencia de 10 Hz, 0,1 % de amplitud entre -120 °C y 100 °C. El acelerante de curado, la DPG (N,N-difenilguanidina) se modificó desde 0,2 hasta 2,0 phr para mejorar y optimizar las velocidades de curado debido a los efectos sobre esta propiedad de la química superficial modificada de los negros de carbón. Se obtuvieron unas velocidades de curado y unas propiedades del interior del caucho mejoradas con la mayor cantidad (2,0 phr) de DPG.

RESULTADOS DE LAS PRUEBAS DEL COMPUESTO

Las propiedades del interior del caucho evaluadas incluían las siguientes: MDR (ASTM D5289), Dureza Shore A (ASTM D2240), Rebote (ASTM D1054) y Estrés-Tensión (ASTM D412). Las propiedades dinámicas de todos los compuestos de SBR de la **Tabla 1** se determinaron usando un sistema de expansión reométrico avanzado (ARES) TA Instruments Modelo LS/M DMA, y se realizaron con cizalla. Los barridos de amplitud se llevaron a cabo en las siguientes condiciones: 0 % de Tensión Media, frecuencia de 10 Hz y amplitud en el intervalo del 0,2-125 % de ptp a 75 °C. Los barridos de temperatura se realizaron en las siguientes condiciones; 0 % de Tensión Media, frecuencia de 10 Hz, amplitudes del 8 % (40 °C y menor) y del 15 % de ptp (50 °C y mayor), y un intervalo de temperatura de entre -5 °C y 60 °C.

La **Tabla 8** muestra las ventajas de comportamiento de las composiciones del Compuesto Inventivo frente a las composiciones normales o del Compuesto de Referencia empleadas normalmente, y las Figuras 2, 4 y 6 muestran estos resultados gráficamente para estos datos para el módulo elástico dinámico, G' en función de la tensión, tangente delta máxima a 75 °C en función de la tensión, y para la tangente delta en función de la temperatura para la predicción de la resistencia a la rodadura y la tracción en húmedo, respectivamente. El Compuesto 1 de la **Tabla 8** muestra el N234 normal en el Buna VSL 5025-2 normal como el Compuesto de Referencia 1. El Compuesto 2 muestra el N234 normal en el PBR-4003 modificado químicamente, y únicamente se obtiene una ligera reducción del 10 % en la tangente delta a 75 °C, así como una reducción del 17 % en el Efecto Payne. Sin embargo, para los Compuestos Inventivos 3, 4, 5 y 6, se obtienen unas disminuciones significativas y sorprendentes en la tangente delta que varían entre el 19 y el 39 %, con unos niveles crecientes de ozonización (oxidación) que dan como resultado unas mayores reducciones en la tangente delta. El Compuesto 7 sólo de sílice, que puede ser considerado un patrón de resistencia a la rodadura, mostró una disminución en la tangente delta con respecto al Compuesto 1 del 79 %. El Efecto Payne también muestra unas reducciones significativas en el intervalo de entre el 33 y el 42 % para los Compuestos Inventivos 3, 4, 5 y 6, respectivamente, con respecto a los Compuestos de Referencia 1 y 2. Esta característica parece dar como resultado una predicción de una direccionalmente mejor tracción en húmedo a -5 °C, según se muestra mediante la mayor tangente delta para los Compuestos 3, 4, 5 y 6 a -5 °C frente a los Compuestos de Referencia 1 y 2. Nótese que el mayor tiempo de ozonización (mayor nivel de oxidación) Da como resultado la mejor mejora en la reducción de la tangente delta a 75 °C (prediciendo una menor resistencia a la rodadura) y aumentando la tangente delta a -5 °C (prediciendo un aumento en la tracción en húmedo), indicando el mayor nivel de oxidación superficial, el mejor comportamiento de la composición compuesta en términos de una menor resistencia a la rodadura predicha y una mejor tracción en húmedo predicha.

La **Tabla 9** muestra las ventajas de comportamiento de las composiciones del Compuesto Inventivo frente a las composiciones normales o del Compuesto de Referencia empleadas normalmente, y las Figuras 3, 5 y 7 muestran estos resultados gráficamente para estos datos para G' en función de la tensión, la tangente delta a 75 °C en función de la tensión, y para la tangente delta en función de la temperatura para la predicción de la resistencia a la rodadura y la tracción en húmedo, respectivamente. El Compuesto 1 de la **Tabla 9** muestra el N234 normal en el Buna VSL 5025-2 normal como el Compuesto de Referencia. El Compuesto 2 muestra el N234 normal en el PBR- 4003 modificado químicamente. La **Tabla 9** compara los Compuestos Inventivos 5 y 6 que contienen negros de carbón tratados con amina-con los Compuestos de Referencia, los Compuestos 1, 2 y 7 y los Compuestos Inventivos 3 y 4 que contienen negros de carbón oxidados. Nótese que los Compuestos 5 y 6 que contienen negros de carbón tratados con amina también muestran unas grandes reducciones en la tangente delta a 75 °C del orden del 34 y el 39 %, respectivamente frente al Compuesto 1 patrón. Estas reducciones en la tangente delta para los Compuestos Inventivos 5 y 6 son muy similares a las del Compuesto Inventivo 5 de la **Tabla 8** (mostrado también como Compuesto 4 en la **Tabla 9**), que tiene la menor respuesta de tangente delta de todos los Compuestos Inventivos que contienen negros de carbón oxidados. Una ventaja adicional de los Compuestos Inventivos 5 y 6 que contienen negros de carbón tratados con amina es la del índice de curado, o tiempo hasta un curado del 90 %, el (t₉₀) también se reduce debido a

la química superficial básica presente en los negros de carbón tratados con amina, lo que es una característica deseable. El Efecto Payne también muestra unas disminuciones significativas en el intervalo de entre el 57 y el 62 % para los Compuestos Inventivos 5 y 6, respectivamente, lo que es una disminución mayor que para los Compuestos Inventivos que contienen los negros de carbón únicamente ozonizados. Esta característica parece dar como resultado una predicción de una direccionalmente mejor tracción en húmedo a -5 °C, según se muestra mediante la mayor tangente delta para los Compuestos 5 y 6 frente al Compuesto de Referencia 1 y al Compuesto Inventivo 5 ozonizado de la Tabla 8 (y mostrado como Compuesto 4 en la **Tabla 8**). Por lo tanto, la utilización de negros de carbón tratados con amina frente a los negros de carbón únicamente ozonizados en las Composiciones Compuestas Inventivas, parece dar como resultado unas mejores características de curado y una mejor predicción en la tracción en húmedo con unas propiedades similares de baja resistencia a la rodadura.

La **Tabla 10** compara los Compuestos Inventivos que contienen negros de carbón ozonizados con una mayor área superficial que el N234, que incluyen N115, el N134 y el CD2115, y las Figuras 8, 9 y 10 muestran gráficamente estos resultados para estos datos para G' en función de la tensión, la tangente delta a 75 °C en función de la tensión, y para la tangente delta en función de la temperatura para la predicción de la resistencia a la rodadura y la tracción en húmedo, respectivamente. Los Compuestos de Referencia 1 y 2 de la **Tabla 10** muestran los resultados para los N234 y N134 normales, respectivamente en el Buna VSL 5025-2 normal. Los Compuestos 3, 4, 5 y 6 muestran los resultados para los Compuestos Inventivos que contienen N234 ozonizado, N134, N115 y CD2115, respectivamente en el Lanxess PBR-4003, y para este conjunto de datos, la cantidad de DPG se aumentó hasta 2,0 phr, lo que es más típico de las formulaciones usadas en la industria del caucho para compuestos de sílice que requieren acelerantes secundarios debido a su química superficial. Los resultados muestran un mejor balance global de curado, estrés-tensión y propiedades dinámicas para todos los compuestos. En este conjunto de datos, el Compuesto Inventivo 3 (N234 ozonizado, 5,5 horas) muestra una caída más significativa y sorprendente en la tangente delta del 50 % con respecto al Compuesto de Referencia 1, y en este caso, coincide más estrechamente con el Compuesto de Referencia 7 sólo de sílice, que tiene una caída del 60 % en la tangente delta con respecto al Compuesto de Referencia 1. Sorprendentemente, los negros de carbón con la mayor área superficial, N115, el N134 y el CD2115, también muestran unas grandes reducciones en el máximo de la tangente delta a 75 °C del orden del 40 % con respecto al Compuesto de Referencia 1 que contiene N234. Normalmente, los negros de carbón con un área superficial mayor proporcionan unos mayores valores de formación de calor y de tangente delta debido a su mayor propensión a formar redes de una pieza, y el Compuesto de Referencia 2 de la **Tabla 10** que contiene N134 normal en Buna VSL 5025-2 normal, muestra este fenómeno (tangente delta un 15 % mayor con respecto al Compuesto de Referencia 1 que contiene N234). con respecto al Compuesto de Referencia 2 que contiene N134, el Compuesto Inventivo con N134 ozonizado muestra una caída del 64 % en la tangente delta, lo que es un resultado significativo y sorprendente. Puede decirse lo mismo para el N115 y especialmente el CD2115, que es un negro de carbón significativamente más fino o con un área superficial mayor. El Efecto Payne también muestra unas reducciones significativas en el intervalo de entre el 40 y el 75 % para los Compuestos Inventivos 3, 4, 5 y 6, lo que de nuevo es un gran cambio y un resultado sorprendente. Nótese que el Compuesto 7 sólo de sílice, muestra una reducción del 64 % en el Efecto Payne con respecto al Compuesto de Referencia 1. Los resultados de la **Tabla 10** también muestran una predicción de una tracción en húmedo direccionalmente mejor a -5 °C para los Compuestos Inventivos 3 y 4, según se muestra mediante la mayor tangente delta para los Compuestos Inventivos 3 y 4 frente al Compuesto de Referencia 1. Por lo tanto, la modificación superficial de los negros de carbón de mayor área superficial (mayor área superficial que el N234) usados en las composiciones compuestas que contienen PBR4003, puede dar como resultado compuestos con una formación de calor significativamente menor y una resistencia a la rodadura predicha con una tracción en húmedo predicha direccionalmente mejor o igual frente a los Compuestos de Referencia normales que contienen N234 o sus respectivos equivalentes.

Las **Tablas 11-13** muestran las ventajas de comportamiento de las composiciones de los Compuestos Inventivos frente a las Composiciones normales o del Compuesto de Referencia empleadas normalmente, pero en este caso se muestran mezclas de SBR/BR según se describe en la **Tabla 2**, más típicas de un compuesto real de la superficie de rodadura del neumático. La **Tabla 11** muestra las propiedades básicas de estrés-tensión, que indican un equilibrio muy bueno entre el módulo, la resistencia a la tracción y el alargamiento para los Compuestos Inventivos 4, 6 y 8 frente a las Composiciones Compuestas de Negro de Carbón de Referencia normales 1, 9 y las Composiciones Compuestas de Sílice 10, 11. La **Tabla 12** muestra las propiedades dinámicas de Barrido de Amplitud a 60 °C, y muestra que todos los Compuestos Inventivos 4, 6 y 8 proporcionan una tangente delta reducida en el intervalo de entre el 9 % y el 21 %, con respecto al Compuesto de Referencia 1 y 9 para el N234. Los tratamientos de ozonización y amina para los Compuestos Inventivos 4 y 6 tenían una mayor tangente delta máxima que el Compuesto Inventivo 8, que tiene una cantidad óptima de grupos oxígeno superficiales o un contenido volátil mayor del nivel del 5 %. Consecuentemente, como se muestra en la **Tabla 9**, la respuesta de tangente delta para el Compuesto Innovador 8, se correlaciona más estrechamente con la respuesta de tangente delta de los Compuestos de Sílice 10 y 11. La **Tabla 12** también muestra los datos del barrido de temperatura para los Compuestos de SBR/BR de Referencia y los Inventivos, y como puede observarse, los Compuestos Inventivos 4, 6 y 8 tienen unos valores de la tangente delta a 0 °C similares o mayores que los del Compuesto de Sílice de Referencia 10, lo que indica una mayor respuesta predicha de tracción en húmedo para los Compuestos Inventivos 4, 6 y 8. Las mejoradas resistencia a la rodadura y tracción en húmedo predichas del Compuesto Inventivo 8 frente al Compuesto 1 Normal de Referencia N234 y al Compuesto de Referencia de Sílice 10, se muestran gráficamente en la Figura 11. La **Tabla 13** muestra la Abrasión

DIN, La Dureza Shore A y el Rebote para los Compuestos de SRB/BR de Referencia y los Inventivos. La Abrasión DIN para los Compuestos Inventivos 4, 6 y 8 es similar a los Compuestos de Referencia 1 y 9, y ambas son aproximadamente un 18 % menores en la Abrasión DIN que el Compuesto de Sílice de Referencia 10. Para la prueba de Abrasión DIN, una cifra más baja indica una mejor resistencia a la abrasión, y por lo tanto, un desgaste predicho de la banda de rodadura mejor o mayor. Este resultado indica que los Compuestos Inventivos 4, 6 y 8 tienen un comportamiento del compuesto mejorado global frente al Compuesto de Sílice de Referencia 10, lo que significa que el Compuesto Inventivo 8 tiene una mejor resistencia a la rodadura, tracción en húmedo y desgaste de la banda de rodadura predichas que el correspondiente Compuesto de Sílice de Referencia 10.

10 Estos resultados indican que los Compuestos Inventivos han superado el obstáculo más desafiante de mejorar significativa y simultáneamente la resistencia a la rodadura, la tracción en húmedo, el desgaste de la banda de rodadura y los costes de mezcla y de combinación al mismo tiempo en un compuesto de caucho.

Las realizaciones anteriores se presentan únicamente a modo de ejemplo; el ámbito de la invención va a estar limitado únicamente por las siguientes reivindicaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición compuesta comprendida por un negro de carbón tratado superficialmente y un elastómero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena elastomérica, en donde el elastómero es un SBR en solución y en donde la funcionalización del elastómero está formada por grupos ácido carboxílico polares, y en donde el negro de carbón tratado superficialmente es un negro de carbón que ha sido tratado con peróxido o con ozono, dando como resultado la oxidación de la superficie con funcionalidades polares que contienen oxígeno; o en donde el negro de carbón tratado superficialmente ha sido tratado con un agente oxidante, seguido de un tratamiento con un compuesto basado en amina, dando como resultado una funcionalización amina; o en donde el negro de carbón tratado superficialmente ha sido tratado con un agente oxidante, seguido de un tratamiento con un compuesto basado en hidroxilo; o en donde el negro de carbón tratado superficialmente ha sido tratado con un agente de cloración seguido de un tratamiento con amoníaco, dando como resultado una funcionalización amina.
2. La composición compuesta de la reivindicación 1 en donde el SBR en solución se selecciona entre mezclas del SBR con BR, NR y EPDM, y el SBR.
3. La composición compuesta de la reivindicación 1 en donde el área superficial de los negros de carbón tratados superficialmente varía entre 60 y 300 m²/g y la estructura superficial de los negros de carbón tratados superficialmente varía entre 50 y 180 cc/100 g.
4. La composición compuesta de la reivindicación 3, en donde el negro de carbón tratado superficialmente ha sido producido mediante un proceso en un horno, por impacto o con negro de humo.
5. La composición compuesta en la reivindicación 1, en donde la composición tiene tanto una histéresis significativamente menor como una tracción en húmedo mejorada en comparación con los compuestos basados totalmente en Sílice, y tiene una Abrasión DIN y un desgaste de la banda de rodadura mejorados.
6. La composición compuesta de la reivindicación 1, en donde el elastómero está funcionalizado a lo largo de la cadena elastomérica y tiene reducciones en la histéresis según se mide mediante pruebas dinámicas y el factor de tangente delta a 60 y a 75 °C reducido, y tiene una tracción en húmedo mejorada según se mide mediante pruebas dinámicas y el factor de tangente delta a 0 y a -10 °C aumentado.
7. La composición compuesta de la reivindicación 1, que comprende un compuesto de negro de carbón-elastómero que tiene enlaces polar-polar o por puentes de hidrógeno intermoleculares entre los grupos funcionales ácido carboxílico a lo largo de la cadena elastomérica y los grupos funcionales que contienen oxígeno en el negro de carbón tratado superficialmente, en donde el negro de carbón está oxidado o tiene interacciones ácido-base entre los grupos funcionales ácido carboxílico funcionales a lo largo de la cadena elastomérica y los grupos funcionales que contienen amina en el negro de carbón tratado superficialmente, en donde el negro de carbón está oxidado y tratado con amina, o clorado y tratado con amoníaco.
8. La composición compuesta de una de las reivindicaciones 1 a 7, en donde el negro de carbón tratado superficialmente ha sido tratado con un agente oxidante seguido de un tratamiento con un compuesto basado en amina, en donde el compuesto basado en amina es un compuesto de diamina o un compuesto de amina con hidróxido.
9. Un método para obtener una composición compuesta comprendida por un negro de carbón tratado superficialmente y un elastómero funcionalizado con una funcionalización a lo largo de la cadena elastomérica, en donde el elastómero es un SBR en solución y en donde la funcionalización del elastómero está formada por grupos ácido carboxílico polares, y en donde los componentes se mezclan reactivamente para facilitar la interacción química entre un negro de carbón tratado superficialmente y un elastómero funcionalizado, en donde el negro de carbón tratado superficialmente es un negro de carbón que ha sido tratado con peróxido o con ozono, dando como resultado la oxidación de la superficie con funcionalidades polares que contienen oxígeno; o en donde el negro de carbón tratado superficialmente ha sido tratado con un agente oxidante, seguido de un tratamiento con un compuesto basado en amina, dando como resultado una funcionalización amina; o en donde el negro de carbón tratado superficialmente ha sido tratado con un agente oxidante, seguido de un tratamiento con un compuesto basado en hidroxilo; o en donde el negro de carbón tratado superficialmente ha sido tratado con un agente de cloración seguido de un tratamiento con amoníaco, dando como resultado una funcionalización amina, donde la mezcla reactiva se realiza en una mezcladora de caucho de forma que el compuesto se mantiene a una elevada temperatura durante un determinado periodo de tiempo.
10. El método de la reivindicación 9, en donde el negro de carbón tratado superficialmente ha sido tratado con un agente oxidante seguido de un tratamiento con un compuesto basado en amina, en donde el compuesto basado en amina es un compuesto de diamina o un compuesto de amina con hidróxido.
11. Uso de una composición compuesta de una de las reivindicaciones 1 a 8 para preparar un neumático de vehículos de pasajeros, de camión o de carreras.

Tabla 1:

Receta de la prueba del SBR en solución	
Ingrediente	phr
Primer Pase*	
Variable 1: SSBR	125
Variable 2: Agente de relleno	84
Variable 3: Acoplamiento	0 o 6
Sundex 790	6
Óxido de zinc	2,5
Segundo Pase*	
Ácido esteárico	1,0
Santoflex 6PPD	2,0
Microcera, SP-89	1,0
Terminación	
Azufre	1,4
CBS	1,7
DPG	0,2, 2,0

Tabla 3

Esquemas de mezcla Normal frente a Reactiva	
Mezcla Normal	Mezcla Reactiva
Primer Pase Mini Mezcladora: 45 °C, 77 rpm mm: s 0:00 s-SBR (VSL-5025-2) 1:00 ZnO, ½ de aceite, ½ de NC 2:30 ½ de aceite, ½ de NC 4:00 Barrido 9:00 Descarga	Primer Pase Mini Mezcladora: 90 °C, 85 rpm mm:s 0:00 s-SBR (PBR-4003) 1:00 ZnO, ½ de aceite, ½ de NC 2:30 ½ de aceite, ½ de NC Variado Barrido, Ajustar las rpm para mantener una temperatura de mezcla interna de entre 150-160 °C durante 3 minutos - Aproximadamente 8 min en total
Segundo Pase Mini Mezcladora: 45 °C, 60 rpm min:s 0:00 ½ de MB, SA, 6PPD, Cera, ½ de MB 4:00 Barrido 7:00 Descarga .3	Segundo Pase Mini Mezcladora: 90 °C, 85 rpm min:s 0:00 ½ de MB, SA, 6PPD, Cera, ½ de MB Variado Barrido, Ajustar las rpm para mantener una temperatura de mezcla interna de entre 150-160 °C durante 3 minutos - Aproximadamente 6 min en total
Etapa Final Mini Molino: 45 °C, 20 rpm Pasar por el molino una vez Encintar, Añadir Azufre, CBS, DPG Mezcla cruzada 6 veces Encintar 30 s y laminar retirar	Etapa Final Mini Molino: 45 °C, 20 rpm Pasar por el molino una vez Encintar, Añadir Azufre, CBS, DPG Mezcla cruzada 6 veces Encintar 30 s y deslaminar

TABLA 2

Composición compuesta				
	VSL 5025-2	BPR 4003	Sílice 65	Sílice 70
BUNA VSL 5025-2	89,4		89,4	96,3
PBR 4003 STNO 4622L		89,4		
BUNA CB 24	35	35	35	30
VIVATEC 500	7	7	11.9	10
ÁCIDO ESTEÁRICO	2	2	2	2
VULKANOX 4020/LG	2	2	2	2

(continuación)

Composición compuesta				
	VSL 5025-2	BPR 4003	Sílice 65	Sílice 70
VULKANOX HS/LG	2	2	2	2
Negro de carbón N234	75	75		
ÓXIDO DE ZINC Red Seal	4	4	4	4
ANTILUX 654	2.5	2.5	2.5	2.5
Negro de carbón N375			7	7
ULTRASIL 7000 GR			90	90
AFLUX 37 (GE 1837)			3	3
SI 69			7.2	7.2
VULKACIT D/EG-C			2.2	2.2
VULKACIT NZ/EGC	1.5	1.5	1.6	1.6
AZUFRE	1.9	1.9	1.6	1.6

Tabla 4

Niveles de área superficial (NSA) y de estructura (OAN) de los Negros de Carbón		
Grado	NSA, m ² /g	OAN, cc/100 g
N234	120	124
N134	134	128
N115	136	115
CD2115	179	127

Tabla 5

Polímeros y Negros de Carbón Según se han Fabricado y Tratados Superficialmente		
A#	Producto	Descripción
A-51887	SSBR con aceite extendido	Lanxess Buna VSL 5025-2 (polímero normal)
A-51778	SSBR con aceite extendido	Lanxess Buna VSL VP PBR-4003 (polímero funcionalizado)
A-43776	Patrón de N234	Control de Columbian
A-51801	N234 Ozonizado	A-43776, Ozonizado 5,5 horas, 9/24/08
A-52672	N234 Ozonizado	A-43776, Ozonizado 2,5 horas, 2/12/09
A-52796	N234 Ozonizado	A-43776, Ozonizado 1,0 horas, 2/25/09
A-52519	N234 Peróxido	A-43776, Tratado con Peróxido al 35 %, 1/22/09
A-52517	N234 Amina	A-51801, Tratado con Amina a pH 8
A-52518	N234 Amina	A-51801, Tratado con Amina a pH 10
A-53173	N134 Ozonizado	A-52946, Ozonizado 5,5 horas, 4/23/09
A-53172	N115 Ozonizado	A-52941, Ozonizado 5,5 horas, 4/24/09
A-53174	CD2115 Ozonizado	A-44046, Ozonizado 5,5 horas, 4/22/09
A-51877	Sílice	Z1165 (precipitada)

Tabla 6

Propiedades Superficiales Típicas de los Negros de Carbón Funcionalizados						
	Grado	Descripción	Volátil	Humedad	pH	Titulación Termométrica, mcal/g
A-43776	N234	Control	2,1	0,7	6,8	451
A-52424	N234	Oxidado	6,8	3,6	1,6	7735
A-52481	N234	Tratado con Amina	5,2	0,9	5,6	1988

Tabla 7

Variables del Compuesto			
1. Polímero	2. Agente de relleno	3. Agente de acoplamiento	4. Procedimiento de mezcla
RP: SSBR VSL-5025-2 normal	N234, N134, N115, CD2115	Ninguno	Normal (N)
FP: SSBR PBR-4003 funcionalizado	N234-O (Ozonizado) N234-P (Tratado con Peróxido) N234-A (Tratado con Amina) N343 N343-O (Ozonizado) Sílice	Si69	Reactiva (R)

TABLA 8

	1	2	3	4	5	6	7
Compuesto N.º	N234	N234	N234	N234	N234	N234	Silice
Negro de carbón	VSL 5025-2	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	VSL 5025-2
Polímero	Ninguno	Ninguno	Peróxido	Ozono (1,0 h)	Ozono (2,5 h)	Ozono (5,5 h)	Ninguno
Tratamiento del NC	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Si69
Agente de acoplamiento	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Reactiva
Método de mezcla	Normal	Normal	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva
MDR a 165 °C							
Motor:	30'	30'	30'	30'	30'	30'	60'
Torque Min.	dNm	3,1	2,8	2,7	2,8	2,8	2,9
Torque Máx.	dNm	15,6	13,4	13,3	13,5	13,2	15,6
Torque Máx.-Min.	dNm	1204	10,6	10,6	1	10,3	12,7
t _{s1} (vulcanización prematura)	min	1,7	2	1,9	1,9	2,1	2,5
T ₅₀	min	2,8	3,4	3,7	5,6	6,7	9
T ₉₀	min	8,1	11,8	13,5	16,9	20	40
Dureza	Shore A	72,7	71,1	71,9	71,9	71,9	66,3
Tracción							
Módulo al 100 %	MPa	4	4,6	4,8	4,9	5	4,2
Módulo al 200 %	MPa	10,2	11,8	12,2	12,4	12,3	15,4
Módulo al 300 %	MPa	15,7	—	—	—	—	—
Resistencia a la tracción	MPa	16,7	15,9	17	16,7	15,8	16,9
Alargamiento	%	330	280	290	270	260	210
Rebote	%	12,1	13,7	14,1	14,5	14,6	14,2
Propiedades dinámicas							
Resistencia a la rodadura							
Tan Delta Máx.	76 °C	0,306	0,248	0,232	0,203	0,188	0,063
Tan Delta, Normalizada		100	81	76	66	61	21
Tracción en húmedo							
Tan Delta	-5 °C	1,18	1,23	1,21	1,20	1,23	1,57
Tan Delta, Normalizada		100	104	103	102	104	133
Efecto Payne							
ΔG' (del 0,8 al 80 % de ptp)	MPa	5,91	3,47	3,67	2,59	2,54	0,37
ΔG' Normalizada	MPa	100	67	60	58	59	17

TABLA 9

	1	2	3	4	5	6	7
Compuesto N.º	N234	N234	N234	N234	N234	N234	Sílice
Negro de carbón	VSL 5025-2	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	VSL 5025-2
Polímero	Ninguno	Ninguno	Peróxido	Ozono (5,5 h)	Amina, pH =8	Amina, pH=10	Ninguno
Tratamiento del NC	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Sif9
Agente de acoplamiento	Normal	Normal	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva
Método de mezcla	Motor:	Motor:	Motor:	Motor:	Motor:	Motor:	Motor:
MDR a 165 °C	3,2	3,1	2,8	2,8	2,8	2,8	2,9
Torque Mín.	dNm	dNm	dNm	dNm	dNm	dNm	dNm
Torque Máx.	15,6	15,2	13,4	13,2	12,9	13,1	15,6
Torque Máx.-Mín.	dNm	dNm	dNm	dNm	dNm	dNm	dNm
t ₅₁ (vulcanización prematura)	1,7	1,6	2	2,1	1,9	1,8	2,5
T ₅₀	min	min	min	min	min	min	min
T ₆₀	8,1	9	11,8	20	15,7	14,3	40
Dureza	Shore A	Shore A	Shore A	Shore A	Shore A	Shore A	Shore A
Tracción	72,7	75,5	71,1	71,9	71,1	69,7	66,3
Módulo al 100 %	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
Módulo al 200 %	4	4,7	4,6	5	4,8	4,4	4,2
Módulo al 300 %	10,2	11,8	11,7	12,3	12,3	11,8	15,4
Resistencia a la tracción	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
Alargamiento	15,7	—	—	—	—	—	—
	16,7	15,9	15,7	15,8	17,1	16,2	16,9
	330	280	270	260	280	270	210
Rebote	%	%	%	%	%	%	%
	12,1	13,1	13,7	14,6	14,5	14,7	14,2
Propiedades dinámicas							
Resistencia a la rodadura							
Tan Delta Máx.	75 °C	75 °C	75 °C	75 °C	75 °C	75 °C	75 °C
	0,306	0,274	0,248	0,188	0,202	0,188	0,063
Propiedades dinámicas							
Resistencia a la rodadura							
Tan Delta, Normalizada							
	100	90	81	61	66	61	21
Tracción en húmedo							
Tan Delta							
	1,18	1,18	1,23	1,23	1,25	1,26	1,57
Tan Delta, Normalizada							
	100	100	104	104	106	107	133
Efecto Payne							
ΔG' (del 0.8 al 80 % de ptp)	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
	5,91	4,33	3,47	2,54	2,55	2,26	0,37
ΔG Normalizada	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa	MPa
	100	83	67	59	43	38	17

TABLA 10

	1	2	3	4	5	6	7
Compuesto N.º	N234	N134	N234	N134	N115	CD2115	Silice
Negro de carbón	VSL 5025-2	VSL 5025-2	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	VSL 5025-2
Polímero	Ninguno	Ninguno	Ozono, (5,5 h)	Ozono, (5,5 h)	Ozono, (5,5 h)	Ozono, (5,5 h)	Ninguno
Tratamiento del NC	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Agente de acoplamiento	Normal	Normal	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Si69
Método de mezcla							Reactiva
Vulcanización prematura de Mooney							
ML (t3) a 121 °C	13,0	12,8	16,1	14,5	13,2	15,3	19,8
ML (t5) a 121 °C	13,4	15,3	20,1	16,5	15,1	17,3	22,2
Viscosidad de Mooney							
ML 1+4 a 100 °C	88,3	97,1	69	114	107	200	100
MDR 165 °C							
Torque Min.	4,2	4,8	2,4	4,7	4,2	5,5	4,8
Torque Máx.	11,7	20,0	12,2	12,5	18,6	19,7	25,9
Torque Máx.-Min.	7,5	15,2	9,8	7,9	14,4	14,2	21,1
Ts1 Vulcanización prematura	1,8	1,3	1,8	1,9	1,2	1,2	0,7
T50	2,9	2,3	3,2	6,4	2,9	5,0	2,8
T90	10,9	8,6	12,2	20,3	12,4	17,6	14,0
Dureza							
Shore A	77,3	74,5	69,3	74,7	72,7	76,1	69,5
Tracción							
Módulo al 100 %	5,8	3,9	4,2	5,5	4,4	5,3	3,3
Módulo al 200 %	10,5	10	10,9	13,1	11,1	11,3	10,2
Módulo al 300 %	—	14,5	—	—	—	—	—
Tracción							
Resistencia a la tracción	13,8	15,3	16,1	14,8	15	11,3	14,6
Alargamiento	219	303	278	221	252	176	260
Rebote							
%	12,6	12,6	14,3	15,8	14	14,1	12,9
Propiedades dinámicas							
Resistencia a la rodadura							
Tan Delta Máx.	0,342	0,394	0,172	0,211	0,211	0,205	0,138
Tan Delta Normalizada	100	114	50	62	62	60	40
Tracción en húmedo							
tan Delta.	1,14	1,07	1,21	1,2	1,14	1,11	1,28

(continuación)

	1	2	3	4	5	6	7
Compuesto N.º	N234	N134	N234	N134	N115	CD2115	Silice
Negro de carbón	VSL 5025-2	VSL 5025-2	PBR4003	PBR4003	PBR4003	PBR4003	VSL 5025-2
Polimero	Ninguno	Ninguno	Ozono, (5,5 h)	Ozono, (5,5 h)	Ozono, (5,5 h)	Ozono, (5,5 h)	Ninguno
Tratamiento del NC	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Agente de acoplamiento	Normal	Normal	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Si69
Método de mezcla	100	79	106	105	100	97	112
Tan Delta Normalizada							
Efecto Payne							
$\Delta G' 0,8-80$	7,46	10,38	1,86	4,63	3,90	4,40	2,65
$\Delta G' Normalizada$	100	139	25	62	52	59	36

TABLA 11

Propiedades de estrés-tensión de los Compuestos de SBR/BR de Referencia y los Inventivos											
Compuesto Nº	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11
Negro de carbón	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	Ultrasil 7000GR	Ultrasil 7000GR
Polímero, SBR	VSL-5025-2	PBR 4003	VSL-5025-2	PBR 4003	VSL-5025-2	PBR 4003	VSL-5025-2	PBR 4003	VSL-5025-2	VSL-5025-2 (65)	VSL-5025-2 (70)
Polímero, BR	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24	BUNA CR24
Tratamiento del NC	Ninguno	Ninguno	Amina, pH=8	Amina, pH=8	Ozono 5,5 h	Ozono 5,5 h	Ozono 5,5 h	Ozono 5,5 h	Ninguno	Ninguno	Ninguno
Agente de acoplamiento	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Si69	Si69
Método de mezcla	Normal	Normal	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Normal	Reactiva	Reactiva
S10	0.7	0.6	0.7	0.7	0.8	0.7	0.7	0.6	0.7	0.6	0.6
S25	1.1	1.1	1.1	1.1	1.2	1.3	1.1	1.1	1.1	1	1
S50	1.6	1.6	1.6	1.7	1.8	2	1.6	1.6	1.5	1.4	1.4
S100	2.7	2.9	2.8	3.1	3.1	3.6	2.7	3	2.7	2.6	2.5
S300	13	14.5	12.8	14.5	13.7	15.5	11.1	13.6	13.1	11.5	12.4
E@B Mediano	449	422	457	450	417	393	477	413	416	437	393
Estrés Mediano	20.7	21.4	20.2	22.9	19.9	20.5	19.6	19.7	19.1	18.9	17.4

TABLA 12
Propiedades dinámicas de los Compuestos de SBR/BR de Referencia y los Inventivos

Compuesto N°	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Negro de carbón	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	N234	Ultrasil 7000GR
Polímero, SBR	VSL-5025-2 BUNA CR24	PBR 4003 BUNA CR24	VSL-5025-2 BUNA CR24	VSL-5025-2 (65) BUNA CR24						
Polímero, BR										BUNA CR24
Tratamiento del NC	Ninguno	Ninguno	Amina, pH=8	Amina, pH=8	Ozono 5,5 h	Ozono 5,5 h	Ozono 5,5 h	Ozono 5,5 h	Ninguno	Ninguno
Agente de acoplamiento	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Ninguno	Si69
Método de mezcla	Normal	Normal	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Reactiva	Normal	Reactiva
Datos del barrido de amplitud (60 °C, 1 Hz)										
G° (0,5 %)	3.59	3.11	3.68	2.94	4.22	3.1	3.64	2.83	4.13	2.79
G° -15 %	1.28	1.22	1.3	1.23	1.47	1.34	1.35	1.27	1.36	1.2
tan d (máx.)	0.264	0.248	0.261	0.233	0.252	0.216	0.246	0.203	0.273	0.175
Datos del barrido de temperatura (10 Hz, 1 Kmin-t)										
E°(0 °C)	MPa	62.8	63.3	59.7	57.5	58.6	47.5	38.4	60.4	43.5
E°(0 °C)	MPa	63.5	13.0	15.8	11.8	14.4	10.2	11.7	12.8	11.5
E°(0 °C)	MPa	64.8	64.8	61.7	58.7	58.4	48.5	40.1	61.8	45.0
tan d (0 °C)	MPa	0.205	0.253	0.201	0.264	0.254	0.215	0.304	0.212	0.263
E°(23 °C)	MPa	35.5	32.3	37.9	29.7	30.1	27.0	19.0	34.3	23.8
E°(23 °C)	MPa	6.2	6.3	6.4	6.6	5.3	4.5	3.6	6.2	4.4
E°(23 °C)	MPa	36.0	32.9	38.4	30.2	30.5	27.4	19.3	34.9	24.2
tan d (23 °C)	MPa	0.175	0.194	0.169	0.186	0.178	0.168	0.19	0.181	0.184
Datos del barrido de temperatura (10 Hz, 1 Kmin-t)										
E°(60 °C)	MPa	18.4	15.8	20.5	15.0	15.7	14.6	9.8	17.7	12.8
E°(60 °C)	MPa	2.5	2.3	2.7	1.9	1.8	1.7	1.1	2.6	1.4
E°(60 °C)	MPa	18.6	16.0	20.7	15.1	15.8	14.7	9.8	17.9	12.9
tan d (60 °C)	MPa	0.137	0.143	0.131	0.124	0.116	0.119	0.115	0.145	0.111

TABLA 13

Abrasión, Dureza, Propiedades de Rebote para los Compuestos de SBR/BR de Referencia y los Inventivos					
	Abrasión	Dureza Shore A		Rebote (%)	
	(mm³)	a 23 °C	a 60 °C	a 23 °C	a 60 °C
VSL 5025-2 N234 Compuesto 1	65	65	59	28	44
VSL 5025-2 N234 rpt Compuesto 9	70	67	57	28	43
N234 O3 + Amina					
VSL 5025-2 Compuesto 3	75	66	59	28	43
N234 O3					
VSL 5025-2 Compuesto 5	70	67	61	29	46
VSL 5025-2 Compuesto 7 optimizado	74	65	56	31	49
	Abrasión	Dureza Shore A		Rebote (%)	
	(mm³)	a 23 °C	a 60 °C	a 23 °C	a 60 °C
VSL 5025-2 Sílice 65phr SSBR Compuesto 10	82	63	56	33	55
PBR 4003 N234 Compuesto 2	72	66	60	27	45
N234 O3 + Amina					
PBR 4003 Compuesto 4	71	67	59	28	47
N234 O3					
PBR 4003 Compuesto 6	69	68	60	30	51
PBR 4003 Compuesto 8 optimizado	69	64	56	33	64

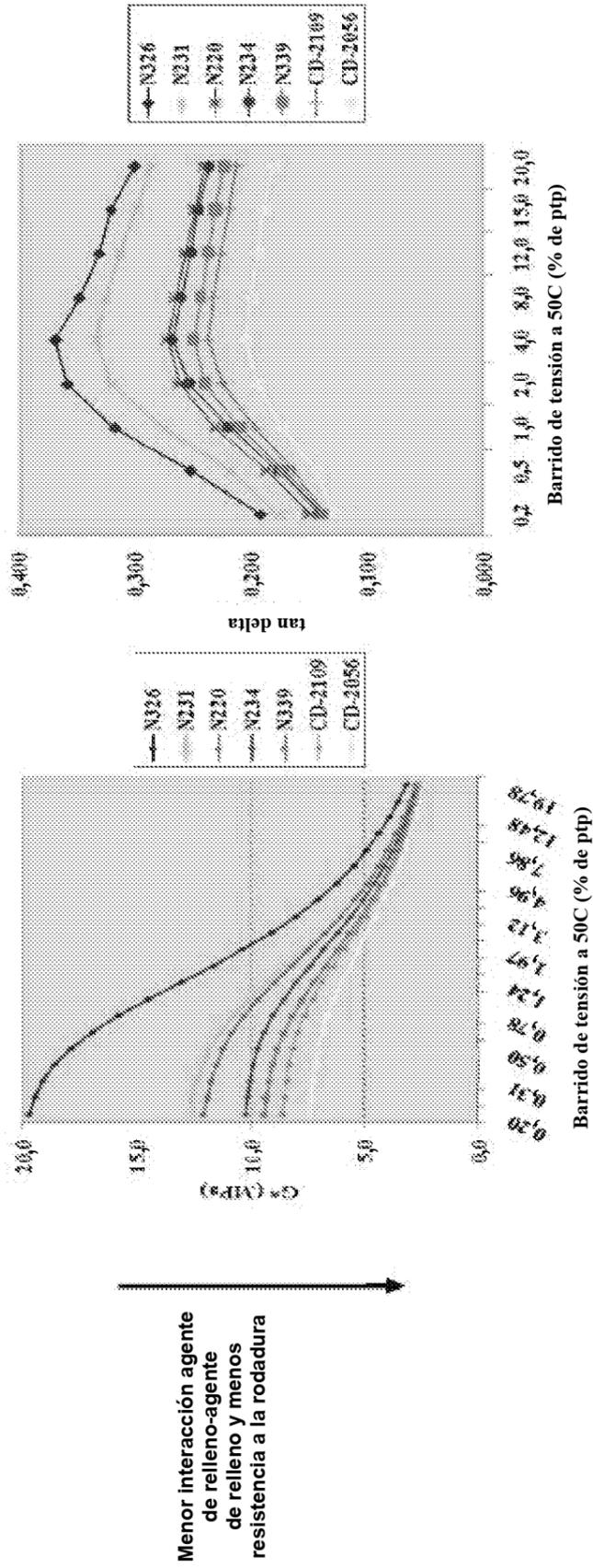


Figura 1: Efecto Payne y los Correspondientes Afectos sobre la Tangente Delta para una Amplia Gama de Negros de Carbón en un Sistema Elastomérico Normal (no funcionalizado)

ARES - Módulo de almacenamiento, G' (MPa) en la Cizalla a 75C

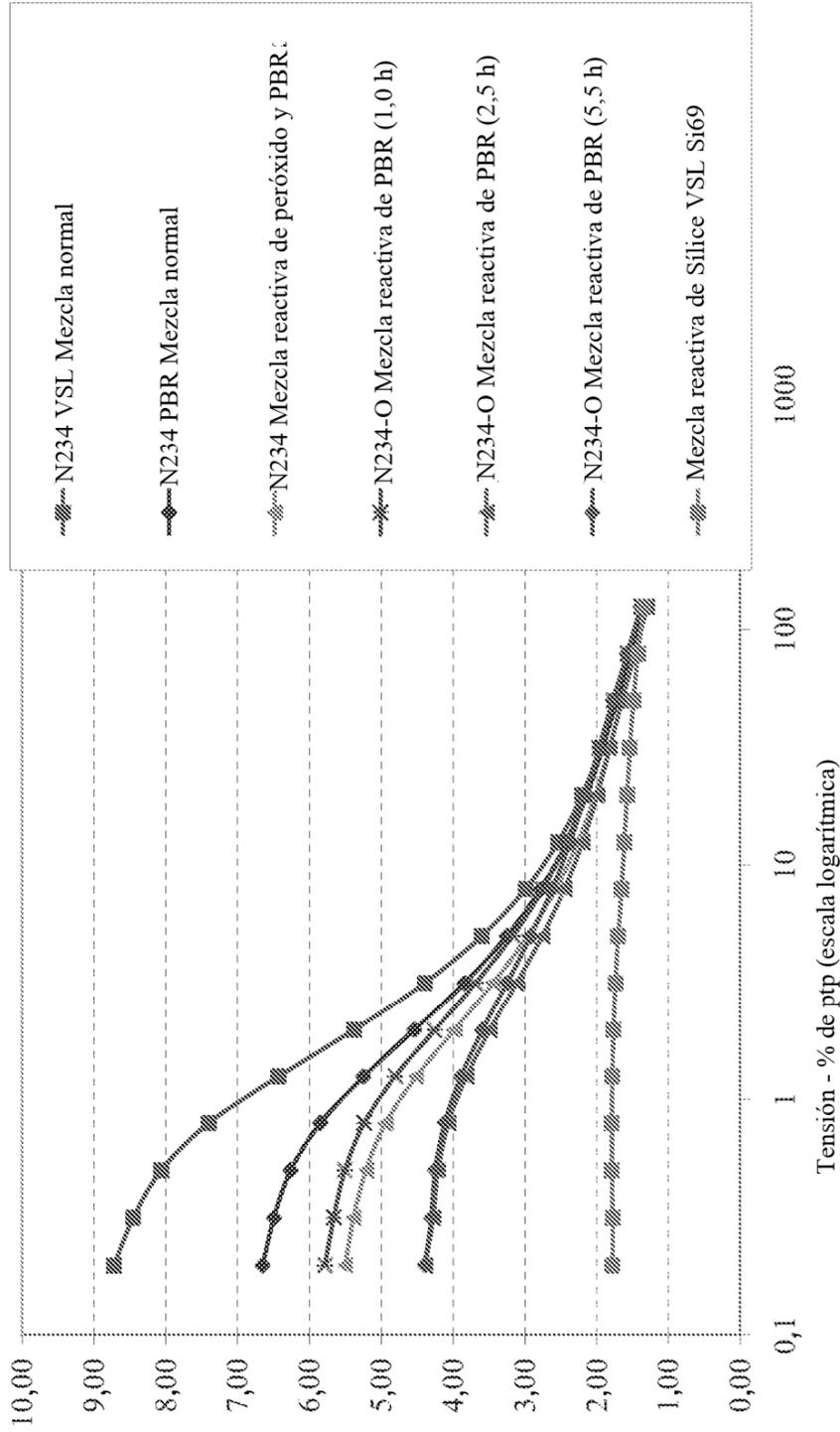


Figura 2: Reducción en el Efecto Payne para el N234 tratado con Peróxido y Ozono (durante unas duraciones variables) en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG)

ARES - Módulo de almacenamiento, G' (MPa) en la Cizalla a 75C

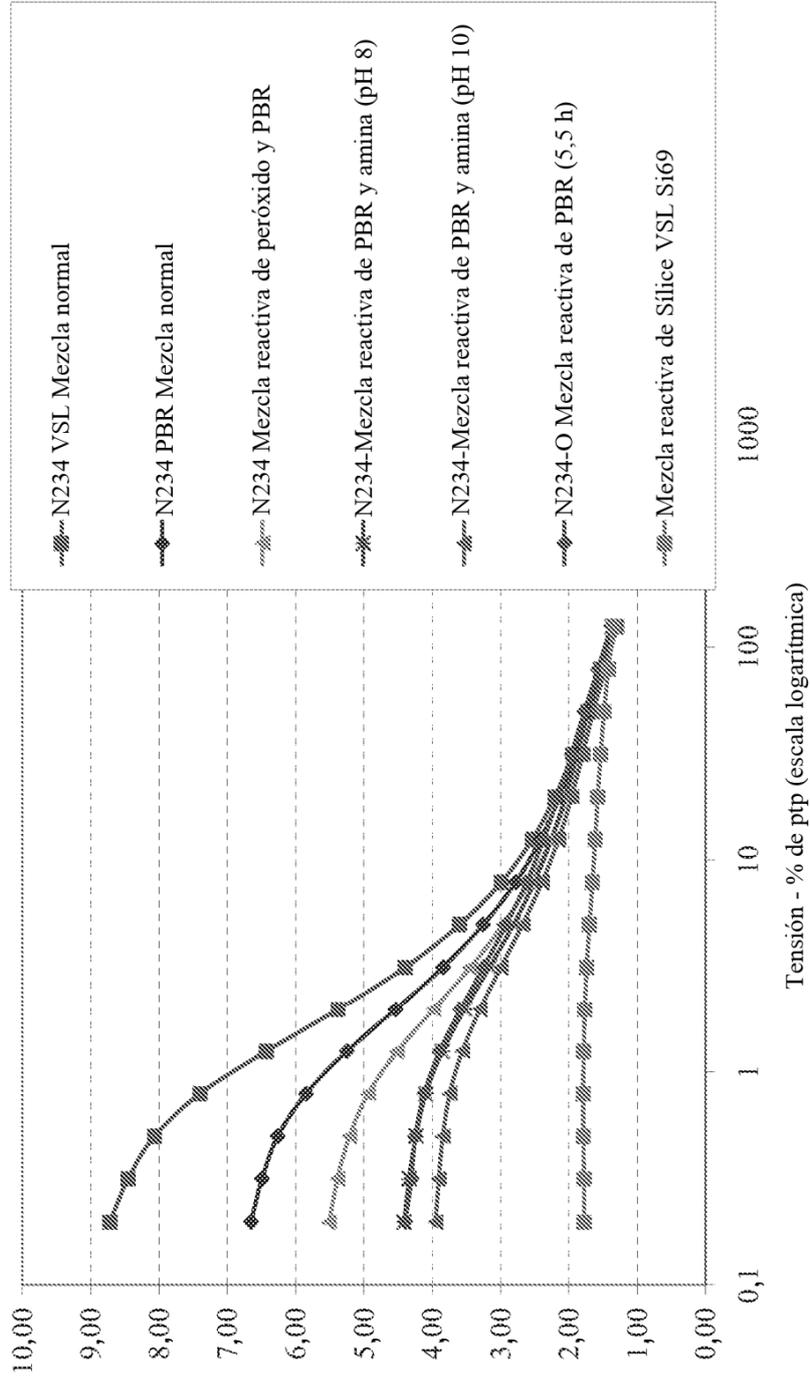


Figura 3: Reducción en el Efecto Payne para el N234 tratado con Peróxido, Ozono (5,5 h) y Amina con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG)

ARES - Tan Delta en la Cizalla a 75C

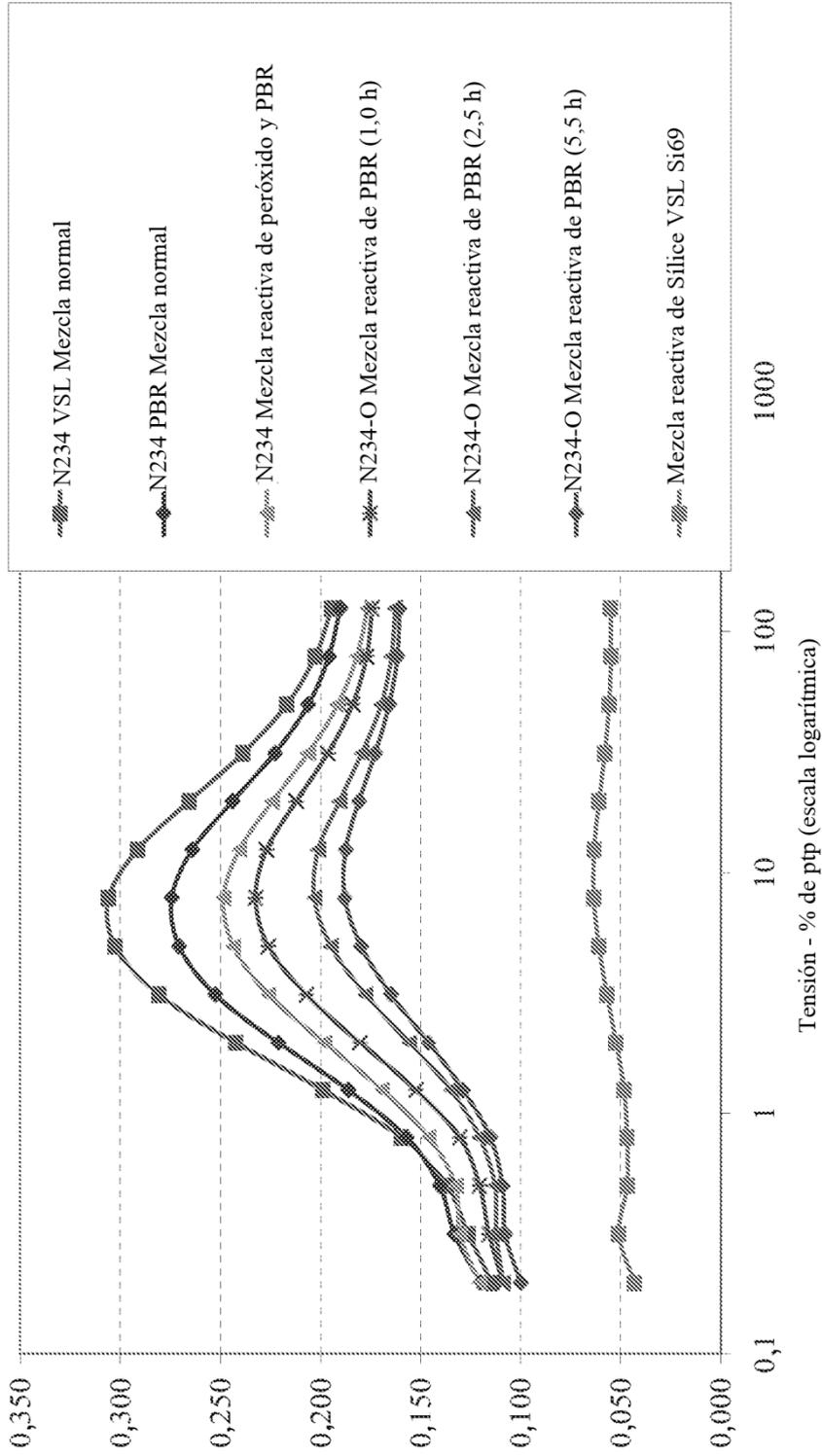


Figura 4 Tangente Delta como una Función de la Tensión Dinámica para el N234 tratado con Peróxido y Ozono (durante unas duraciones variables) en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG)

ARES - Tan Delta en la Cizalla a 75C

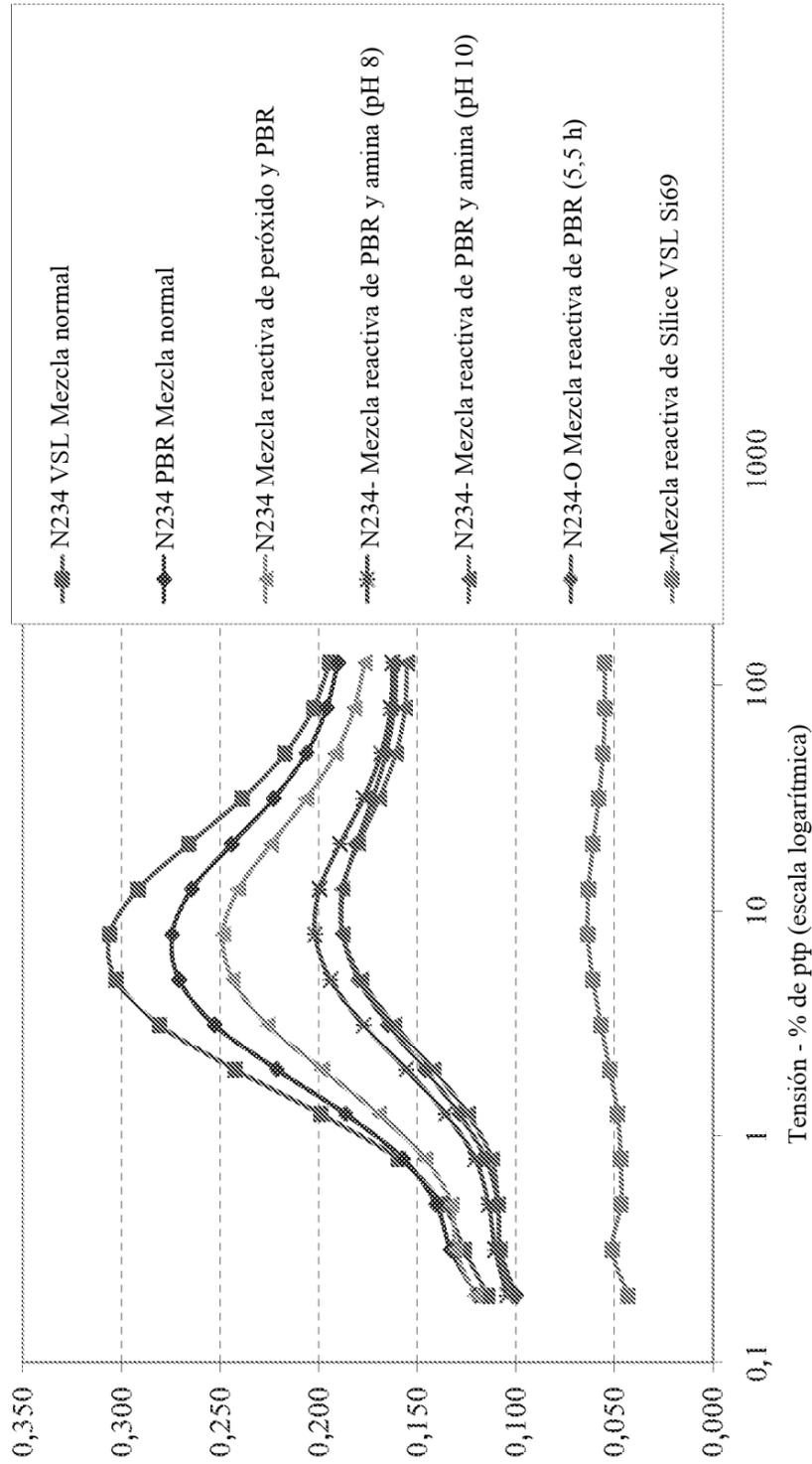


Figura 5: Tangente Delta como una Función de la Tensión Dinámica para el N234 tratado con Peróxido, Ozono y Amina en BUNA VSL VP PBR-4003 R-4003 funcionalizado con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG)

ARES - Tan Delta en un barrido de Cizalla - Temperatura

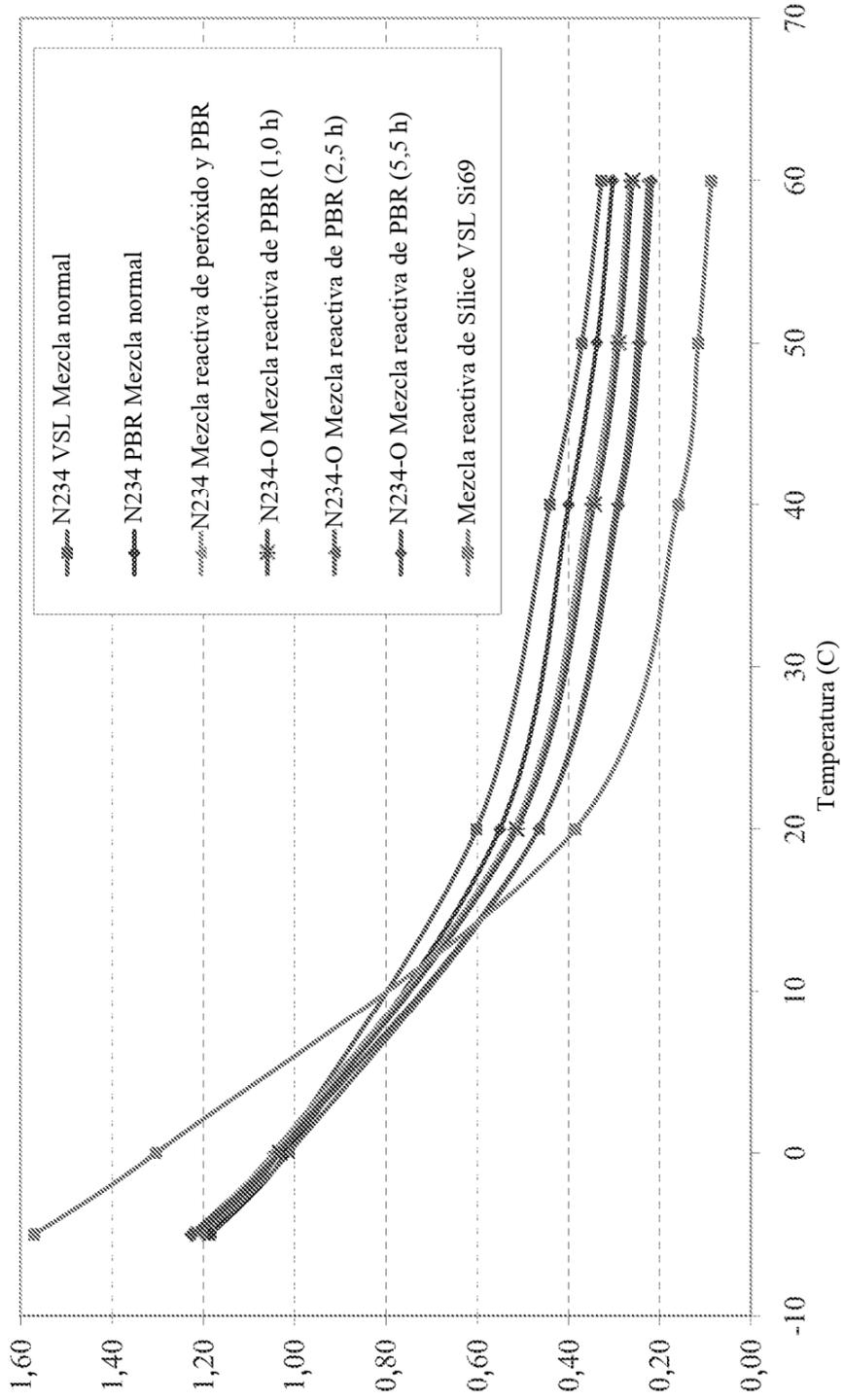


Figura 6: Tangente Delta como una Función de la Temperatura para el N234 tratado con Peróxido y Ozono (durante unas duraciones variables) en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG)

ARES - Tan Delta en un barrido de Cizalla - Temperatura

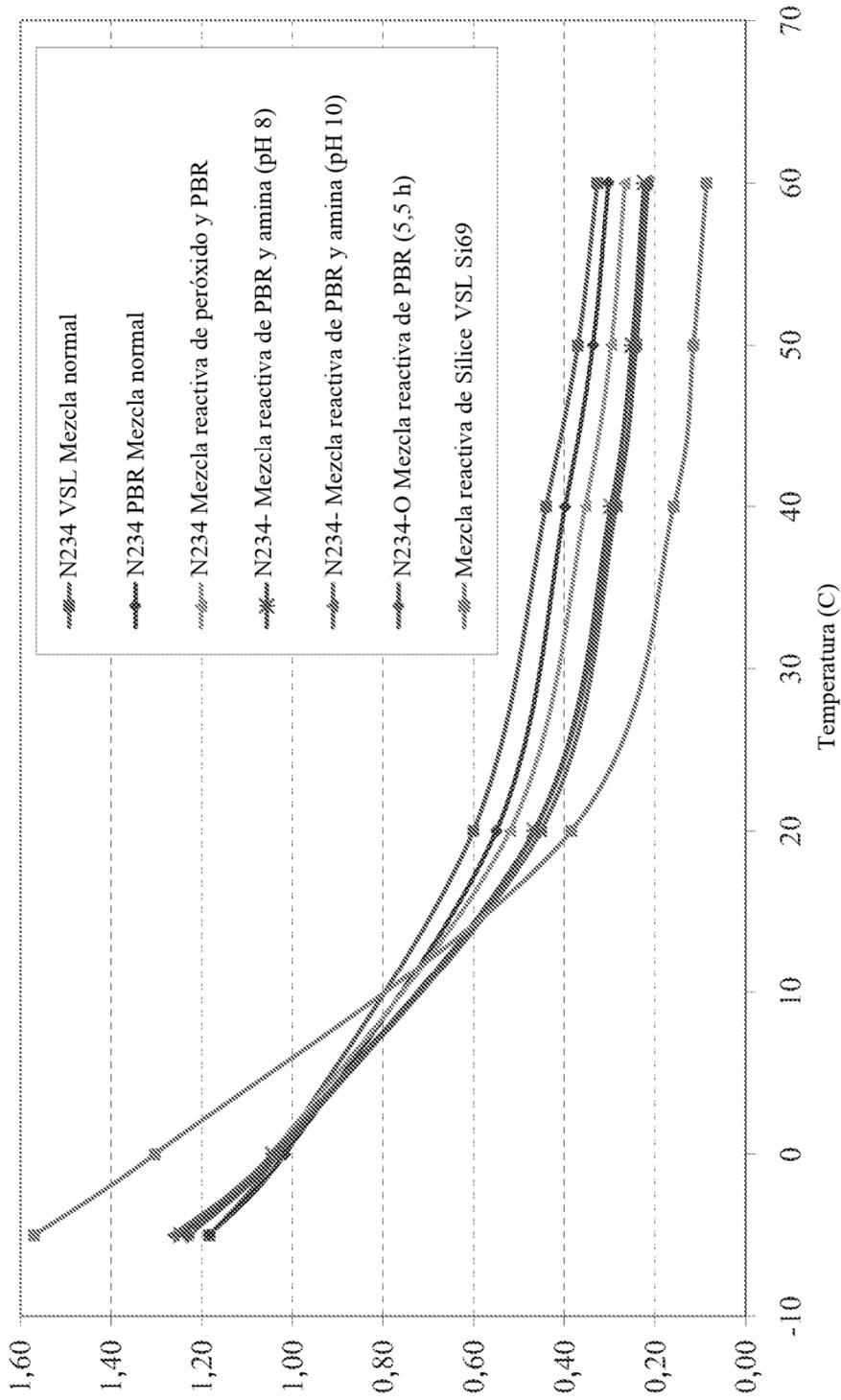


Figura 7: Tangente Delta como una Función de la Temperatura para el N234 tratado con Peróxido, Ozono y Amina en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 0,2 phr de DPG)

ARES - Módulo de almacenamiento, G' (MPa) en la Cizalla a 75C

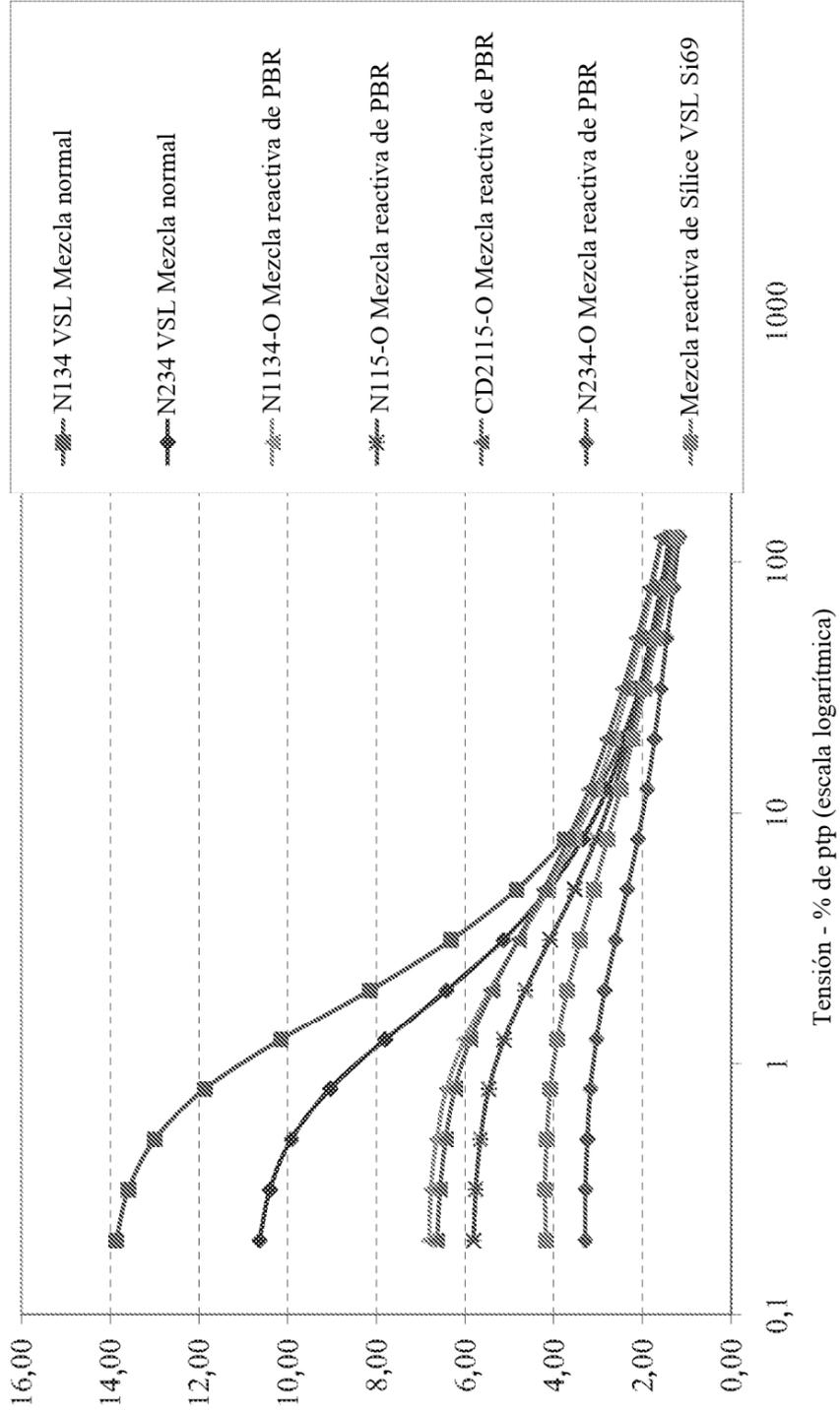


Figura 8: Reducción en el Efecto Payne para el N234 tratado con Ozono (5,5 h) y Negros de Carbón con un Área Superficial Mayor (N115, N134, CD2115) en BUNA VSL VP PBR-4003 con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 2,0 phr de DPG)

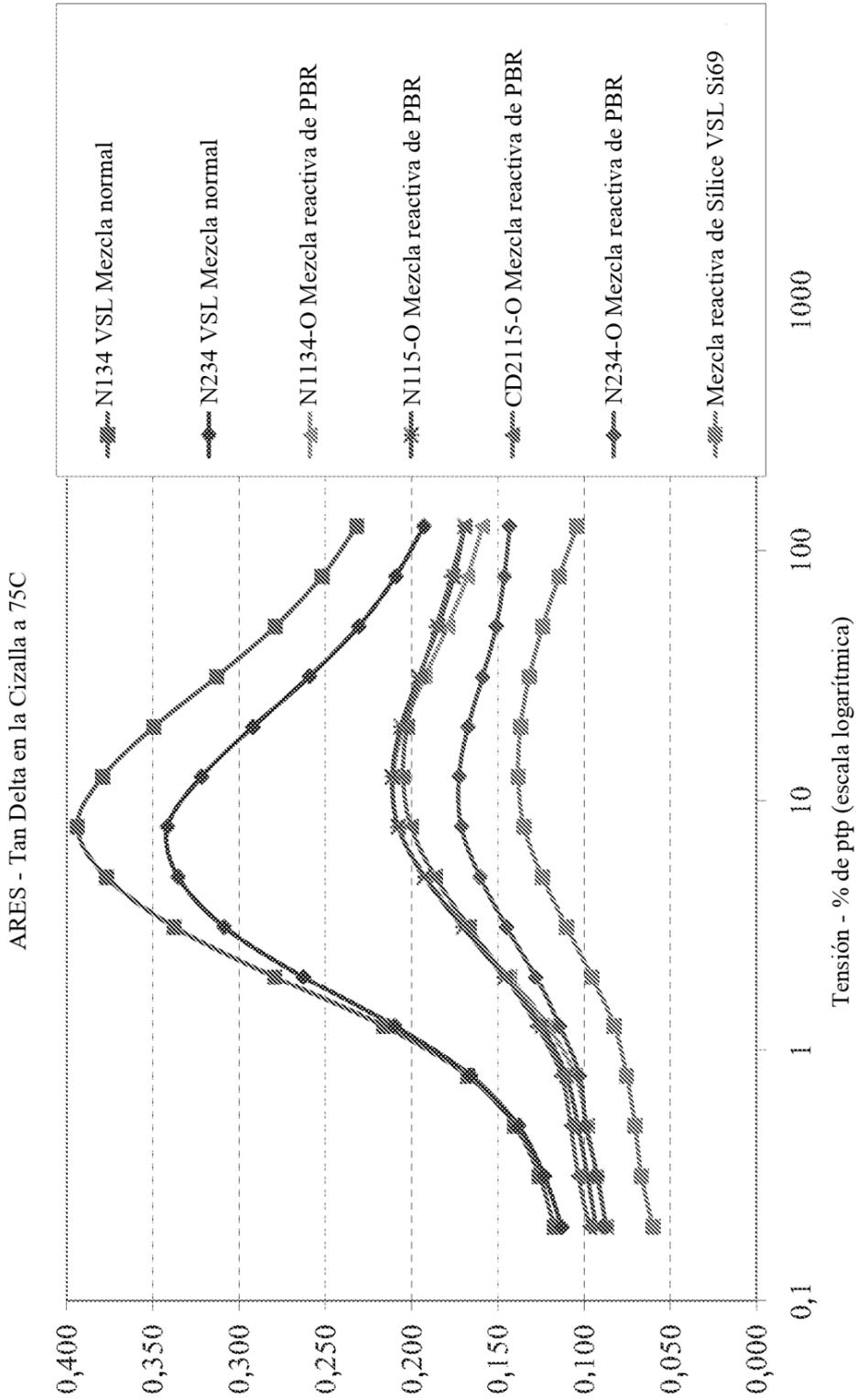


Figura 9: Reducción en la Tangente Delta para el N234 tratado con Ozono (5,5 h) y Negros de Carbón con un Área Superficial Mayor (N115, N134, CD2115) en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 2,0 phr de DPG)

ARES - Tan Delta en un barrido de Cizalla - Temperatura

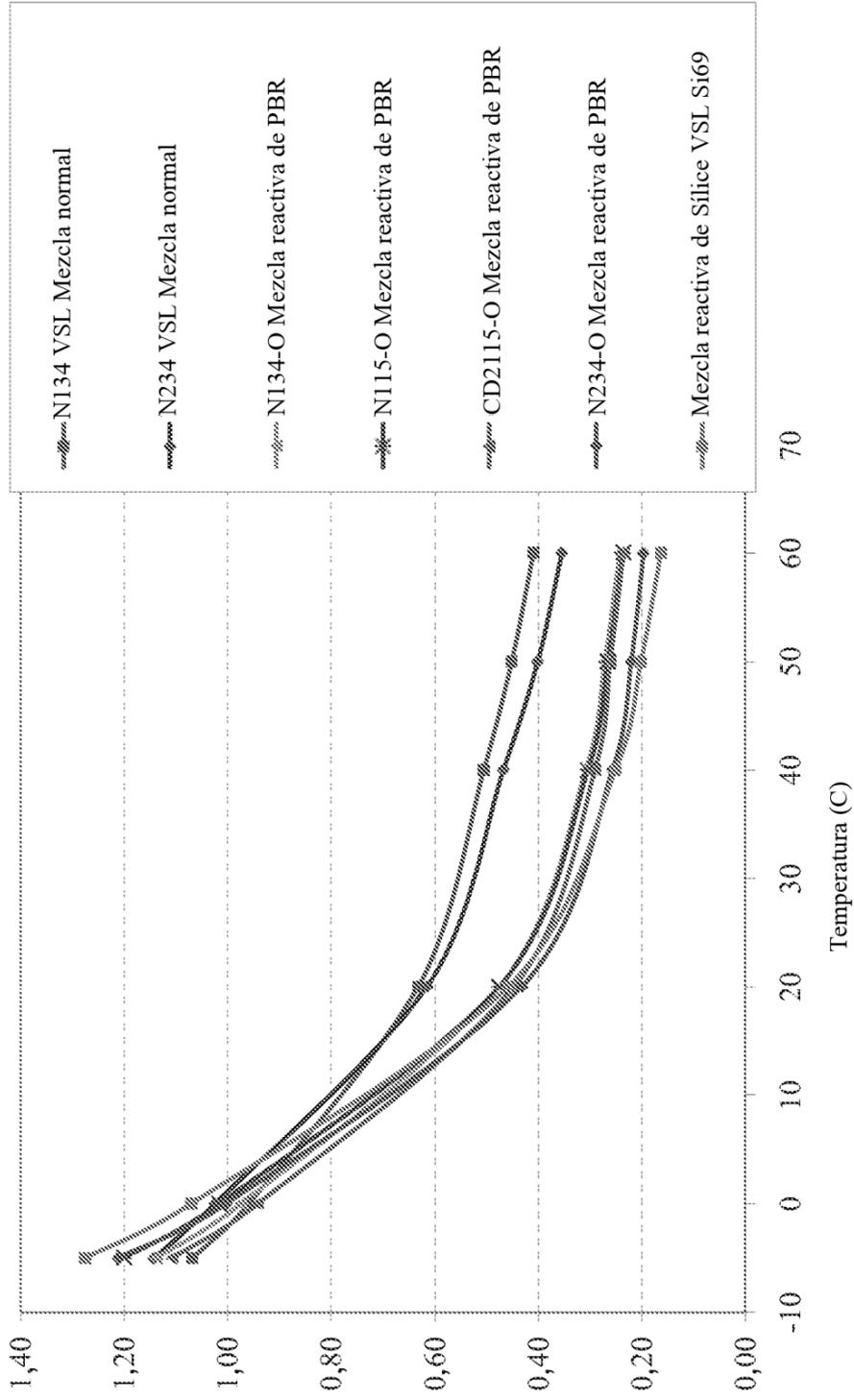
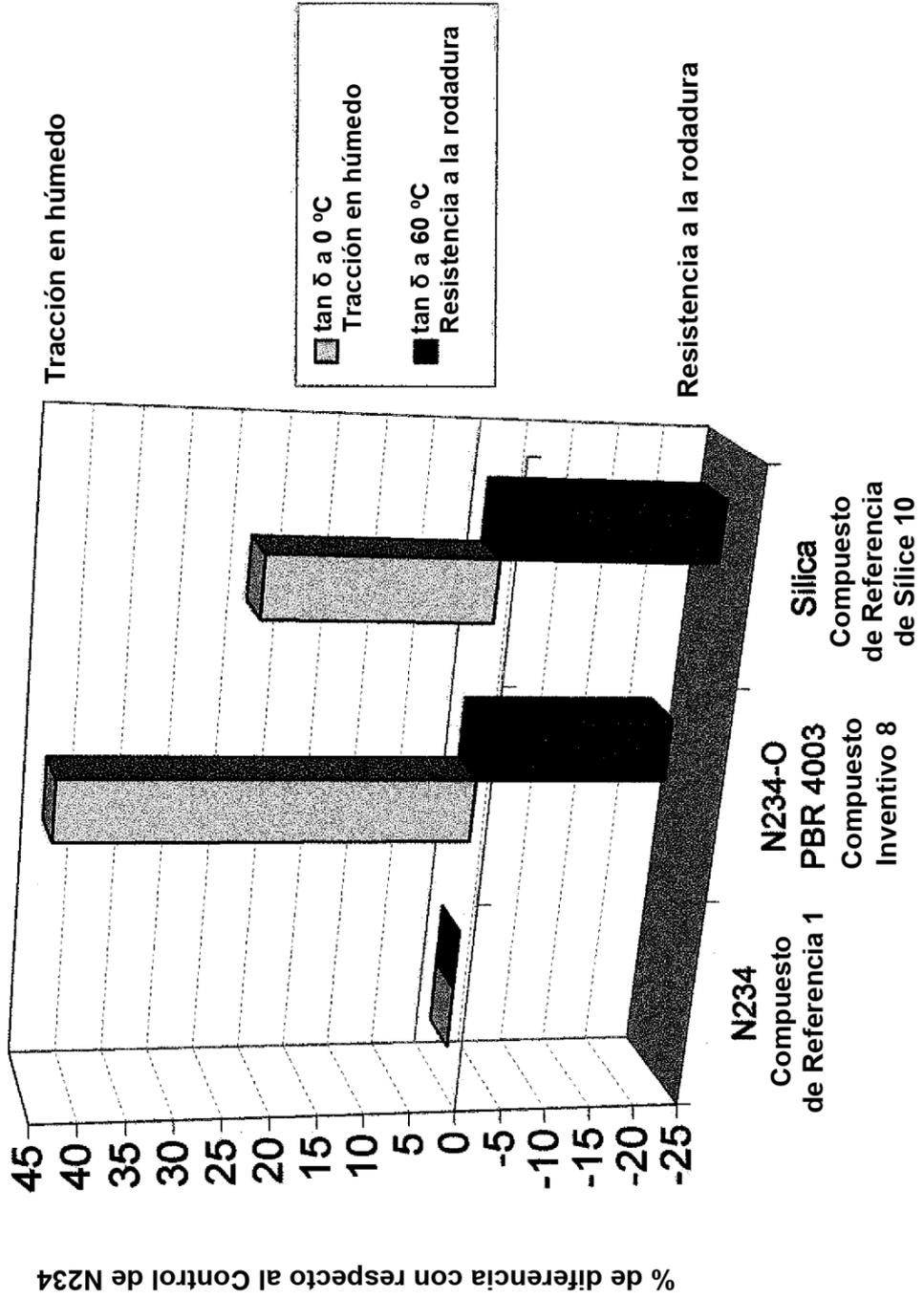


Figura 10: Tangente Delta como una Función de la Temperatura para el N234 tratado con Ozono y Negros de Carbón con un Área Superficial Mayor en BUNA VSL VP PBR-4003 funcionalizado con respecto a un N234 de Control no tratado y Sílice en BUNA VSL 5025-2 Normal (compuestos con 2,0 phr de DPG)

Figura 11



REFERENCIAS CITADAS EN LA DESCRIPCIÓN

Esta lista de referencias citadas por el solicitante es únicamente para la comodidad del lector. No forma parte del documento de la patente europea. A pesar del gran cuidado tenido en la recopilación de las referencias, no se pueden excluir errores u omisiones y la EPO niega toda responsabilidad a este respecto.

Documentos de patentes citados en la descripción

- US 7238741 B [0004]
- US 5494955 A [0004]
- US 5227425 A [0004]
- US 5248722 A [0004]
- US 20060178467 A [0004]
- US 6120594 A [0020]
- US 6471933 B [0020]
- US 5708055 A [0021]