

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 775 499**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.04.2016 PCT/EP2016/059594**

87 Fecha y número de publicación internacional: **17.11.2016 WO16180649**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.04.2016 E 16722574 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **25.12.2019 EP 3294574**

54 Título: **Mejora de la resistencia a la rodadura de neumáticos de caucho diénico mediante polibutadienos modificados con silano**

30 Prioridad:

13.05.2015 EP 15167620

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

27.07.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HABERKORN, NIKO;
 RÖBEN, CAREN;
 KRANNIG, KAI-STEFFEN;
 WEHMEIER, ANDRE;
 BERLINEANU, ANDREAS;
 BEIERLEIN, CHRISTINE;
 GLÖCKNER, PATRICK;
 MASCHKE, DOMINIK y
 MOSER, RALPH**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 775 499 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

Mejora de la resistencia a la rodadura de neumáticos de caucho diénico mediante polibutadienos modificados con silano

5 La invención se refiere al empleo de polibutadienos modificados con silano en mezclas de caucho, en especial para la mejora de la resistencia a la rodadura de neumáticos de caucho diénico.

10 Los neumáticos verdes son una tendencia en la industria del automóvil. El objetivo principal es la reducción de la resistencia a la rodadura y con ello del consumo de combustible, así como del deslizamiento en húmedo en el caso de abrasión constante. Mediante adición de ácidos silícicos precipitados a las formulaciones se puede conseguir este objetivo, pero los ácidos silícicos empleados presentaban una mala compatibilidad con la matriz de caucho. Este problema se mitiga actualmente mediante adición de silanos como compatibilizadores. Mediante enlace de unión covalente entre carga y polímero, el nivel de abrasión de neumáticos rellenos de sílice se lleva al del neumático relleno de hollín.

15 De este modo, el documento JP 2008-031244 da a conocer una composición de caucho para superficies de rodadura de neumático, constituida por al menos un caucho natural o un caucho sintético y un componente de carga, que está constituido exclusivamente por ácidos silícicos o por ácidos silícicos y hollín, estando constituido el ácido silícico al menos por micropartículas de dióxido de silicio amorfas esféricas con un diámetro de partícula medio en el intervalo de 0,05 a 1,00 µm. El documento JP 2015083649, US 2014/0121316 o EP 2266819 describen la funcionalización de polibutadienos polimerizados por vía aniónica. En el documento EP 1479698 se describe la funcionalización de polibutadienos con un contenido en vinilo por debajo de 2%.

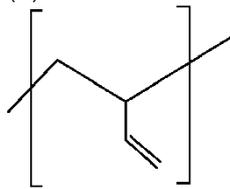
20 En el documento EP 2818505 se propone una mezcla de caucho, en la que se hacen reaccionar cauchos diénicos con acrilamidas y/o con acrilamidas modificadas con silano o estaño. Los sistemas descritos en el estado de la técnica son muy complicados de producir.

Por lo tanto, existe una demanda de mezclas de caucho mejoradas que se puedan obtener de manera sencilla y presenten propiedades de abrasión mejoradas.

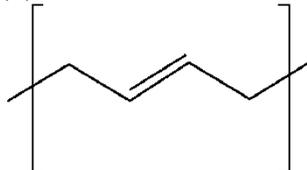
25 En el ámbito de la presente invención se puede mostrar de modo sorprendente para el especialista que el empleo de polibutadienos modificados con silano con microestructura específica en mezclas de caucho conduce a neumáticos con propiedades mejoradas.

30 Por consiguiente, un primer objeto de la presente invención es el empleo de polibutadienos modificados con silano, en especial terminados con silano, en mezclas de caucho, comprendiendo el polibutadieno las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno

(A)

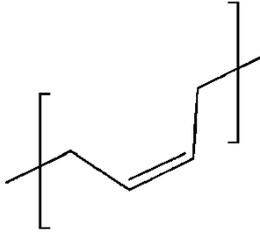


(B)



35 y

(C)



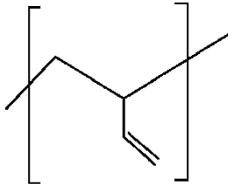
5 y ascendiendo la proporción de A en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 10 hasta 60 por ciento en moles, y ascendiendo la suma de proporciones de B y C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 40 hasta 90 por ciento en moles, siendo obtenibles los polibutadienos modificados con silano mediante reacción de polibutadienos terminados con hidroxi producidos mediante polimerización radicalaria con uno o varios compuestos de organosilano.

10 En mezclas de caucho, los polibutadienos modificados con silano empleados según la invención tienen la ventaja de que la disipación de energía, por ejemplo la resistencia a la rodadura, así como la abrasión DIN, se mejoran.

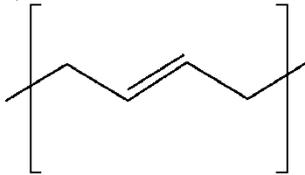
El polibutadieno modificado con silano empleado según la invención se obtiene mediante una reacción de polibutadienos terminados con hidroxi producidos mediante polimerización radicalaria con uno o varios compuestos de organosilano, que permiten una unión a los grupos hidroxi terminales de polibutadieno.

15 En el ámbito de la presente invención, ya el polibutadieno terminado con hidroxi producido mediante polimerización radicalaria comprende las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno

(A)



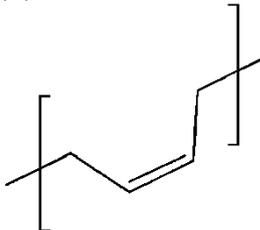
B)



20

y

(C)



ascendiendo la proporción de A en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 10 hasta 60 por ciento en moles, y ascendiendo la suma de proporciones de B y C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 40 hasta 90 por ciento en moles.

5 En el caso del polibutadieno terminado con hidroxilo citado anteriormente se trata de un polibutadieno generado mediante polimerización radicalaria de 1,3-butadieno con grupos hidroxilo, que comprende respectivamente las unidades monoméricas A), B) y C) contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, mostrando un corchete en la representación según fórmula de las unidades monoméricas A), B) y C) contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, seleccionada en esta solicitud, que el enlace provisto del respectivo corchete no termina, por ejemplo, con un grupo metilo, sino que la correspondiente unidad monomérica está unida a otra unidad monomérica o un grupo hidroxilo a través de este enlace. En este caso, las unidades monoméricas A), B) y C) pueden estar dispuestas en cualquier orden en el polímero. Es preferente una disposición estadística.

15 En una forma de realización preferente, la proporción de A), B) y C) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende en cada caso, e independientemente entre sí, al menos a 10 % en moles.

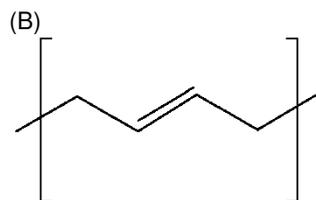
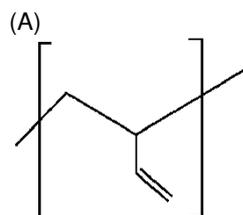
20 De modo especialmente preferente, la proporción de A) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 15 hasta 30 % en moles, la proporción de B) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 50 hasta 70 % en moles, y la proporción de C) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 15 hasta 30 % en moles. El peso molecular medio, determinado mediante cromatografía de permeación en gel, de los polibutadienos terminados con hidroxilo se sitúa típicamente entre 1.000 y 10.000 g/mol, preferentemente 1.500-5.000 g/mol, de modo especialmente preferente 1.500-3.500 g/mol.

25 En otra forma de realización, además de las unidades monoméricas A), B) y C) contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, también pueden estar contenidas otras unidades monoméricas, en especial aquellas que no son derivadas de 1,3-butadieno. No obstante, en la forma de realización más preferente, la totalidad de unidades monoméricas A), B) y C) contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, representa una proporción en la totalidad de unidades monoméricas incorporadas en el polímero, que comprenden las derivadas de 1,3-butadieno y otras, de al menos 80, preferentemente 90, de modo aún más preferente 95, del modo más preferente 100 por ciento en moles.

30 Los polibutadienos modificados con silano empleados según la invención se producen, como se indica anteriormente, mediante un procedimiento que comprende los pasos

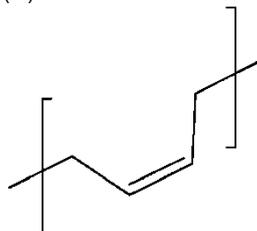
- a) puesta a disposición de un polibutadieno producido por medio de polimerización radicalaria con grupos hidroxilo, preferentemente grupos hidroxilo terminales,
- b) reacción de polibutadieno con grupos hidroxilo del paso a) con uno o varios compuestos de organosilano.

35 El polibutadieno con grupos hidroxilo terminales presenta las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno



40 y

(C)



5 ascendiendo la proporción de A en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 10 hasta 60 por ciento en moles, y ascendiendo la suma de proporciones de B y C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 40 hasta 90 por ciento en moles, ascendiendo preferentemente la proporción de A, B y C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, en cada caso e independientemente entre sí, al menos a 10 %, ascendiendo de modo aún más preferente la proporción de A en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 10 hasta 30, la proporción de B en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 50 hasta 70, y la proporción de C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 15 hasta 30 por ciento en moles.

15 El procedimiento según la invención requiere como paso a) la puesta a disposición de un polibutadieno producido por medio de polimerización radicalaria con grupos hidroxilo. Tal polibutadieno con grupos hidroxilo se puede producir, a modo de ejemplo, mediante polimerización de 1,3-butadieno en presencia de peróxido de hidrógeno, agua y un disolvente orgánico, como se describe en el documento EP12169794. En una forma de realización preferente, bajo el concepto "polibutadieno", como se emplea en este caso, se entiende uno producido mediante polimerización de unidades monoméricas con al menos dos dobles enlaces conjugados en cada caso, tratándose de 1,3-butadieno en orden de preferencia creciente en al menos 80, 85, 90, 95, 98, 99 o 99,9 % de las unidades monoméricas.

La funcionalidad OH de polibutadienos terminados con hidroxilo se sitúa entre 1 y 4, preferentemente entre 2 y 3.

25 En el paso b) del procedimiento según la invención, el polibutadieno terminado con hidroxilo con grupos hidroxilo, preferentemente grupos hidroxilo terminales, se hace reaccionar con uno o varios compuestos de organosilano. El/los compuesto/s de organosilano se selecciona/n en especial a partir del grupo que comprende compuestos de la Fórmula I



30 donde R significa cadenas de alquileo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono, y R¹, o bien R², significan simultánea o independientemente entre sí cadenas de alquilo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono. En la citada reacción, los grupos NCO de los compuestos de la Fórmula I reaccionan con los grupos OH de polibutadieno terminado con hidroxilo bajo formación de grupos -NH-CO-O-, que unen entre sí los compuestos de la Fórmula I y de polibutadieno terminado con hidroxilo.

35 Como compuestos de la Fórmula I OCN-R-Si(OR¹)_x(R²)_{3-x}, en principio son apropiados todos los posibles compuestos descritos anteriormente. De modo especialmente preferente, x es = 3 con R¹ seleccionado a partir de grupos metilo y etilo.

40 A modo de ejemplo, son compuestos apropiados de la Fórmula I isocianatoalquilalcoxisilanos, que se seleccionan en especial a partir del grupo que comprende 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropiltriisopropoxisilano, 2-isocianatoetiltrimetoxisilano, 2-isocianatoetiltriethoxisilano, 2-isocianatoetiltriisopropoxisilano, 4-isocianatobutiltrimetoxisilano, 4-isocianatobutiltriethoxisilano, 4-isocianatobutiltriisopropoxisilano, isocianatometiltrimetoxisilano, isocianatometiltriethoxisilano y/o isocianatometiltriisopropoxisilano.

De modo especialmente preferente se emplean 3-isocianatopropilalcoxisilanos, en especial 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y/o isocianatopropiltriethoxisilano, como compuestos de la Fórmula I.

45 La proporción molar entre grupos hidroxilo terminales y el compuesto de organosilano asciende en especial a 0,3 hasta 1,1, preferentemente 0,6 a 1,0 en el paso b).

La reacción de polibutadieno con grupos hidroxilo en el paso b) se efectúa generalmente a temperaturas entre 20 y 70°C, preferentemente entre 50 y 70°C. El tiempo de reacción asciende a 0,5 hasta 3,5 horas, por regla general 1,5 a 2 horas.

5 El paso b) del procedimiento citado anteriormente se efectúa de modo preferente bajo atmósfera de gas de protección, preferentemente nitrógeno o argón, de modo especialmente preferente nitrógeno, y puede transcurrir en ausencia o presencia de un disolvente. El paso b) se efectúa preferentemente en ausencia de un disolvente. Si se emplea un disolvente, este se selecciona preferentemente a partir del grupo que comprende compuestos alifáticos, aromáticos, ésteres y éteres líquidos a temperatura ambiente. En una forma de realización, en el caso del disolvente se trata de un compuesto alifático líquido a temperatura ambiente, a modo de ejemplo hexano, heptano, octano, ciclohexano, de un compuesto aromático líquido a la temperatura ambiente (25°C), a modo de ejemplo benceno, tolueno, de un éster líquido a la temperatura ambiente, a modo de ejemplo acetato de etilo, acetato de butilo, o de un éter líquido a la temperatura ambiente, a modo de ejemplo dietil- y diisopropiléter, dioxano y tetrahidrofurano. El tipo y la cantidad de disolvente son dependientes del polibutadieno con grupos hidroxilo empleado y de la cantidad de compuesto de organosilano. La proporción de la suma de polibutadieno con grupos hidroxilo y compuesto de organosilano se ajusta a la proporción molar deseada.

La producción se puede efectuar tanto mediante disposición conjunta de todos los reactivos como también mediante adición gradual o continua de uno o varios reactivos. Si se emplean disolventes, éstos se pueden eliminar bajo presión reducida mediante evaporación.

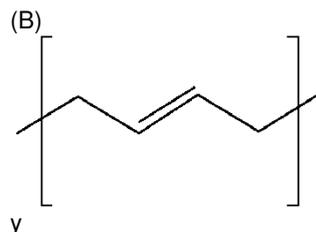
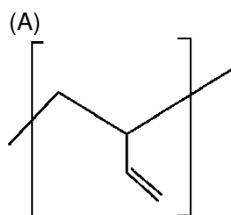
20 Para la aceleración de la reacción se pueden emplear ventajosamente catalizadores conocidos en la química de uretanos, como carboxilatos de Sn, Bi, Zn, Ti y otros metales, como por ejemplo neodecanoato de bismuto (III) o dilaurato de dibutilestaño, pero también terc-aminas, como por ejemplo 1,4-diazabicyclo[2.2.2]octano (DABCO) o trietilamina, etc.

25 En una forma de realización preferente, el polibutadieno modificado con silano empleado según la invención presenta una funcionalidad media de 0,1 a 4, preferentemente 0,7 a 2,6, de modo especialmente preferente 1,2 a 2,5. Esto significa que una molécula de polibutadieno, independientemente de su longitud, presenta en promedio 0,1 a 4, preferentemente 0,7 a 2,6, de modo especialmente preferente 1,2 a 2,5 grupos silano.

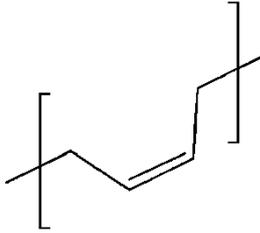
En el ámbito de la presente invención, en el caso de los polibutadienos modificados con silano, los grupos silano están unidos predominantemente a los extremos de cadena de las cadenas de polibutadieno y, por lo tanto, se denominan polibutadienos terminados con silano en el ámbito de la presente invención.

30 Los polidienos producidos mediante el procedimiento citado anteriormente, en especial polibutadienos con grupos silano terminales, son especialmente apropiados para el empleo en mezclas de caucho según la invención.

Otro objeto de la invención son mezclas de caucho que contienen los polibutadienos modificados con silano según la invención, comprendiendo el polibutadieno las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno



(C)



- 5 y ascendiendo la proporción de A en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 10 hasta 60 por ciento en moles, y ascendiendo la suma de proporciones de B y C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 40 hasta 90 por ciento en moles, siendo obtenibles los polibutadienos modificados con silano mediante reacción de polibutadienos terminados con hidroxilo producidos mediante polimerización radicalaria con uno o varios compuestos de organosilano.
- 10 Las mezclas de caucho según la invención se pueden emplear para la producción de cuerpos moldeados, en especial neumáticos, neumáticos de construcción ligera o superficies de rodadura de neumáticos.
- Las mezclas de caucho según la invención pueden contener caucho, carga, preferentemente ácido silícico precipitado, en caso dado otros agentes auxiliares de caucho, así como al menos un polibutadieno modificado con silano según la invención.
- 15 Los polibutadienos modificados con silano según la invención se pueden emplear en cantidades de 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente 1 a 15 partes en peso, de modo especialmente preferente 1 a 10 partes en peso, de modo muy especialmente preferente 2 a 8 partes en peso, de modo extraordinariamente preferente 5 a 8 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho.
- 20 La adición de polibutadienos modificados con silano según la invención, así como la adición de cargas, se efectúa preferentemente a temperaturas de masa de 100 a 200°C, de modo especialmente preferente a temperaturas de masa de 130 a 170°C, pero también se puede efectuar más tarde a temperaturas de masa de 40 a 100°C, por ejemplo junto con otros agentes auxiliares de caucho.
- Los polibutadienos modificados con silano según la invención se pueden añadir tanto en forma pura como también absorbidos sobre un soporte orgánico o inorgánico con el proceso de mezclado. Son materiales soporte preferentes ácidos silícicos, silicatos naturales o sintéticos, óxido de aluminio, ceras, polímeros u hollines.
- 25 Por lo demás, el polibutadieno modificado con silano según la invención también se puede añadir al proceso de mezclado tras reacción previa con una carga biopolimérica, biooligomérica, oxídica o de silicato.
- Como carga biopolimérica, biooligomérica, oxídica o de silicato se puede emplear una carga natural y/o sintética.
- La carga biopolimérica, biooligomérica, oxídica o de silicato puede contener -OH u -Oacetato, a modo de ejemplo grupos -O-C(O)-CH₃, en la superficie, que pueden reaccionar con los grupos alcoxi reactivos de los polibutadienos modificados con silano empleados.
- 30 Como carga biopolimérica o biooligomérica se puede emplear almidón natural o modificado, celulosa, amilosa, amilopectina, acetato de celulosa, maltosa, celobiosa, lactosa, sacarosa, rafinosa, glicógeno, sustancias de pectina, quitina o proteínas naturales o modificadas.
- 35 Como carga natural de silicato se puede emplear silicato, a modo de ejemplo caolín, mica, kieselgur, tierras de diatomeas, talco, volastonita o arcilla, o también silicatos, entre otras en forma de fibras de vidrio o tejidos de vidrio.
- Como cargas oxídicas se pueden emplear casi todos los tipos de óxidos, a modo de ejemplo óxido de aluminio, hidróxido o trihidrato de aluminio, óxido de cinc, óxidos de boro, óxidos de magnesio, o también óxidos de metales de transición, como dióxido de titanio.

Por lo demás, como carga oxídica o de silicato se pueden emplear silicatos de aluminio, silicatos, zeolitas, ácidos silícidos precipitados o pirógenos.

Como carga biopolimérica, biooligomérica, oxídica o de silicato se emplea preferentemente ácido silícico precipitado.

Las mezclas de caucho pueden contener adicionalmente aceite de silicona y/o alcoxisilano.

5 Para las mezclas de caucho según la invención se pueden emplear como cargas:

- hollines: los hollines a emplear en este caso se producen según el procedimiento de hollín de llama, de horno o de gas, y poseen superficies según BET de 20 a 200 m²/g, como por ejemplo hollines SAF, ISAF, HSAF, HAF, FEF o GPF. En caso dado, los hollines pueden contener también heteroátomos, como por ejemplo Si.
- 10 - Ácidos silícicos, preferentemente ácidos silícicos precipitados, a modo de ejemplo producidos mediante precipitación de disoluciones de silicatos, preferentemente vidrio soluble o hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio con superficies específicas de 5 a 1000. El ácido silícico precipitado puede presentar preferentemente una superficie según BET de 20 a 400 m²/g, de modo especialmente preferente de 80 a 280 m²/g, de modo muy especialmente preferente de 150 a 210 m²/g, y de modo extraordinariamente preferente de 80 a 185 m²/g. El ácido silícico precipitado puede tener un tamaño de partícula primaria de 5 a 400 nm, preferentemente de 10 a 15 100 nm, de modo especialmente preferente de 10 a 40 nm. En caso dado, los ácidos silícicos se pueden presentar también como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn y titanio.
- Silicatos sintéticos, como silicato de aluminio, silicatos alcalinotérreos, como silicato de magnesio o silicato de calcio, con superficies según BET de 20 a 400 m²/g y diámetros de partícula primaria de 10 a 400 nm.
- Silicatos naturales, como caolín, y otros ácidos silícicos presentes en la naturaleza.
- 20 - Fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, hebras) o microbolas de vidrio.

Preferentemente se pueden emplear hollines con superficies según BET de 20 a 400 m²/g o ácidos silícicos altamente dispersos precipitados, a modo de ejemplo con superficies según BET de 20 a 400 m²/g en cantidades de 5 a 150 partes en peso, referidas respectivamente a 100 partes de caucho.

25 Las citadas cargas se pueden emplear por separado o en mezcla. En una forma de realización especialmente preferente, la mezcla de caucho según la invención puede contener 10 a 150 partes en peso de cargas, preferentemente ácido silícico precipitado, en caso dado junto con 0 a 100 partes en peso de hollín, así como 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente 1 a 15 partes en peso, de modo especialmente preferente 1 a 10 partes en peso, de modo muy especialmente preferente 2 a 8 partes en peso, de modo extraordinariamente preferente 5 a 8 partes en peso de un polibutadieno modificado con silano según la invención, referidas respectivamente a 100 partes en peso 30 de caucho.

Para la producción de mezclas de caucho según la invención, además de caucho natural también son apropiados cauchos sintéticos. Se describen cauchos sintéticos preferentes, a modo de ejemplo, en W. Hofmann, Kautschuktechnologie, editorial Genter, Stuttgart 1980. Estos comprenden, entre otros,

- polibutadieno (BR)
- 35 - poliisopreno (IR)
- copolímeros de estireno-butadieno con contenidos en estireno de 1 a 60, preferentemente 2 a 50 % en peso (SBR)
- copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR)
- copolímeros de butadieno/acrilonitrilo con contenidos en acrilonitrilo de 5 a 60, preferentemente 10 a 50 % en 40 peso (NBR)
- caucho de NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado (HNBR)
- copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM), así como mezclas de estos cauchos. Para la producción de neumáticos de vehículos son de interés en especial cauchos de L-SBR polimerizados por vía aniónica, a modo de ejemplo con una temperatura de transición vítrea por encima de -50°C, así como sus mezclas con cauchos 45 diénicos.

Como caucho se puede emplear preferentemente caucho natural o mezclas de caucho natural con caucho diénico, preferentemente polibutadieno, poliisopreno o copolímero de estireno-butadieno.

50 Los vulcanizados de caucho según la invención pueden contener otros productos auxiliares de caucho, como aceleradores de reacción, agentes antienviejamiento, estabilizadores térmicos, agentes de protección lumínica, agentes de protección frente a ozono, agentes auxiliares de elaboración, plastificantes, resinas, colas, agentes

propulsores, colorantes, pigmentos, ceras, agentes diluyentes, ácidos orgánicos, retardantes, óxidos metálicos, así como activadores, como trietanolamina, polietilenglicol, hexanotriol, que son conocidos en la industria del caucho.

5 Los agentes auxiliares de caucho se emplean en cantidades habituales, que se orientan, entre otras cosas, al fin de empleo. Cantidades habituales son, por ejemplo, cantidades de 0,1 a 50 partes en peso, referidas a caucho. Por regla general se recomienda la adición de otros reticulantes. Como otros reticulantes conocidos se pueden emplear azufre o peróxidos. Las mezclas de caucho según la invención pueden contener además aceleradores de vulcanización. Son ejemplos de aceleradores de vulcanización apropiados mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, guanidinas, tiurames, ditiocarbamatos, tioureas y tiocarbonatos. Los aceleradores de vulcanización y azufre o peróxidos se pueden emplear en cantidades de 0,1 a 10 partes en peso, preferentemente 0,1 a 5 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho. La mezcla de caucho según la invención puede contener uno o varios organosilanos.

El organosilano puede ser un alquilsilano, vinilsilano, mercaptoorganilsilano que contiene grupos etoxisililo, tiocianatoorganilsilano que contiene grupos etoxisililo, mercaptoorganilsilano bloqueado que contiene grupos etoxisililo o alcoxisilano di/polisulfídico que contiene grupos etoxisililo.

15 El organosilano puede ser preferentemente trietoxialquilsilano, trietoxivinilsilano, mercaptoorganilsilano que contiene trietoxitrietoxisililo, tiocianatoorganilsilano que contiene grupos trietoxisililo, mercaptoorganilsilano bloqueado que contiene grupos trietoxisililo o alcoxisilano di/polisulfídico que contiene grupos trietoxisililo.

Como otros organosilanos se pueden emplear mercaptoorganil(alcoxisilanos) con grupos $C_8H_{17}-O$, $C_{10}H_{21}-O$, $C_{12}H_{25}-O$, $C_{14}H_{29}-O$, $C_{16}H_{33}-O$ o $C_{18}H_{37}-O$ en el silicio.

20 Como otros organosilanos se pueden emplear mercaptoorganil(alcoxisilanos) bloqueados con grupos $C_8H_{17}-O$, $C_{10}H_{21}-O$, $C_{12}H_{25}-O$, $C_{14}H_{29}-O$, $C_{16}H_{33}-O$ o $C_{18}H_{37}-O$ en el silicio o mercaptoorganil(alcoxisilanos) bloqueados con alcoholes difuncionales (dioles) en el silicio (por ejemplo NXT LowV, NXT Ultra-LowV o silanos del grupo de productos NXT Z de la firma Momentive).

Como otros organosilanos se pueden emplear alcoxisilanos polisulfídicos de las fórmulas

25 $EtO-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_2-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$,
 $EtO-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_3-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$ o
 $EtO-Si(Me)_2-CH_2-CH_2-CH_2-S_4-CH_2-CH_2-CH_2-Si(Me)_2(OEt)$.

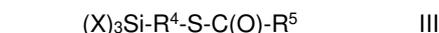
30 A las mezclas de caucho según la invención se pueden añadir como otros organosilanos 3-mercaptopropil(trietoxisilano) (a modo de ejemplo Si263 de la firma Evonik Industries AG), 3-tiocianatopropil(trietoxisilano) (a modo de ejemplo Si 264 de la firma Evonik Industries AG), bis(trietoxisililpropil)polisulfuro (a modo de ejemplo Si 69 de la firma Evonik Industries AG), bis(trietoxisililpropil)disulfuro (a modo de ejemplo Si 266 de la firma Evonik Industries AG).

35 Como otros organosilanos se pueden emplear mercaptoorganilsilanos que contienen alcohol de alquiltoliéter (a modo de ejemplo Si 363 de la firma Evonik Industries AG), tiocianatoorganilsilanos que contienen alcohol de alquiltoliéter o/y mercaptoorganilsilanos bloqueados que contienen alcohol de alquiltoliéter, o silanos polisulfídicos que contienen alcohol de poliéter. Los mercaptoorganilsilanos que contienen alcohol de alquiltoliéter pueden ser compuestos de la Fórmula general II



40 siendo X un grupo alquilo, alcoxi o alquiltoliéter, y siendo al menos un X un grupo alquiltoliéter, siendo R^3 un grupo hidrocarburo bienlazante ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto.

Los mercaptoorganilsilanos bloqueados que contienen alcohol de alquiltoliéter pueden ser compuestos de la Fórmula general III



siendo X un grupo alquilo, alcoxi o alquiltoliéter, y siendo al menos un X un grupo alquiltoliéter, siendo R^4 un grupo hidrocarburo bienlazante ramificado o no ramificado, saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, y siendo R^5 un grupo hidrocarburo monoenzante ramificado o no ramificado,

saturado o insaturado, sustituido o no sustituido, alifático, aromático o alifático/aromático mixto, preferentemente un grupo hidrocarburo C₁-C₂₅, de modo especialmente preferente C₂-C₂₂, de modo muy especialmente preferente C₇-C₁₇, de modo extraordinariamente preferente C₁₁-C₁₆.

5 La cantidad de organosilano puede ser de 0,5 a 20 partes en peso, preferentemente 1 a 16 partes en peso, de modo especialmente preferente 2 a 12 partes en peso, de modo muy especialmente preferente 3 a 7 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho (phr).

10 La mezcla de caucho según la invención puede contener preferentemente caucho natural o mezclas de caucho natural con caucho diénico, 10 a 150 partes en peso de ácido silícico precipitado, 0 a 100 partes en peso de hollín, 0,5 a 20 partes en peso de organosilano y 0,5 a 25 partes en peso, preferentemente 1 a 15 partes en peso, de modo especialmente preferente 1 a 10 partes en peso, de modo muy especialmente preferente 2 a 8 partes en peso, de modo extraordinariamente preferente 5 a 8 partes en peso de polibutadieno modificado con silano según la invención, referidas respectivamente a 100 partes en peso de caucho.

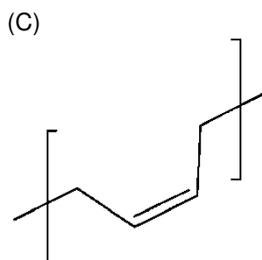
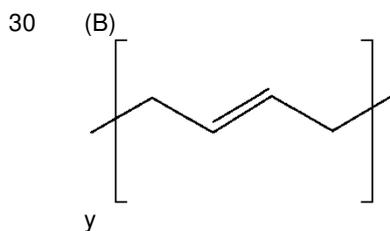
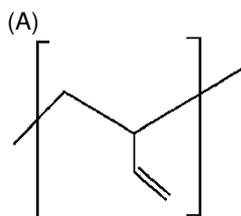
15 La vulcanización de las mezclas de caucho según la invención se puede efectuar a temperaturas de 100 a 200°C, preferentemente 130 a 180°C, en caso dado bajo presión de 10 a 200 bar. El mezclado de cauchos con la carga, en caso dado agentes auxiliares de caucho y los polibutadienos modificados con silano según la invención se puede realizar en agregados de mezclado habituales, como rodillos, mezcladores internos y extrusoras de mezclado. Los vulcanizados de caucho según la invención son apropiados para la producción de cuerpos moldeados. Las mezclas de caucho según la invención se pueden emplear para la producción de neumáticos, perfiles, revestimientos de cables, tuberías, correas de transmisión, cintas transportadoras, recubrimientos de neumático, suelas de zapato, anillos de sellado y elementos amortiguadores.

20

Otro objeto de la presente invención son los polibutadienos terminados con silano empleados según la invención, obtenibles mediante un procedimiento que comprende los pasos

- 25 a) puesta a disposición de un polibutadieno producido por medio de polimerización radicalaria con grupos hidroxilo, preferentemente grupos hidroxilo terminales,
 b) reacción de polibutadieno con grupos hidroxilo del paso a) con un compuesto de organosilano,

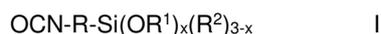
presentando el polibutadieno las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno



ascendiendo la proporción de A en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 10 hasta 60 por ciento en moles, y ascendiendo la suma de proporciones de B y C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 40 hasta 90 por ciento en moles.

5 Previamente se han citado ya otras características preferentes de los polibutadienos.

El compuesto de organosilano se selecciona en especial a partir del grupo que comprende compuestos de la Fórmula I



10 donde R significa cadenas de alquileo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono, y R¹, o bien R², significan simultánea o independientemente entre sí cadenas de alquilo lineales o ramificadas con grupos de 1-5 átomos de carbono. En la citada reacción, los grupos NCO de los compuestos de la Fórmula I reaccionan con los grupos OH de polibutadieno terminado con hidroxilo bajo formación de grupos -NH-CO-O-, que unen entre sí los compuestos de la Fórmula I y de polibutadieno terminado con hidroxilo.

15 Como compuestos de la Fórmula I $\text{OCN-R-Si(OR}^1)_x(\text{R}^2)_{3-x}$, en principio son apropiados todos los posibles compuestos descritos anteriormente. De modo especialmente preferente, x es = 3 con R¹ seleccionado a partir de grupos metilo y etilo.

A modo de ejemplo, son compuestos apropiados de la Fórmula I isocianatoalquilalcoxisilanos, que se seleccionan en especial a partir del grupo que comprende 3-isocianatopropiltrimetoxisilano, 3-isocianatopropiltriethoxisilano, 3-isocianatopropiltriisopropoxisilano, 2-isocianatoetiltrimetoxisilano, 2-isocianatoetiltriethoxisilano, 2-isocianatoetiltriisopropoxisilano, 4-isocianatobutiltrimetoxisilano, 4-isocianatobutiltriethoxisilano, 4-isocianatobutiltriisopropoxisilano, isocianatometiltrimetoxisilano, isocianatometiltriethoxisilano y/o isocianatometiltriisopropoxisilano.

20 De modo especialmente preferente se emplean 3-isocianatopropiltrialcoxisilanos, en especial 3-isocianatopropiltrimetoxisilano y/o isocianatopropiltriethoxisilano como compuestos de la Fórmula I.

También sin explicaciones adicionales se parte de que un especialista puede utilizar la anterior descripción en el sentido más amplio. Por lo tanto, las formas de realización y ejemplos preferentes se deben comprender únicamente como divulgación descriptiva, en ningún caso limitante de algún modo.

30 A continuación se explica la invención más detalladamente por medio de ejemplos. De modo análogo se encuentran disponibles formas alternativas de realización de la presente invención.

Ejemplos

Producción de polibutadienos modificados con silano:

Materias primas empleadas:

35 Polibutadieno terminado con hidroxilo (POLYVEST® HT; firma Evonik); isocianatopropiltriethoxisilano (Sigma Aldrich), isocianatopropiltrimetoxisilano (firma Evonik); Coscat 83 – trisneodecanato de bismuto/ácido neodecanoico (58/42%) (C.H. Erbslöh); laurato de dibutilestano (Sigma Aldrich).

Métodos:

Cromatografía de permeación en gel (GPC) de polibutadienos terminados con hidroxilo:

40 Las mediciones se realizaron a 40°C en tetrahidrofurano (THF) a una concentración de 1 g/L y una tasa de flujo de 0,3 ml/min. Para la separación cromatográfica se empleó una columna previa de tipo PSS SDV Micro 5µ / 4,6 x 30 mm y una columna de separación de tipo PSS SDV Micro linear S 5µ / 4,6 x 250 mm (2x). La detección se efectuó por medio de detector RI. El calibrado se realizó por medio de estándar de polibutadieno (kit PSS 1,4-polibutadieno, Mp 831-106000, parte No.:PSS-bdfkit, Mn: 1830/4330/9300/18000/33500).

Cromatografía de permeación en gel (GPC) de polibutadienos terminados en sililo:

Las mediciones se realizaron a temperatura ambiente en tetrahidrofurano (THF) a una concentración de 5 g/L y una tasa de flujo de 1 ml/min. Para la separación cromatográfica se empleó una combinación de columnas de estireno-divinilbenceno (2x3 cm, 5 μ m, lineal; 1x 30 cm 5 μ m, 100 Å). La detección se efectuó por medio de detector RI. El calibrado se realizó por medio de estándar de poliestireno y los pesos moleculares absolutos se obtuvieron a través de las constantes de Mark ($a = 0,73$; $k = 0,0266$ ml/g).

Determinación de la viscosidad:

Las viscosidades (placa cónica) de los materiales se determinaron con un *Rheometer Physica MCR 301* de ANTON PAAR Germany GmbH según la norma DIN 53018.

Ejemplo 1:

En una reacción típica se dispusieron 84,4 g de un polibutadieno producido mediante polimerización radicalaria, terminado con hidroxilo, de la firma Evonik, y 0,05 % en peso de catalizador (COSCAT 83 o DBTL) bajo nitrógeno en un matraz esférico de tres bocas, equipado con embudo de goteo y termómetro, y se calentaron a 60°C. Una vez alcanzada la temperatura se añadieron 15,5 g de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano a través del embudo de goteo bajo agitación, y se agitó la mezcla de reacción durante tres horas. El final de la reacción se calculó mediante determinación del contenido en isocianato residual (NCO < 0,1%) mediante titración. GPC (estándar PS): $M_n=4.600$ g/mol; $M_w=11.600$ g/mol; $D=2,93$.

Viscosidad (placa cónica, 20°C): 8,9 Pa*s

Ejemplo 2:

En una reacción típica se dispusieron 81,9 g de un polibutadieno producido mediante polimerización radicalaria, terminado con hidroxilo, de la firma Evonik Industries AG, y 0,05 % en peso de catalizador (COSCAT 83 o DBTL) bajo nitrógeno en un matraz esférico de tres bocas, equipado con embudo de goteo y termómetro, y se calentaron a 60°C. Una vez alcanzada la temperatura se añadieron 18 g de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano a través del embudo de goteo bajo agitación, y se agitó la mezcla de reacción durante tres horas. El final de la reacción se calculó mediante determinación del contenido en isocianato residual (NCO < 0,1%) mediante titración. GPC (estándar PS): $M_n=4.200$ g/mol; $M_w=10.500$ g/mol; $D=2,48$.

Viscosidad (placa cónica, 20°C): 9,6 Pa*s

Ejemplo 2A:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 81,9 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 18,0 g de 3-isocianatopropiltrióxisilano.

Viscosidad (20°C): 8,5 Pa*s

Ejemplo 2B:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 83,4 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 16,6 g de 3-isocianatopropiltrióxisilano.

Viscosidad (20°C): 9,4 Pa*s

Ejemplo 2C:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 84,7 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 15,2 g de 3-isocianatopropiltrióxisilano.

Viscosidad (20°C): 8,8 Pa*s

Ejemplo 2D:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 86,5 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 13,4 g de 3-isocianatopropiltrióxido de silano.

5 Viscosidad (20°C): 8,7 Pa*s

Ejemplo 2E:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 88,2 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 11,7 g de 3-isocianatopropiltrióxido de silano.

10 Viscosidad (20°C): 8,5 Pa*s

Ejemplo 2F:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 87,2 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 12,7 g de 3-isocianatopropiltrióxido de silano.

15 Viscosidad (20°C): 8,2 Pa*s

Ejemplo 2G:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 89,5 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 10,5 g de 3-isocianatopropiltrióxido de silano.

20 Viscosidad (20°C): 8,2 Pa*s

Ejemplo 2H:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 91,9 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 8,1 g de 3-isocianatopropiltrióxido de silano.

25 Viscosidad (20°C): 8,5 Pa*s

Ejemplo 2I:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 94,4 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 5,5 g de 3-isocianatopropiltrióxido de silano.

30 Viscosidad (20°C): 8,4 Pa*s

Ejemplo 2J:

Producción según Ejemplo 2 bajo empleo de 97,1 g de polibutadieno terminado con hidroxilo y 2,8 g de 3-isocianatopropiltrióxido de silano.

35 Viscosidad (20°C): 8,4 Pa*s

Ejemplo 3:

En una reacción típica se dispusieron 94,43 g de un polibutadieno producido mediante polimerización radicalaria, terminado con hidroxilo, y 0,05 % en peso de catalizador (COSCAT 83 o DBTL) bajo nitrógeno en un matraz esférico de tres bocas, equipado con embudo de goteo y termómetro, y se calentaron a 60°C. Una vez alcanzada la temperatura se añadieron 5,52 g de 3-isocianatopropiltrimetoxisilano a través del embudo de goteo bajo agitación, y se agitó la mezcla de reacción durante tres horas. El final de la reacción se calculó mediante determinación del contenido en isocianato residual (NCO < 0,1%) mediante titración. GPC (estándar PS): $M_n=4.800$ g/mol; $M_w= 5.000$ g/mol; $D= 1,04$.

40

Viscosidad (placa cónica, 20°C): 27,8 Pa*s

Ejemplo 4: mezclas de caucho I

5 La receta empleada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente Tabla 1. En este caso, la unidad phr significa proporciones ponderales referidas a 100 partes de caucho crudo empleado. En las mezclas de goma inventivas, el polibutadieno modificado con silano según la invención se emplea como aditivo en diversas dosificaciones.

Tabla 1

Sustancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
1ª Etapa	Mezcla de caucho de ref. I	Mezcla de caucho inventiva II, que contiene Ejemplo inventivo 1	Mezcla de caucho inventiva III, que contiene Ejemplo inventivo 1	Mezcla de caucho inventiva IV, que contiene Ejemplo inventivo 1
NR SMR 10 ^a	100,0	100,0	100,0	100,0
Ácido silícico ^b	55,0	55,0	55,0	55,0
Ácido graso ^c	3,0	3,0	3,0	3,0
ZnO ^d	3,0	3,0	3,0	3,0
6PPD ^e	1,0	1,0	1,0	1,0
TMQ ^f	1,0	1,0	1,0	1,0
Cera de protección frente a ozono ^g	1,0	1,0	1,0	1,0
Si 266 ^h	5,0	5,0	5,0	5,0
Ejemplo 1		2,5	5,0	7,5
2ª etapa				
Carga				
Etapa 1				
3ª Etapa				
Carga				
Etapa 2				
DPG-80 ⁱ	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS ^j	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre ^k	2,0	2,0	2,0	2,0

Sustancias empleadas:

a) NR TSR: SMR 10 de la firma Nordmann, Rassmann GmbH (TSR = Technically Specified Rubber; SMR = Standard Malaysian Rubber)

b) Ácido silícico: ULTRASIL® 7000 GR de la firma Evonik Industries AG.

c) Mezcla de ácidos grasos, EDENOR ST1 GS, firma Caldic Deutschland Chemie B.V.

d) ZnO: ZnO RS RAL 844 C de la firma Arnsperger Chemikalien GmbH.

e) 6PPD: *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamina, Vulkanox 4020/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.

f) TMQ: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada, Vulkanox HS/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.

g) Cera de protección frente a ozono: Protektor G3108 de la firma Paramelt B.V.

h) Si 266®: bis(trietoxisililpropil)disulfuro de la firma Evonik Industries AG.

i) DPG-80: mezcla de 80 % *N,N'*-difenilguanidina y de 20 % soporte elastómero y agente dispersante, Rhenogran® DPG-80 de la firma Rhein Chemie GmbH.

j) CBS: *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, CZ/EG-C de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.

k) Azufre: azufre molturado 80/90° de la firma Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co.KG.

10 Las mezclas se producen en tres etapas en un mezclador interno de 1,5 l (tipo E) a una temperatura de carga de 150°C según la prescripción de mezclado descrita en la Tabla 2.

ES 2 775 499 T3

Tabla 2

	Etapa 1
Ajustes	
Agregado de mezcla	De HF Mixing Group GmbH; Typ GK 1,5 E
Grado de carga	0,58
Índice de revoluciones	70 min ⁻¹
Presión de émbolo	5,5 bar
Tra. de flujo	70°C
Proceso de mezclado	
0 a 0,5 min	SMR 10
0,5 min	½ ULTRASIL 7000 GR, Si 266, ZnO, ácido graso, si está presente polibutadieno modificado con silano según la invención
0,5 a 1,5 min	Mezclado
1,5 min	Ventilación y purificación
1,5 a 2,5 min	½ ULTRASIL 7000 GR, cera de protección frente a ozono, 6PPD, TMQ
2,5 a 4 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
4 min	Ventilación y purificación
4 a 5,5 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
5,5 min	Extracción y formación de una película en el laminador mezclador de laboratorio 45 s (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C) 24 horas de almacenaje a temperatura ambiente
	Etapa 2
Ajustes	
Agregado de mezcla	como en la etapa 1 excepto
Grado de carga	0,55
Índice de revoluciones	80 min ⁻¹
Presión de émbolo	5,5 bar
Tra. de flujo	80°C
Proceso de mezclado	
0 a 1 min	Trituración de la carga de la etapa 1
1 a 3 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
3 min	Descarga y formación de una película en laminador mezclador de laboratorio 45 s
	(Laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm,
	ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C)
	24 horas de almacenaje a temperatura ambiente
	Etapa 3
Ajustes	
Agregado de mezcla	como en la etapa 1 excepto

ES 2 775 499 T3

Etapa 3	
Ajustes	
Grado de carga	0,52
Índice de revoluciones	60 min ⁻¹
Tra. de flujo	50°C
Proceso de mezclado	
0 a 2 min	Trituración de la carga de la etapa 2, acelerador y azufre, mezclado a 100°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
2 min	Extracción y formación de una película en laminador mezclador de laboratorio 20 s, en el intervalo de otros 40 s: corte y pliegue 3* a la izquierda, 3* a la derecha, así como caída 3* en ranura de rodillo estrecha (3 mm) y a continuación extensión de una película (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 3-4 mm, temperatura de flujo 80°C)

El procedimiento general para la producción de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

- 5 La vulcanización se efectúa a una temperatura de 150°C en una prensa de vulcanización típica con una presión de inyección de 120 bar tras t_{95%}. El tiempo t_{95%} se determinó por medio de Moving Disc Rheometer (vulcámetro sin rotor) según la norma DIN 53529/3 a 150°C.

El control técnico de goma se efectúa según los métodos de ensayo indicados en la Tabla 3. En la Tabla 4 se indican los datos técnicos de goma para los vulcanizados.

Tabla 3

Pruebas físicas	Norma/condiciones
Abrasión según DIN	
<i>Abrasión / mm³</i>	ISO 4649
Ensayo de tracción en anillo a 23°C	ISO 37
<i>Módulo 300% / MPa</i>	
Dureza Shore A a 23°C	ISO 7619-1
<i>Dureza Shore A / SH</i>	
Rebote de pelota 60°C	DIN EN ISO 8307
<i>Elasticidad de rebote / %</i>	Altura de caída 500 mm, bola de acero d = 19 mm, 28 g
Propiedades viscoelásticas del vulcanizado a 60°C	Rubber Process Analyzer RPA 2000 (Alpha Technologies), Strain Sweep, 1.7 Hz, 0.28% - 42% de alargamiento; sh."Operators Manual RPA 2000" de Alpha Technologies, febrero 1997
<i>Factor de pérdida máximo tan δ</i>	
Propiedades viscoelásticas a 60°C	ISO 4664-1
	16 Hz, 50 N de fuerza previa y 25 N de fuerza de amplitud, 5 min de tiempo de temperado, registro de valores de medición después de 30 s de tiempo de ensayo
<i>factor de pérdida tan δ</i>	

10

15

Tabla 4

	Mezcla de caucho de ref. I	Mezcla de caucho inventiva II, que contiene Ejemplo inventivo 1	Mezcla de caucho inventiva III, que contiene Ejemplo inventivo 1	Mezcla de caucho inventiva IV, que contiene Ejemplo inventivo 1
Resultados de vulcanizado:				
Abrasión según DIN				
Abrasión / mm ³	153	143	136	134
Ensayo de tracción en anillo a 23°C				
Módulo 300% / MPa	12,2	12,6	14,1	14,6
Dureza Shore A				
Dureza Shore A / SH	68	66	67	69
Rebote de pelota				
Elasticidad de rebote a 60°C / %	71,9	72,7	75,6	77,3
Propiedades viscoelásticas, 60°C, Rubber Process Analyzer (RPA), Strain Sweep, 1.7 Hz, 0.28% - 42% de alargamiento				
Factor de pérdida máximo tan δ / -	0,187	0,143	0,116	0,100
Propiedades viscoelásticas a 60°C, 16 Hz, 50 N de fuerza previa, 25 N de fuerza de amplitud				
Factor de pérdida tan δ / -	0,072	0,064	0,049	0,042

- 5 Las mezclas de caucho II-IV según la invención muestran una resistencia a la rodadura mejorada (valores de tan δ menores y elasticidades de rebote a 60°C más elevadas) en comparación con la mezcla de caucho de referencia I. Este efecto positivo aumenta con cantidad creciente de polibutadieno modificado con silano según la invención de la mezcla II a la mezcla IV. Además, mediante la adición de polibutadieno modificado con silano según la invención se obtiene un comportamiento de refuerzo mejorado (módulo 300 %) y una menor abrasión (abrasión según DIN).

Ejemplo 5: mezclas de caucho II

- 10 La receta empleada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente Tabla 5. En este caso, la unidad phr significa proporciones ponderales referidas a 100 partes de caucho crudo empleado. En las mezclas de goma inventivas, los polibutadienos modificados con silano según la invención se emplean como aditivo y sustituyen parcialmente el sulfosilano.

Tabla 5

Sustancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
1ª Etapa	Mezcla de caucho de ref. V	Mezcla de caucho inventiva VI, que contiene Ejemplo inventivo 1	Mezcla de caucho inventiva VII, que contiene Ejemplo inventivo 2
NR SMR 10 ^a	100,0	100,0	100,0
Ácido silícico ^b	55,0	55,0	55,0
Ácido graso ^c	3,0	3,0	3,0
ZnO ^d	3,0	3,0	3,0
6PPD ^e	1,0	1,0	1,0
TMQ ^f	1,0	1,0	1,0
Cera de protección frente a ozono ^g	1,0	1,0	1,0
Si 266 ^h	5	4	4

ES 2 775 499 T3

Sustancia	Cantidad	Cantidad	Cantidad
	[phr]	[phr]	[phr]
1ª Etapa	Mezcla de caucho de ref. V	Mezcla de caucho inventiva VI, que contiene Ejemplo inventivo 1	Mezcla de caucho inventiva VII, que contiene Ejemplo inventivo 2
Ejemplo 1		7,5	
Ejemplo 2			7,5
2ª etapa			
Carga			
Etapa 1			
3ª Etapa			
Carga			
Etapa 2			
DPG-80 ⁱ	2,5	2,5	2,5
CBS ^j	1,0	1,0	1,0
Azufre ^k	2,0	2,0	2,0

Sustancias empleadas:
a) NR TSR: SMR 10 de la firma Nordmann, Rassmann GmbH (TSR = Technically Specified Rubber; SMR = Standard Malaysian Rubber)
b) Ácido silícico: ULTRASIL® 7000 GR de la firma Evonik Industries AG.
c) Ácido graso: mezcla de ácidos grasos, EDENOR ST1 GS, firma Caldic Deutschland Chemie B.V.
d) ZnO: ZnO RS RAL 844 C de la firma Arnsperger Chemikalien GmbH.
e) 6PPD: *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamina, Vulkanox 4020/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.
f) TMQ: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada, Vulkanox HS/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.
g) Cera de protección frente a ozono: Protektor G3108 de la firma Paramelt B.V.
h) Si 266®: bis(trietoxisililpropil)disulfuro de la firma Evonik Industries AG.
i) DPG-80: mezcla de 80 % *N,N'*-difenilguanidina y de 20 % soporte elastómero y agente dispersante, Rhenogran® DPG-80 de la firma Rhein Chemie GmbH.
j) CBS: *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, CZ/EG-C de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.
k) Azufre: azufre molturado 80/90° de la firma Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co.KG

Las mezclas se producen en tres etapas en un mezclador interno de 1,5 l (tipo E) con una temperatura de carga de 150°C según la prescripción de mezclado descrita en la Tabla 6.

5

Tabla 6

Etapa 1	
Ajustes	
Agregado de mezcla	de HF Mixing Group GmbH; Typ GK 1,5 E
Grado de carga	0,65
Índice de revoluciones	de 70 min ⁻¹
Presión émbolo	de 5,5 bar
Tra. de flujo	70°C
Proceso de mezclado	
0 a 0,5 min	SMR 10
0,5 min	½ ULTRASIL 7000 GR, Si 266, ZnO, ácido graso, si está presente polibutadieno modificado con silano según la invención
0,5 a 1,5 min	Mezclado
1,5 min	Ventilación y purificación

ES 2 775 499 T3

	Etapa 1	
Ajustes		
1,5 a 2,5 min	½ ULTRASIL 7000 GR, cera de protección frente a ozono, 6PPD, TMQ	
2,5 a 4 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones	
4 min	Ventilación	
4 a 5,5 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones	
5,5 min	Extracción y formación de una película en el laminador mezclador de laboratorio 45 s (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C) 24 horas de almacenaje a temperatura ambiente	
	Etapa 2	
Ajustes		
Agregado de mezcla	de como en la etapa 1 excepto	
Grado de carga	de 0,62	
Índice de revoluciones	de 80 min ⁻¹	
Presión émbolo	de 5,5 bar	
Tra. de flujo	80°C	
Proceso de mezclado		
0 a 1 min	Trituración de la carga de la etapa 1	
1 a 3 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones	
3 min	Descarga y formación de una película en laminador mezclador de laboratorio 45 s (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C) 4 horas de almacenaje a temperatura ambiente	
	Etapa 3	
Ajustes		
Agregado de mezcla	de como en la etapa 1 excepto	
Grado de carga	de 0,59	
Índice de revoluciones	de 60 min ⁻¹	
Tra. de flujo	50°C	
Proceso de mezclado		
0 a 2 min	Trituración de la carga de la etapa 2, acelerador y azufre, mezclado a 100°C, en caso dado variación de índice de revoluciones	
2 min	Descarga y formación de una película en laminador mezclador de laboratorio 20 s, en el intervalo de 40 s más: corte y pliegue 3* a la izquierda, 3* a la derecha, así como caída 3* en ranura de rodillo estrecha (3 mm) y a continuación extensión de una película (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 3-4 mm, temperatura de flujo 80°C)	

5 El procedimiento general para la producción de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

La vulcanización se efectúa a una temperatura de 150°C en una prensa de vulcanización típica con una presión remanente de 120 bar tras $t_{95\%}$. El tiempo $t_{95\%}$ se determina por medio de Moving Disc Rheometer (vulcámetro sin rotor) según la norma DIN 53529/3 a 150°C.

El control técnico de goma se efectúa según los métodos de ensayo indicados en la Tabla 3.

5 En la Tabla 7 se indican los datos técnicos de goma para los vulcanizados.

Tabla 7

	Mezcla de caucho ref. V	Mezcla de caucho inventiva VI, que contiene Ejemplo inventivo 1	Mezcla de caucho inventiva VII, que contiene Ejemplo inventivo 2
Resultados de vulcanizado:			
Abrasión según DIN			
<i>Abrasión / mm³</i>	129	114	119
Ensayo de tracción en anillo a 23°C			
<i>Módulo 300% / MPa</i>	12,6	13,0	13,9
Dureza Shore A			
<i>Dureza Shore A / SH</i>	62	62	64
Rebote de pelota			
<i>Elasticidad de rebote a 60°C / %</i>	71,2	76,8	76,6
Propiedades viscoelásticas, 60°C, Rubber Process Analyzer (RPA), Strain Sweep, 1.7 Hz, 0.28% - 42% de alargamiento			
Factor de pérdida máximo $\tan \delta / -$	0,137	0,086	0,092
Propiedades viscoelásticas a 60°C, 16 Hz, 50 N de fuerza previa, 25 N de fuerza de amplitud			
Factor de pérdida $\tan \delta / -$	0,067	0,055	0,051

10 Las mezclas de caucho VI-VII según la invención muestran una resistencia a la rodadura mejorada (valores de $\tan \delta$ menores y elasticidades de rebote a 60°C más elevadas) en comparación con la mezcla de caucho de referencia V. Además, mediante la adición de polibutadieno modificado con silano según la invención se obtiene un comportamiento de refuerzo mejorado (módulo 300 %) y una menor abrasión (abrasión según DIN).

Ejemplo 6: mezclas de caucho III

15 Las recetas empleadas para las mezclas de caucho se indican en la siguiente Tabla 8. En este caso, la unidad phr significa proporciones ponderales referidas a 100 partes de caucho crudo empleado. En las mezclas de goma inventivas, los polibutadienos modificados con silano según la invención se emplean como aditivo y sustituyen parcialmente el sulfosilano.

Tabla 8

Sustancia	Cantidad	Cantidad	Cantidad	Cantidad	Cantidad	Cantidad	Cantidad
	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]	[phr]
1ª Etapa	Mezcla de caucho de ref. VIII	Mezcla de caucho de ref. IX que contiene ejemplo comparativo Polibutadieno terminado con hidroxí	Mezcla de caucho inventiva X, que contiene Ejemplo inventivo 2A	Mezcla de caucho inventiva XI, que contiene Ejemplo inventivo 2B	Mezcla de caucho inventiva XII, que contiene Ejemplo inventivo 2C	Mezcla de caucho inventiva XIII, que contiene Ejemplo inventivo 2D	Mezcla de caucho inventiva XIV, que contiene Ejemplo inventivo 2E
NR SMR 10 ^a	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ácido silícico ^b	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0
Ácido graso ^c	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
ZnO ^d	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
6PPD ^e	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TMQ ^f	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
cera de protección frente a ozono ^g	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Si 266 ^h	5	4	4	4	4	4	4
Polibutadieno terminado con hidroxí ⁱ		7,5					
Ejemplo 2A			7,5				
Ejemplo 2B				7,5			
Ejemplo 2C					7,5		
Ejemplo 2D						7,5	
Ejemplo 2E							7,5
2ª etapa							
Carga							
Etapa 1							
3ª Etapa							
Carga							
Etapa 2							
DPG-80 ^j	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS ^k	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre ^l	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

a) NR TSR: SMR 10 de la firma Nordmann, Rassmann GmbH (TSR = Technically Specified Rubber; SMR = Standard Malaysian Rubber)

b) Ácido silícico: ULTRASIL® 7000 GR de la firma Evonik Industries AG.

c) Ácido graso: mezcla de ácidos grasos, EDENOR ST1 GS, firma Caldic Deutschland Chemie B.V.

d) ZnO: ZnO RS RAL 844 C de la firma Arnspenger Chemikalien GmbH.

e) 6PPD: *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamina, Vulkanox 4020/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.

f) TMQ: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada, Vulkanox HS/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.

g) Cera de protección frente a ozono: Protektor G3108 de la firma Paramelt B.V.

h) Si 266®: bis(trietoxisililpropil)disulfuro de la firma Evonik Industries AG.#

i) Polibutadieno terminado con hidroxí (POLYVEST HT) de la firma Evonik

j) DPG-80: mezcla de 80 % *N,N'*-difenilguanidina y de 20 % soporte elastómero y agente dispersante, Rhenogran® DPG-80 de la firma Rhein Chemie GmbH.

k) CBS: *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, CZ/EG-C de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.

l) Azufre: azufre molturado 80/90° de la firma Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co.KG

ES 2 775 499 T3

Las mezclas se producen en tres etapas en un mezclador interno de 1,5 l (tipo E) a una temperatura de carga de 150°C según la prescripción de mezclado descrita en la Tabla 9.

5 *Tabla 9*

Etapa 1	
Ajustes	
Agregado de mezcla	de HF Mixing Group GmbH; Typ GK 1,5 E
Grado de carga	0,65
Índice de revoluciones	70 min ⁻¹
Presión de émbolo	5,5 bar
Tra. de flujo	70°C
Proceso de mezclado	
0 a 0,5 min	SMR 10
0,5 min	½ ULTRASIL 7000 GR menos 20g, Si 266, ZnO, ácido graso, si está presente polibutadieno modificado con silano según la invención, que se mezcló directamente antes de la adición con 20 g de ULTRASIL 7000 GR de la primera mitad de ULTRASIL 7000 GR
0,5 a 1,5 min	Mezclado
1,5 min	Ventilación y purificación
1,5 a 2,5 min	½ ULTRASIL 7000 GR, cera de protección frente a ozono, 6PPD, TMQ
2,5 min	Ventilación y purificación
2,5 a 4,0 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
4,0 min	Ventilación
3 a 5,5 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
5,5 min	Extracción y formación de una película en el laminador mezclador de laboratorio 45 s (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C) 24 horas de almacenaje a temperatura ambiente
Etapa 2	
Ajustes	
Agregado de mezcla	como en la etapa 1 excepto
Grado de carga	0,62
Índice de revoluciones	80 min ⁻¹
Tra. de flujo	80°C
Proceso de mezclado	
0 a 1,0 min	Trituración de la carga de la etapa 1
1,0 a 3,0 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
3,0 min	Extracción y formación de una película en el laminador mezclador de laboratorio 45 s (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C) 24 horas de almacenaje a temperatura ambiente

	Etapa 3
Ajustes	
Agregado de mezcla	de como en la etapa 1 excepto
Grado de carga	de 0,59
Índice de revoluciones	de 60 min ⁻¹
Tra. de flujo	50°C
Proceso de mezclado	
0 a 2,0 min	Trituración de la carga de la etapa 2, acelerador y azufre, mezclado a 100°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
2,0 min	Descarga y formación de una película en laminador mezclador de laboratorio 20 s, en el intervalo de 40 s más: corte y pliegue 3* a la izquierda, 3* a la derecha, así como caída 3* en ranura de rodillo estrecha (3 mm) y a continuación extensión de una película (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 3-4 mm, temperatura de flujo 80°C)

El procedimiento general para la producción de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

- 5 La vulcanización se efectúa a una temperatura de 150°C en una prensa de vulcanización típica con una presión remanente de 120 bar tras t_{95%}. El tiempo t_{95%} se determina por medio de Moving Disc Rheometer (vulcámetro sin rotor) según la norma DIN 53529/3 a 150°C.

El control técnico de goma se efectúa según los métodos de ensayo indicados en la Tabla 3.

En la Tabla 10 se indican los datos técnicos de goma para los vulcanizados.

Tabla 10

	Mezcla de caucho de ref. VIII	Mezcla de caucho de ref. IX que contiene ejemplo comparativo Polibutadieno terminado con hidroxí	Mezcla de caucho inventiva X, que contiene Ejemplo inventivo 2A	Mezcla de caucho inventiva XI, que contiene Ejemplo inventivo 2B	Mezcla de caucho inventiva XII, que contiene Ejemplo inventivo 2C	Mezcla de caucho inventiva XIII, que contiene Ejemplo inventivo 2D	Mezcla de caucho inventiva XIV, que contiene Ejemplo inventivo 2E
Resultados de vulcanizado:							
Abrasión según DIN	124	127	113	112	111	105	113
Abrasión / mm ³							
Ensayo de tracción en anillo a 60°C							
Módulo 300% / MPa	12,1	8,6	13,6	12,6	12,8	11,7	11,6
Dureza Shore A							
Dureza Shore A / SH	62	57	64	62	64	62	62
Rebote de pelota Elasticidad de rebote a 60°C/%	68,5	70,7	73,8	72,9	74,5	73,1	72,5

	Mezcla de caucho de ref. VIII	Mezcla de caucho de ref. IX que contiene ejemplo comparativo Polibutadieno terminado con hidroxí	Mezcla de caucho inventiva X, que contiene Ejemplo inventivo 2A	Mezcla de caucho inventiva XI, que contiene Ejemplo inventivo 2B	Mezcla de caucho inventiva XII, que contiene Ejemplo inventivo 2C	Mezcla de caucho inventiva XIII, que contiene Ejemplo inventivo 2D	Mezcla de caucho inventiva XIV, que contiene Ejemplo inventivo 2E
Resultados de vulcanizado:							
Propiedades viscoelásticas, 60°C, Rubber Process Analyzer (RPA), Strain Sweep, 1,7 Hz, 0,28 % - 42 % de alargamiento							
Factor de pérdida máximo $\tan \delta / -$	0,147	0,114	0,098	0,096	0,095	0,100	0,103
Propiedades viscoelásticas a 60°C, 16 Hz, 50 N de fuerza previa, 25 N de fuerza de amplitud Factor de pérdida $\tan \delta / -$	0,077	0,069	0,053	0,052	0,051	0,055	0,055

5 Las mezclas de caucho X a XIV según la invención muestran una resistencia a la rodadura mejorada (valores de $\tan \delta$ menores y elasticidades de rebote a 60°C más elevadas) y una abrasión según DIN mejorada en comparación con la mezcla de caucho de referencia VIII. En el grado de modificación de silano de polibutadieno cero (mezcla de caucho de referencia IX), las ventajas no están presentes en comparación con la mezcla de caucho de referencia VIII (abrasión según DIN, módulo 300 %) o están claramente menos pronunciadas ($\tan \delta$ y elasticidad de rebote a 60°C).

Ejemplo 7: mezclas de caucho IV

10 Las recetas empleadas para mezclas de caucho se indican en la siguiente Tabla 8. En este caso, la unidad phr significa proporciones ponderales referidas a 100 partes de caucho crudo empleado. En las mezclas de goma inventivas, los polibutadienos modificados con silano según la invención se emplean como aditivo y sustituyen parcialmente el sulfosilano.

Tabla 11

Sustancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
1ª Etapa	Mezcla de caucho de ref. XV	Mezcla de caucho inventiva XVI, que contiene Ejemplo inventivo 2F	Mezcla de caucho inventiva XVII, que contiene Ejemplo inventivo 2G	Mezcla de caucho inventiva XIII, que contiene Ejemplo inventivo 2H	Mezcla de caucho inventiva XIX, que contiene Ejemplo inventivo 2I	Mezcla de caucho inventiva XX, que contiene Ejemplo inventivo 2J	Mezcla de caucho inventiva XXI, que contiene Ejemplo inventivo 3
NR SMR 10 ^a	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0	100,0
Ácido silícico ^b	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0	55,0
Ácido graso ^c	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
ZnO ^d	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
6PPD ^e	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TMQ ^f	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Cera de protección frente a ozono ^g	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Si 266 ^h	5	4	4	4	4	4	4
Ejemplo 2E		7,5					
Ejemplo 2F			7,5				
Ejemplo 2G				7,5			
Ejemplo 2H					7,5		
Ejemplo 2I						7,5	
Ejemplo 3							7,5
2ª etapa							
Carga							
Etapa 1							
3ª Etapa							
Carga							
Etapa 2							
DPG-80 ⁱ	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
CBS ^k	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Azufre ^l	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0

a) NR TSR: SMR 10 de la firma Nordmann, Rassmann GmbH (TSR = Technically Specified Rubber; SMR = Standard Malaysian Rubber)

b) Ácido silícico: ULTRASIL® 7000 GR de la firma Evonik Industries AG.

c) Ácido graso: mezcla de ácidos grasos, EDENOR ST1 GS, firma Caldic Deutschland Chemie B.V.

d) ZnO: ZnO RS RAL 844 C de la firma Arnspurger Chemikalien GmbH.

e) 6PPD: *N*-(1,3-dimetilbutil)-*N'*-fenil-*p*-fenilendiamina, Vulkanox 4020/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.

f) TMQ: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada, Vulkanox HS/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.

g) Cera de protección frente a ozono: Protektor G3108 de la firma Paramelt B.V.

h) Si 266®: bis(trietoxisililpropil)disulfuro de la firma Evonik Industries AG.#

i) Polibutadieno terminado con hidroxil (POLYVEST HT) de la firma Evonik

j) DPG-80: mezcla de 80 % *N,N'*-difenilguanidina y de 20 % soporte elastómero y agente dispersante, Rhenogran® DPG-80 de la firma Rhein Chemie GmbH.

k) CBS: *N*-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, CZ/EG-C de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.

l) Azufre: azufre molturado 80/90° de la firma Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co.KG

ES 2 775 499 T3

Las mezclas se produjeron en tres etapas en un mezclador interno de 1,5 l (tipo E) a una temperatura de carga de 150°C según la prescripción de mezclado descrita en la Tabla 9.

5 *Tabla 12*

Etapa 1	
Ajustes	
Agregado de mezcla	De HF Mixing Group GmbH; Typ GK 1,5 E
Grado de carga	0,65
Índice de revoluciones	70 min ⁻¹
Presión de émbolo	5,5 bar
Tra. de flujo	70°C
Proceso de mezclado	
0 a 0,5 min	SMR 10
0,5 min	½ ULTRASIL 7000 GR menos 20 g, Si 266, ZnO, ácido graso, si está presente polibutadieno modificado con silano según la invención, que se mezcló directamente antes de la adición con 20 g de ULTRASIL 7000 GR de la primera mitad de ULTRASIL 7000 GR
0,5 a 1,5 min	Mezclado
1,5 min	Ventilación y purificación
1,5 a 2,5 min	½ ULTRASIL 7000 GR, cera de protección frente a ozono, 6PPD, TMQ
2,5 min	Ventilación y purificación
2,5 a 4,0 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
4,0 min	Ventilación
3 a 5,5 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
5,5 min	Extracción y formación de una película en el laminador mezclador de laboratorio 45 s (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C) 24 horas de almacenaje a temperatura ambiente
Etapa 2	
Ajustes	
Agregado de mezcla	como en la etapa 1 excepto
Grado de carga	0,62
Índice de revoluciones	80 min ⁻¹
Tra. de flujo	80°C
Proceso de mezclado	
0 a 1,0 min	Trituración de la carga de la etapa 1
1,0 a 3,0 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
3,0 min	Extracción y formación de una película en el laminador mezclador de laboratorio 45 s (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C) 24 horas de almacenaje a temperatura ambiente

	Etapa 3
Ajustes	
Agregado de mezcla	como en la etapa 1 excepto
Grado de carga	0,59
Índice de revoluciones	60 min ⁻¹
Tra. de flujo	50°C
Proceso de mezclado	
0 a 2,0 min	Trituración de la carga de la etapa 2, acelerador y azufre, mezclado a 100°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
2,0 min	Extracción y formación de una película en laminador mezclador de laboratorio 20 s, en el intervalo de otros 40 s: corte y pliegue 3* a la izquierda, 3* a la derecha, así como caída 3* en ranura de rodillo estrecha (3 mm) y a continuación extensión de una película.
	(Laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 3-4 mm, temperatura de flujo 80°C)

El procedimiento general para la producción de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

- 5 La vulcanización se efectúa a una temperatura de 150°C en una prensa de vulcanización típica con una presión de inyección de 120 bar tras t_{95%}. El tiempo t_{95%} se determinó por medio de Moving Disc Rheometer (vulcámetro sin rotor) según la norma DIN 53529/3 a 150°C.

El control técnico de goma se efectúa según los métodos de ensayo indicados en la Tabla 3.

En la Tabla 10 se indican los datos técnicos de goma para los vulcanizados.

Tabla 13

	Mezcla de caucho de ref. XV	Mezcla de caucho inventiva XVI, que contiene Ejemplo inventivo 2F	Mezcla de caucho inventiva XVII, que contiene Ejemplo inventivo 2G	Mezcla de caucho inventiva XIII, que contiene Ejemplo inventivo 2H	Mezcla de caucho inventiva XIX, que contiene Ejemplo inventivo 2I	Mezcla de caucho inventiva XX, que contiene Ejemplo inventivo 2J	Mezcla de caucho inventiva XXI, que contiene Ejemplo inventivo 3
Resultados de vulcanizado:							
Abrasión según DIN							
<i>Abrieb / mm³</i>	123	119	123	126	131	126	135
Ensayo de tracción en anillo a 60°C							
<i>Módulo 300% /MPa</i>	8,6	8,4	8,4	8,0	7,5	7,2	8,0
Dureza Shore A <i>Dureza Shore A / SH</i>	63	60	60	59	59	58	57
Rebote de pelota <i>Elasticidad de rebote a 60°C/%</i>	69,2	72,5	71,9	70,6	69,1	68,9	75,5
Propiedades viscoelásticas, 60°C, Rubber Process Analyzer (RPA), Strain Sweep, 1,7 Hz,							

	Mezcla de caucho de ref. XV	Mezcla de caucho inventiva XVI, que contiene Ejemplo inventivo 2F	Mezcla de caucho inventiva XVII, que contiene Ejemplo inventivo 2G	Mezcla de caucho inventiva XIII, que contiene Ejemplo inventivo 2H	Mezcla de caucho inventiva XIX, que contiene Ejemplo inventivo 2I	Mezcla de caucho inventiva XX, que contiene Ejemplo inventivo 2J	Mezcla de caucho inventiva XXI, que contiene Ejemplo inventivo 3
Resultados de vulcanizado:							
0,28% - 42% de alargamiento							
Factor de pérdida máximo $\tan \delta / -$	0,127	0,117	0,106	0,104	0,108	0,111	0,078
Propiedades viscoelásticas a 60°C, 16 Hz, 50 N de fuerza previa, 25 N de fuerza de amplitud							
Factor de pérdida $\tan \delta / -$	0,080	0,065	0,061	0,066	0,068	0,068	0,055

Las mezclas de caucho XVI a XXI según la invención muestran una resistencia a la rodadura mejorada (valores de $\tan \delta$ menores y elasticidades de rebote a 60°C más elevadas) en comparación con la mezcla de caucho de referencia XV.

- 5 Con grado descendente de modificación de silano de polibutadieno, las ventajas no están presentes en comparación con la mezcla de caucho de referencia XVI (abrasión según DIN, módulo 300 %) o están claramente menos pronunciadas ($\tan \delta$ y elasticidad de rebote a 60°C).

- 10 En comparación con polibutadienos producidos mediante polimerización radicalaria, la mezcla de caucho XXI, basada en un polibutadieno producido mediante polimerización aniónica y modificado a continuación, muestra una abrasión empeorada (por ejemplo mezclas de caucho XVI) y dureza claramente más reducida, y módulo 300 menor (abrasión según DIN más elevada y dureza Shore A más reducida). Estos efectos se intensifican con grado de silanización creciente (véase los Ej. X-XIV).

Ejemplo 8: mezclas de caucho V

- 15 La receta empleada para las mezclas de caucho se indica en la siguiente Tabla 11. En este caso, la unidad phr significa proporciones ponderales referidas a 100 partes de caucho crudo empleado. En la mezcla de goma inventiva, el polibutadieno modificado con silano según la invención se emplea como aditivo.

Tabla 14

Sustancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
1ª Etapa	Mezcla de caucho de ref. XXII	Mezcla de caucho inventiva XXIII, que contiene Ejemplo inventivo 1
NR SMR 10 ^a	80,0	80,0
BR ^b	20,0	20,0
Ácido silícico ^c	55,0	55,0
Ácido graso ^d	3,0	3,0
ZnO ^e	3,0	3,0
6PPD ^f	1,0	1,0
TMQ ^g	1,0	1,0
Cera de protección frente a ozono ^h	1,0	1,0
Si 266 ⁱ	5	5

ES 2 775 499 T3

Sustancia	Cantidad [phr]	Cantidad [phr]
1ª Etapa	Mezcla de caucho de ref. XXII	Mezcla de caucho inventiva XXIII, que contiene Ejemplo inventivo 1
Ejemplo 1		7,5
2ª etapa		
Carga		
Etapa 1		
3ª Etapa		
Carga		
Etapa 2		
DPG-80 ⁱ	2,5	2,5
CBS ^k	1,0	1,0
Azufre ^l	2,0	2,0
Sustancias empleadas:		
a) NR TSR: SMR 10 de la firma Nordmann, Rassmann GmbH (TSR = Technically Specified Rubber; SMR = Standard Malaysian Rubber).		
b) BR: caucho de polibutadieno altamente cis CB 24, de la firma Lanxess AG.		
c) Ácido silícico: ULTRASIL® 7000 GR de la firma Evonik Industries AG.		
d) Ácido graso: mezcla de ácidos grasos, EDENOR ST1 GS, firma Caldic Deutschland Chemie B.V.		
e) ZnO: ZnO RS RAL 844 C de la firma Arnspenger Chemikalien GmbH.		
f) 6PPD: <i>N</i> -(1,3-dimetilbutil)- <i>N'</i> -fenil- <i>p</i> -fenilendiamina, Vulkanox 4020/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.		
g) TMQ: 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina polimerizada, Vulkanox HS/LG de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.		
h) Cera de protección frente a ozono: Protektor G3108 de la firma Paramelt B.V.		
i) Si 266®: bis(trietoxisililpropil)disulfuro de la firma Evonik Industries AG.		
j) DPG-80: mezcla de 80 % <i>N,N'</i> -difenilguanidina y de 20 % soporte elastómero y agente dispersante, Rhenogran® DPG-80 de la firma Rhein Chemie GmbH.		
k) CBS: <i>N</i> -ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida, CZ/EG-C de la firma Rhein Chemie Rheinau GmbH.		
l) Azufre: azufre molido 80/90° de la firma Solvay & CPC Barium Strontium GmbH & Co.KG		

Las mezclas se producen en tres etapas en un mezclador interno de 1,5 l (tipo E) a una temperatura de carga de 150°C según la prescripción de mezclado descrita en la Tabla 12.

5

Tabla 15

	Etapa 1
Ajustes	
Agregado de mezcla	De HF Mixing Group GmbH; Typ GK 1,5 E
Grado de carga	0,65
Índice de revoluciones	70 min ⁻¹
Presión émbolo	de 5,5 bar
Tra. de flujo	70°C
Proceso de mezclado	
0 a 0,5 min	SMR 10, BR CB 24
0,5 min	½ ULTRASIL 7000 GR, Si 266, ZnO, ácido graso, si está presente polibutadieno modificado con silano según la invención
0,5 a 1,0 min	Mezclado
1,0 min	Ventilación y purificación
1,0 a 2,0 min	½ ULTRASIL 7000 GR, cera de protección frente a ozono, 6PPD, TMQ

ES 2 775 499 T3

	Etapa 1
Ajustes	
2,0 a 3 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
3 min	Ventilación
3 a 5 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
5 min	Extracción y formación de una película en el laminador mezclador de laboratorio 45 s (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C) 24 horas de almacenaje a temperatura ambiente
	Etapa 2
Ajustes	
Agregado de mezcla	como en la etapa 1 excepto
Grado de carga	0,62
Proceso de mezclado	
0 a 1 min	Trituración de la carga de la etapa 1
1 a 3 min	Mezclado a 150°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
3 min	Extracción y formación de una película en el laminador mezclador de laboratorio 45 s (laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 4 mm, temperatura de flujo 60°C) 24 horas de almacenaje a temperatura ambiente
	Etapa 3
Ajustes	
Agregado de mezcla	como en la etapa 1 excepto
Grado de carga	0,59
Índice de revoluciones	50 min ⁻¹
Tra. de flujo	50°C
Proceso de mezclado	
0 a 2 min	Trituración de la carga de la etapa 2, acelerador y azufre, mezclado a 100°C, en caso dado variación de índice de revoluciones
2 min	Extracción y formación de una película en laminador mezclador de laboratorio 20 s, en el intervalo de otros 40 s: corte y pliegue 3* a la izquierda, 3* a la derecha, así como caída 3* en ranura de rodillo estrecha (3 mm) y a continuación extensión de una película.
	(Laminador de laboratorio: diámetro 250 mm, longitud 190 mm, ranura de rodillo 3-4 mm, temperatura de flujo 80°C)

El procedimiento general para la producción de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

- 5 La vulcanización se efectúa a una temperatura de 150°C en una prensa de vulcanización típica con una presión remanente de 120 bar tras $t_{95\%}$. El tiempo $t_{95\%}$ se determina por medio de Moving Disc Rheometer (vulcámetro sin rotor) según la norma DIN 53529/3 a 150°C.

El control técnico de goma se efectúa según los métodos de ensayo indicados en la Tabla 3.

En la Tabla 13 se indican los datos técnicos de goma para los vulcanizados.

Tabla 16

	Mezcla de caucho de ref. XXII	Mezcla de caucho inventiva XXIII, que contiene Ejemplo inventivo 1
Resultados de vulcanizado:		
Abrasión según DIN		
<i>Abrasión / mm³</i>	113	105
Ensayo de tracción en anillo a 60°C		
<i>Módulo 300% / MPa</i>	8,7	11,3
Dureza Shore A <i>Dureza Shore A / SH</i>	63	65
Rebote de pelota Elasticidad de rebote a 60°C / %	72,1	76,0
Propiedades viscoelásticas, 60°C, Rubber Process Analyzer (RPA), Strain Sweep, 1.7 Hz, 0,28 % - 42 % de alargamiento		
Factor de pérdida máxima tan δ /	0,148	0,108
Propiedades viscoelásticas a 60°C, 16 Hz, 50 N de fuerza previa, 25 N de fuerza de amplitud		
Factor de pérdida tan δ / -	0,064	0,047

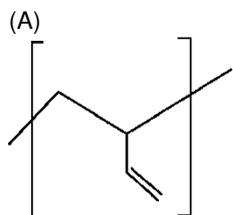
- 5 La mezcla de caucho XXIII según la invención muestra una resistencia a la rodadura mejorada (valores de tan δ menores y elasticidades de rebote a 60°C más elevadas) en comparación con la mezcla de caucho de referencia XXII. Además, mediante la adición de polibutadieno modificado con silano según la invención se obtiene un comportamiento de refuerzo mejorado (módulo 300 %) y una menor abrasión (abrasión según DIN).

Resumen mezclas de caucho:

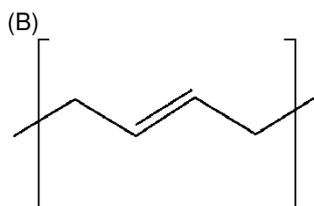
- 10 Se pudo mostrar que mediante adición de polibutadienos modificados con silano a las formulaciones de caucho típicas conocidas por el especialista se pudieron mejorar claramente las propiedades esenciales de neumáticos, en especial abrasión y resistencia a la rodadura. Esto se considera tanto para neumáticos basados en caucho natural (Ejemplos 4-7), como también para aquellos que se basan en una mezcla de caucho natural y caucho de butilo (Ejemplo 8).
- 15 Esto se considera en especial para polibutadienos modificados con silano, que se basan en polibutadienos basados en radicales, como muestra, entre otras, la comparación de abrasión según DIN, módulo 300 y dureza Shore A de las mezclas de caucho X y XXI. Además, los polibutadienos producidos mediante polimerización radicalaria presentan una viscosidad claramente menor, lo que facilita tanto el manejo como también la elaborabilidad.

REIVINDICACIONES

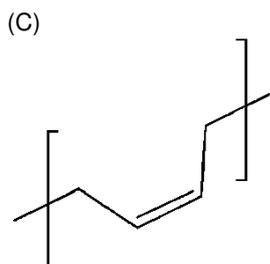
1.- Empleo de polibutadienos modificados con silano, en especial terminados con silano, en mezclas de caucho, comprendiendo el polibutadieno las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno



5



y



10

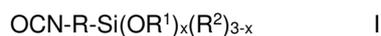
y ascendiendo la proporción de A en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 10 hasta 60 por ciento en moles, y ascendiendo la suma de proporciones de B y C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 40 hasta 90 por ciento en moles, siendo obtenibles los polibutadienos modificados con silano mediante reacción de polibutadienos terminados con hidroxil producidos mediante polimerización radicalaria con uno o varios compuestos de organosilano.

15

2.- Empleo según la reivindicación 1, caracterizado por que la proporción de A) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 15 hasta 30 % en moles, la proporción de B) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 50 hasta 70 % en moles, y la proporción de C) en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, asciende a 15 hasta 30 % en moles.

20

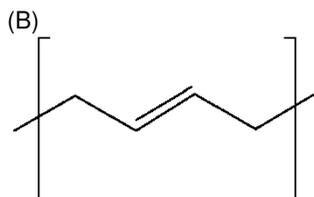
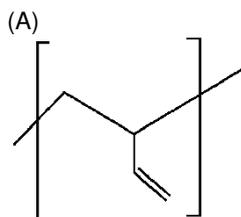
3.- Empleo según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el compuesto de organosilano se selecciona a partir del grupo que comprende compuestos de la Fórmula I



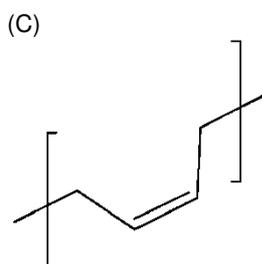
25

donde R significa cadenas de alquileo lineales o ramificadas con 1-4 átomos de carbono, y R¹, o bien R², simultánea o independientemente entre sí, significan cadenas de alquilo lineales o ramificadas con grupos de 1-5 átomos de carbono.

4.- Mezclas de caucho que contienen polibutadienos modificados con silano, comprendiendo el polibutadieno las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno



5 y



10 y ascendiendo la proporción de A en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 10 hasta 60 por ciento en moles, y ascendiendo la suma de proporciones de B y C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 40 hasta 90 por ciento en moles, siendo obtenibles los polibutadienos modificados con silano mediante reacción de polibutadienos producidos mediante polimerización radicalaria, terminados con hidroxilo, con uno o varios compuestos de organosilano.

5.- Mezclas de caucho según la reivindicación 4, caracterizadas por que el polibutadieno modificado con silano se emplea en una cantidad de 0,5 a 25 partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho.

15 6.- Mezclas de caucho según la reivindicación 4, caracterizadas por que estas contienen 10 a 150 partes en peso de ácido silícico precipitado, 0 a 100 partes en peso de hollín y 0,5 a 15 partes en peso de polibutadieno modificado con silano según la reivindicación 1, referidas respectivamente a 100 partes en peso de caucho.

7.- Mezclas de caucho según una de las reivindicaciones 4 a 6, caracterizadas por que éstas contienen un organosilano.

20 8.- Mezclas de caucho según la reivindicación 7, caracterizadas por que éstas contienen 0,5 a 20 partes en peso de organosilano, referidas a 100 partes en peso de caucho.

25 9.- Mezclas de caucho según la reivindicación 7, caracterizadas por que éstas contienen caucho natural o mezclas de caucho natural con caucho diénico, 10 a 150 partes en peso de ácido silícico precipitado, 0 a 100 partes en peso de hollín, 0,5 a 20 partes en peso de organosilano y 0,5 a 25 partes en peso de polibutadieno modificado con silano según la reivindicación 1, referidas respectivamente a 100 partes en peso de caucho.

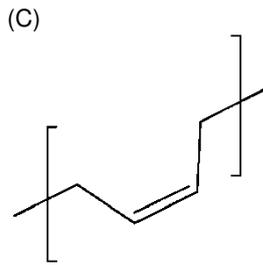
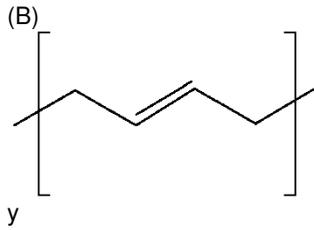
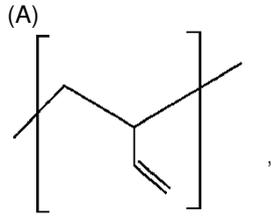
10.- Empleo de las mezclas de caucho según una de las reivindicaciones 4 a 9 para la producción de neumáticos, perfiles, revestimientos de cables, tuberías, correas de transmisión, cintas transportadoras, recubrimientos de neumático, suelas de zapato, anillos de sellado y elementos amortiguadores.

11.- Polibutadienos terminados con silano, obtenibles mediante un procedimiento que comprende los pasos

30

- a) puesta a disposición de un polibutadieno producido por medio de polimerización radicalaria con grupos hidroxi,
 b) reacción de polibutadieno con grupos hidroxi del paso a) con un compuesto de organosilano,

comprendiendo el polibutadieno las unidades monoméricas derivadas de 1,3-butadieno



y ascendiendo la proporción de A en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 10 hasta 60 por ciento en moles, y ascendiendo la suma de proporciones de B y C en la totalidad de unidades monoméricas contenidas en el polibutadieno, derivadas de 1,3-butadieno, a 40 hasta 90 por ciento en moles.

15