



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 265 366**

51 Int. Cl.:
C08K 5/38 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **00990492 .1**
86 Fecha de presentación : **06.11.2000**
87 Número de publicación de la solicitud: **1252228**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **30.10.2002**

54 Título: **Composición de caucho y método de fabricación de la misma.**

30 Prioridad: **05.11.1999 US 163585 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2007

73 Titular/es: **Chemtura USA Corporation**
199 Benson Road
Middlebury, Connecticut 06749, US

72 Inventor/es: **Stieber, Joseph, F.;**
Hannon, Martin, J.;
Chibante, L., P., Felipe;
Korte, James, R. y
Welsh, Frank, E.

74 Agente: **Lehmann Novo, María Isabel**

ES 2 265 366 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).

ES 2 265 366 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho y método de fabricación de la misma.

5 Los polisulfuros de xantogeno, tales como disulfuros de xantogeno (dialquiltioperoxi-dicarbonatos), a los que se hace referencia en lo sucesivo en esta memoria como "XDS", según han encontrado los autores de la presente invención se comportan como promotores eficaces de interacción entre el negro de carbono y el caucho. La mezcla del caucho y el negro de carbono antes de la vulcanización aumenta esta interacción. Una vez que se han mezclado el caucho, el xantogeno y el negro de carbono, se añaden los restantes ingredientes, y el caucho sin curar se lamina o se
10 moldea y se calienta a la temperatura de curado.

Se añaden a los compuestos elastómeros cargas, tales como negro de carbono, por una diversidad de razones. Las mismas actúan como diluyente de coste bajo y como agentes reforzantes, proporcionando un módulo mayor, resistencia más alta y mayor resistencia al desgaste. La interacción entre la carga y una matriz elastómera es también
15 muy importante para la mejora de propiedades deseables de los compuestos tales como la resistencia a la histéresis y la abrasión así como propiedades de los neumáticos tales como resistencia a la rodadura y al desgaste de la banda de rodadura (véase la Figura 5). Se cree que cuando la interacción entre la carga de negro de carbono y la matriz de polímero se incrementa, mejoran las propiedades dinámicas. Esto se evidencia generalmente por menor histéresis a temperaturas elevadas, lo cual podría dar como resultado una menor resistencia a la rodadura cuando se utiliza el
20 caucho para fabricar neumáticos de automóviles. La interacción incrementada entre el polímero y la carga puede dar también como resultado un caucho curado con menor acumulación de calor. La interacción del caucho con la carga da también como resultado cambios en otras propiedades. Cuando interaccionan el caucho y el negro de carbono, la cantidad de caucho combinado aumenta. Esto es debido a que algo del polímero se une fuertemente a la superficie del negro de carbono. Esto se demuestra disolviendo el caucho sin curar en un disolvente satisfactorio, que deja el negro de
25 carbono y el polímero combinado como un gel. En ausencia de interacción, esta cantidad de gel será mínima, y cuando aumenta la interacción se incrementará la cantidad de gel. El aumento en la cantidad de gel de caucho combinado en el compuesto sin curar se toma generalmente como evidencia de interacción incrementada entre la carga y el polímero (véase Figura 2).

30 En la ausencia de interacción entre la carga y su matriz elastómera la carga forma un retículo combinado sin cohesión dentro de la matriz, que se mantiene después del curado. Cuando se mide el módulo de almacenamiento dinámico, designado G' , en la muestra de caucho curada, la red de la carga actúa aumentando el módulo para baja tensión. A medida que se incrementa la tensión aplicada sobre la muestra de caucho, los enlaces que forman esta red de carga se rompen, y ya no contribuyen al módulo. Así, en presencia de interacción pequeña o baja entre la
35 carga y la matriz elastómera, el módulo de almacenamiento dinámico G' disminuirá a medida que se incrementa la tensión aplicada. Esto se conoce como el Efecto Payne. A medida que aumenta la interacción entre la carga y la matriz de polímero, la red carga-carga debería reducirse en el elastómero curado final. Así, cuando la tensión aplicada se incrementa mientras se realiza la medida dinámica, el módulo de almacenamiento, G' , no disminuye tan rápidamente con un aumento en la tensión. La disminución del Efecto Payne se toma también como evidencia de que ha tenido
40 lugar una interacción carga-polímero incrementada (véase Figura 3). Otra manera de medir esto es por el % de G' Retenido, que es simplemente la relación de baja tensión/alta tensión, que es tanto mejor cuanto más alta.

Análogamente, cuando el módulo de una muestra curada se mide en extensión simple, el módulo aumentará a medida que aumenta la tensión. Cuando una muestra que tiene una interacción incrementada de la carga con la matriz
45 se compara con un control, la relación del módulo para alta tensión al módulo para baja tensión será mayor. Así, un aumento en la relación del módulo para extensión de 300% al módulo para extensión de 5%, (M_{300}/M_5), puede tomarse como evidencia de que ha tenido lugar interacción adicional. Por tanto esta relación, conocida como el factor de refuerzo, es una medida de interacción polímero/carga incrementada (véase Figura 1).

50 En el pasado, se han añadido ciertos productos químicos al caucho para mejorar la interacción del negro de carbono con la matriz de caucho. Por ejemplo, se utilizó N-metil-N,4-dinitrosoanilina, pero dicho uso se abandonó debido a su toxicidad. Se ha informado también de que los óxidos de benzofurazano son agentes de acoplamiento, eficaces pero después del curado los mismos desprenden un olor indeseable. Se han conocido durante algún tiempo en la industria del caucho polisulfuros de xantogeno. Los mismos se han utilizado como fuente de azufre en la vulcanización o como
55 ultra-aceleradores para la vulcanización con azufre. Por ejemplo, la Patente U.S. No. 4.695.609 de Stevenson señala que "la Patente U.S. No. 1.634.924, la Patente U.S. No. 2.374.385 y la Patente U.S. No. 2.453.689 describen cada una el uso de polisulfuros de dihidrocarbilo-xantogeno como aceleradores en composiciones de caucho. Se afirma en la Patente U.S. No. 1.634.924 (y se demuestra por los ejemplos dados) que la presencia adicional de una amina "del tipo anilina" en la composición es ventajosa. Se indica también, aunque no se proporciona prueba alguna, que no es necesario añadir cantidad alguna de azufre libre. En la Patente U.S. No. 2.374.385, se utiliza invariablemente un tiazol u otro compuesto que contenga N como acelerador; en las condiciones ácidas, la tautomería del tiazol puede dar
60 aminas secundarias susceptibles de nitrosación. En la Patente U.S. No. 2.453.689, el "material base" utilizado para aquellos vulcanizados que tienen las propiedades óptimas incluye una sulfenamida o urea, y se sugieren aceleradores alternativos que contienen N. La resistencia máxima registrada a la tracción es 2700 lb/in² (18600 kPa). El Ejemplo VIII de la Patente U.S. No. 1.634.924 describe el curado de una mezcla que comprende 100 partes de hoja ahumada (caucho natural), 5 partes de ZnO, 5 partes de azufre y 1/25 partes de tetrasulfuro de diisoamil-xantogeno, a aproximadamente 116°C. Éste es el único caso dado en el cual no se utiliza amina alguna, y el estado de curado es muy deficiente en comparación con los productos de los otros ejemplos en los cuales está presente dibencil-amina, etil-

ES 2 265 366 T3

anilina o anilina. La cantidad es tal que el mismo producirá eflorescencias prácticamente con seguridad. En un caso comunicado en la Patente U.S. No. 2.453.689, un material de caucho que comprende exclusivamente 100 partes de Buna S (caucho sintético), 55 partes de negro de carbono y 5 partes de tetrasulfuro de dietil-xantogeno se vulcaniza a aproximadamente 120°C. Debe indicarse que no está presente óxido de cinc ni azufre. Se dice que los resultados demuestran que los “sulfuros xánticos son agentes de vulcanización muy activos incluso en ausencia de agentes adyuvantes tales como aceleradores y activadores”, pero la resistencia a la tracción del producto es relativamente baja, a saber 1280 lb/in² (825 kPa). En ninguno de los ejemplos específicos de la técnica anterior dados es probable que el producto tenga utilidad práctica. Es deseable una resistencia a la tracción de al menos 10.000 y en muchos casos al menos 20.000 kPa. Quizás por esta razón, entre otras, los polisulfuros de xantogeno que se describen en la técnica anterior dada, no se han utilizado en ningún caso a escala comercial a lo largo de los últimos 50 años”.

Stevenson pasa luego a describir composiciones vulcanizables que comprenden caucho, un polisulfuro de dihidrocarburo-xantogeno y un xantato (columna 3, líneas 10 a 16), en donde el polisulfuro de xantogeno es un agente de curado (columna 4, líneas 50 a 52). Stevenson indica también en el Ejemplo (columna 5, líneas 65 a 68, columna 6, líneas 46 a 51, etc) que los productos de su invención son comparables a productos de la técnica anterior excepto que él ha minimizado la presencia de productos químicos ambientalmente indeseables. De acuerdo con ello, Stevenson no aprecia que puede utilizarse XDS para mejorar las propiedades de vulcanización del caucho.

La Memoria Descriptiva de la República Democrática Alemana 223.720 A1 describe un proceso para modificar elastómeros o mezclas de elastómeros, caracterizado porque se incorporan disulfuros de diorgano-xantogeno en los elastómeros o mezclas de elastómeros a 30°C hasta 220°C, seguido por procesamiento y vulcanización ulteriores a 100 hasta 250°C. Esta memoria descriptiva no expone reacción del XDS con la carga, tal como negro de carbono, simultáneamente con o antes de la reacción con el elastómero. Los estudios de los autores de la presente invención han demostrado que es esencial la reacción del negro de carbono con XDS antes o simultáneamente con el caucho. Si se hace reaccionar caucho con XDS en ausencia de caucho, el Tiempo de Vulcanización Prematura Mooney es indeseablemente menor, la viscosidad Mooney es indeseablemente más alta, y la histéresis para tensión de 5 a 14% es indeseablemente mayor.

La Figura 1 muestra los resultados de Caucho Combinado de la mezcla madre de primera etapa del Ejemplo 9.

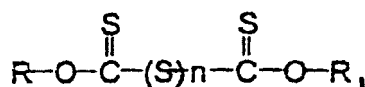
La Figura 2 es el factor de refuerzo de muestras curadas del Ejemplo 9.

La Figura 3 es el módulo dinámico-elástico de la muestra curada del Ejemplo 13, demostrando un mayor E' retenido en función de la tensión indicativo de un Efecto Payne reducido.

La Figura 4 muestra las propiedades de histéresis de muestras curadas del Ejemplo 13, ilustrando el caso opcional de diferencia máxima de tan delta a la temperatura extrema.

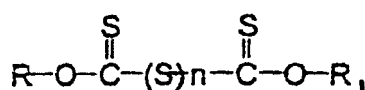
La Figura 5 representa la mejora de eficiencia de los neumáticos en tres categorías efectuada simultáneamente por el uso de XDS.

En un aspecto, esta invención es un proceso para producir una mezcla madre de caucho sin vulcanizar útil para producir caucho vulcanizado con histéresis mejorada, que comprende mezclar una composición constituida por caucho sin vulcanizar, negro de carbono y polisulfuro de xantogeno que tiene la estructura



en la cual R y R₁ son independientemente grupos alquilo, y n es un número entero de 2 a 8 o mayor, opcionalmente un aceite de proceso y opcionalmente, una o más cargas distintas, a una temperatura elevada de al menos 149°C, en una etapa no productiva.

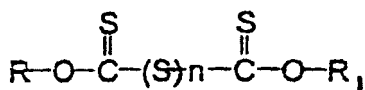
En un segundo aspecto, esta invención es un proceso de producción de caucho vulcanizado con histéresis mejorada, que comprende (1) mezclar una composición constituida por caucho sin vulcanizar, negro de carbono y polisulfuro de xantogeno que tiene la estructura



en la cual R y R₁ son independientemente grupos alquilo, y n es un número entero de 2 a 8 o mayor, opcionalmente un aceite de proceso y opcionalmente, una o más cargas distintas, sin otros ingredientes de curado en una etapa de mezclado no productiva a una temperatura elevada de al menos 149°C, y a continuación (2) añadir los ingredientes de curado restantes en pasos de mezclado subsiguientes y vulcanizar el caucho.

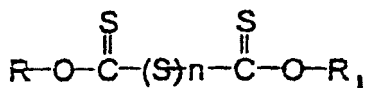
ES 2 265 366 T3

En un tercer aspecto, esta invención es una composición que comprende negro de carbono y polisulfuro de xantogeno que tiene la estructura



en la cual R y R₁ son independientemente grupos alquilo.

En un cuarto aspecto, esta invención es una composición que comprende negro de carbono recubierto con polisulfuro de xantogeno que tiene la estructura



en la cual R y R₁ son independientemente grupos alquilo, y n es un número entero de 2 a 8 o mayor.

Detalles de la invención

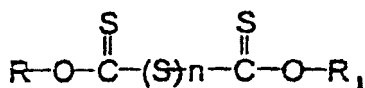
A fin de conseguir las ventajas de XDS como promotores para la interacción del negro de carbono con el caucho, el XDS debe añadirse al caucho en la misma etapa de mezclado que el negro de carbono (la etapa no productiva). Si el XDS se añade en la última etapa (la etapa productiva), como es normal para los aceleradores, no se obtendrán las propiedades dinámicas mejoradas. Es necesario también alcanzar una temperatura de aproximadamente 149°C durante la mezcla del caucho, el negro de carbono y el disulfuro de xantogeno (con un intervalo preferido de 160°C a 180°C). Para obtener los resultados óptimos, esta temperatura debería mantenerse mientras se realiza la mezclado durante al menos 3 minutos. Puede lograrse una mejora en las propiedades dinámicas dejando simplemente que el lote alcance esta temperatura, pero el beneficio máximo se obtiene si el lote se mezcla a la temperatura elevada durante al menos 3 minutos. Una forma de mezclado prolongada a alta temperatura consiste en utilizar mezcladores múltiples de alta temperatura.

El XDS puede añadirse como un ingrediente separado al caucho y el negro de carbono durante la primera etapa de mezclado. El mismo puede añadirse también al negro de carbono en una operación previa completamente separada, de tal modo que el promotor y el negro de carbono se añadan al caucho como un solo ingrediente. Esto evita el inconveniente de tener que medir y añadir un ingrediente líquido separado con el potencial añadido de salpicaduras, desechos o inexactitud. La concentración de XDS puede variar desde 0,1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de carga (negro de carbono), preferiblemente, 0,5 a 20 partes en peso por 100 partes en peso de negro de carbono. Típicamente, el XDS está presente entre 0,1 y 20 phr (partes por 100 partes de caucho) basadas en el peso de caucho.

La tendencia del XDS a reducir la seguridad frente a la vulcanización prematura puede aminorarse también por adición de inhibidores de pre-vulcanización conocidos (tales como N-(ciclohexiltio)ftalamida). Éstos pueden añadirse en la última etapa de mezclado, junto con los aceleradores, de la manera normal para estos materiales. Cuando se utilizan para prolongar el tiempo de vulcanización prematura de composiciones que contienen el XDS, la presencia de inhibidores de la pre-vulcanización no afecta a la mejora deseada en las propiedades dinámicas producida por los xantogenos.

En la totalidad de los polímeros ensayados se produjo una mejora en las propiedades dinámicas, a saber una reducción de la histéresis, o tan δ , en los intervalos de temperatura más alta de 60-100°C. Inesperadamente, se observó la preservación de un valor elevado de tan δ a 0°C, y una mejora real de tan δ a un valor más alto a -20°C. Esto es particularmente deseable, dado que el mantenimiento de valores más altos de tan δ a temperaturas más bajas está correlacionado con una mejora en la tracción en condiciones húmedas y condiciones de hielo, cuando se utiliza el caucho para fabricar bandas de rodadura de neumáticos. Así pues, un caucho ideal para bandas de rodadura de neumáticos exhibirá mayor tan δ a temperaturas bajas y menor tan δ a temperaturas altas, y será óptimo maximizar la diferencia en tan entre los dos extremos de temperatura. La producción de caucho con propiedades favorables tanto a temperaturas bajas como a temperaturas altas ha sido difícil de obtener, dado que cualesquiera cambios para una gama de temperatura daban usualmente como resultado cambios paralelos en la otra gama de temperatura (véase Figura 3). Esta dificultad se alivia inesperadamente por el uso de XDS.

Los polisulfuros de dialquil-xantogeno que son útiles en esta invención tienen la estructura que se muestra a continuación:



ES 2 265 366 T3

En esta estructura, R y R₁ son grupos alquilo. R y R₁ pueden ser de cadena lineal, ramificados o cíclicos. Adicionalmente, pueden contener otros heteroátomos, tales como oxígeno, azufre o nitrógeno. La lista dada a continuación es típica de los tipos de grupos que pueden utilizarse, pero no pretende restringir la elección de los grupos R que son útiles en la práctica de esta invención; n es un número entero de 2 a 8 o mayor.

5

Los disulfuros de xantogeno producidos como productos técnicos contienen cantidades apreciables de otros materiales. Estos incluyen trisulfuros, tetrasulfuros y polisulfuros de xantogeno de rango superior. Estos materiales están presentes normalmente en los productos a los que se hace referencia como XDS. Su presencia no reduce la eficiencia de los productos y, en la mayoría de los aspectos, estos polisulfuros se comportan como lo hacen los disulfuros de xantogeno en la producción de una interacción favorable del caucho y el negro de carbono.

10

Debe entenderse que, siempre que se hace referencia a XDS en este documento, los materiales pueden contener una cantidad sustancial de sulfuros de rango superior.

15 *Grupos R y R₁ Posibles*

Metilo, etilo, propilo, butilo, pentilo, hexilo, heptilo, octilo, nonilo, decilo, dodecilo, octadecilo, isopropilo, sec-butilo, iso-butilo, terc-butilo, sec-amilo, iso-amilo, terc-amilo, 2-etilhexilo, terc-octilo, ciclopentilo, ciclohexilo, alquilo sustituido con arilo, bencilo, feniletilo, etoxietilo, fenoxietilo, etc.

20

Los xantogenos pueden utilizarse para mejorar las propiedades dinámicas de muchas clases de caucho diferentes. El caucho puede ser un polímero simple, o una mezcla de polímeros diferentes. Ejemplos de los diferentes polímeros que pueden utilizarse son: caucho estireno-butadieno polimerizado en emulsión, caucho estireno-butadieno polimerizado en solución, polibutadieno, caucho natural, poliisobutileno y poliisopreno. La invención se ha ensayado particularmente con caucho estireno-butadieno polimerizado en solución que contenía niveles medios a altos de grupos vinilo.

25

Los negros de carbono adecuados para uso con los XDS son los utilizados normalmente en compuestos elastómeros. Estos son negros de carbono con Superficies Específicas de Nitrógeno de 10-250 10³ m²/kg, tal como se determina por ASTM D4820. La estructura o Número DBPA del negro debería medir entre 10 y 250 x 10⁻⁵ m³/kg por el método ASTM D2414. Aunque no es necesario, es preferible que los agentes promotores se apliquen previamente en forma de capa sobre el negro de carbono para maximizar la interacción interfacial con el polímero. Los mismos pueden utilizarse puros o pueden estar modificados por la adición de una solución de suspensión fina del agente promotor, que se aplica con impregnación en la superficie a un nivel de 0,1 a 75 por ciento en peso de la mezcla de negro de carbono. El negro de carbono modificado puede tratarse térmicamente para facilitar la reacción del agente promotor con las funcionalidades de la superficie del negro de carbono.

30

35

El negro de carbono constituye una carga en la composición de caucho y puede mezclarse con otras cargas tales como sílice, que es común actualmente.

40

Formulaciones y Materiales

Las materias primas utilizadas en los ejemplos que siguen se obtienen todas ellas de fuentes comerciales.

45

ESBR 1712, caucho estireno-butadieno polimerizado en emulsión, producido por DSM-Copolymer.

ESBR 1500, caucho estireno-butadieno polimerizado en emulsión, producido por DSM-Copolymer.

Cisdene 1203, caucho de polibutadieno producido por American Synthetic Rubber Company.

50

Solflex 1216, caucho estireno-butadieno polimerizado en solución producido por Goodyear Polymers. El contenido de estireno es 12%, el contenido de vinilo es 46% y el Tg es -45°C.

55

D706, caucho estireno-butadieno polimerizado en solución, producido por Firestone Synthetic Polymers. El contenido de estireno es 23,5%, el contenido de vinilo es 9% y el Tg = -62°C.

D715, caucho estireno-butadieno polimerizado en solución, producido por Firestone Synthetic Polymers. El contenido de estireno es 23,5%, el contenido de vinilo es 46% y la temperatura de transición vítrea es -39°C.

60

Budene 1207, caucho de polibutadieno producido por Goodyear.

SIR 20, Caucho Estándar de Indonesia grado 20.

SMR-L, Caucho Estándar de Malasia.

65

Los negros de carbono utilizados fueron producidos por Continental Carbon Company, con las propiedades analíticas básicas siguientes. Los dos negros de carbono experimentales finales fueron producidos por tecnología de reactor patentada.

ES 2 265 366 T3

ASTM	Tipo	Unidades	N234	N339	Exp. #1	Exp. #2
D4820	NSA	10 ³ m ² /kg	120	91	109	122
D1510	No. Yodo	g/kg	120	90	87	114
D3765	CTAB	10 ³ m ² /kg	119	93	105	128
D2414	DBP No.	10 ⁻⁵ m ³ /kg	125	120	99	94
D3493	CDBP No.	10 ⁻⁵ m ³ /kg	100	101	94	92
D3265	Tinte	% ITRB	124	110	120	92

Sundex 790, aceite aromático de proceso producido por Sun Oil.

Sundex 8125, aceite aromático de proceso producido por Sun Oil.

CPB es una marca comercial de Uniroyal Chemical Company para disulfuro de dibutil-xantogeno.

Ésta es la fuente para la totalidad del disulfuro de dibutil-xantogeno utilizado en los ejemplos.

Los otros disulfuros de dialquil-xantogeno fueron producidos por métodos adaptados de procedimientos publicados (Patente US 1491021, y *Organic Chemistry of Bivalent Sulfur*, Vol. 4, E. Emmet Reid, 1962, Chemical Publishing Co., Inc. y las referencias contenidas en dicho lugar).

Óxido de cinc, producido por la Zinc Corporation of America.

Ácido esteárico, producido por Monson Chemical.

Flexzone 7P es una marca comercial de la Uniroyal Chemical Company para N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina.

Sunproof Mejorado es una marca comercial de la Uniroyal Chemical Company para cera microcristalina.

Bowax 615, cera microcristalina producida por IGI Boler Inc.

Delac NS es una marca comercial de la Uniroyal Chemical Company para N-terc-butil-2-benzotiazolilsulfenamida (TBBS).

DPG, difenilguanidina producida por Akrochem.

Azufre 21-10, producido por Georgia Gulf.

El procedimiento general de mezcla se da a continuación:

Primer paso: El caucho, el negro de carbono, el promotor y el aceite de proceso se cargan en un mezclador interno de laboratorio y se mezclan durante 1,5 minutos. Se alza el pistón y se realiza un barrido. Se baja el pistón y se continúa la mezclado hasta que se alcanza una temperatura prefijada. Los materiales se mezclan a continuación durante un tiempo predeterminado a la temperatura prefijada y se descargan después.

Segundo paso: La mezcla madre mezclada en el primer paso se carga en el mezclador. Se añaden ácido esteárico, óxido de cinc, antiozonizante y cera. Estos ingredientes se añaden en un segundo paso para evitar la posible interferencia con el proceso de aceleración. Se mezclan Los materiales durante 1 minuto, se alza luego el pistón y se realiza un barrido. Se baja el pistón y se continúa la mezclado hasta que el lote alcanza una temperatura interna de 138°C o durante un máximo de 5 minutos.

Tercer paso: La mezcla madre producida en el segundo paso se carga en el mezclador. Se añaden los agentes de curado, azufre y aceleradores. Se mezclan los materiales durante un minuto, se alza luego el pistón y se realiza un barrido. Se baja el pistón y se continúa la mezclado hasta que el lote alcanza una temperatura interna de 104°C.

Los materiales para los Ejemplos 4-8 se mezclaron en un mezclador interno Farrel BR1600, con un volumen de 1,6 litros. Las propiedades de curado se determinaron en un reómetro de disco oscilante Modelo ODR2000. Las propiedades dinámicas se determinaron a 60°C y 10 Hz a lo largo de una gama de tensiones de 0,2 a 14% utilizando el Analizador de Proceso Rubber Modelo RPA2000. Las propiedades dinámicas se midieron también para 10 Hz

ES 2 265 366 T3

y 1% de tensión a lo largo de un intervalo de temperatura de -20 a 60°C utilizando el Espectrómetro Rheometrics Dynamic.

5 Los materiales para los Ejemplos 9-13 se mezclaron en un mezclador interno Banbury Farrel BR. Las propiedades de curado se determinaron en un reómetro Monsanto ODR Modelo 100. Las propiedades dinámicas se determinaron a 0°C, 21°C, 70°C y 100°C a 12 Hz y con Amplitud de Tensión Doble 4% con un Botón de Flexómetro BFG (25,4 mm x 17,8 mm de diámetro) utilizando un Sistema de Ensayo de Elastómeros MTS831. Se midieron propiedades dinámicas adicionales utilizando un DMS Seiko 6100 en el modo de compresión con condiciones de ensayo consistentes en temperaturas de -40°C a 100°C, a 11,8 Hz con una muestra de aproximadamente 14-15 mm de longitud por 4 mm de anchura y 2 mm de espesor.

15 Se utilizaron métodos de ensayo ASTM estándar para la medida de la viscosidad Mooney (D3346-90), características de curado ODR (D2084-92), características de curado MDR (D5889-95), Esfuerzo/Tensión (D412-92), resistencia al desgarro (D624-91) y dureza Shore A (D2240-91). La acumulación de calor se determinó por ASTM D623-93, Método de Ensayo A, utilizando el Flexómetro Goodrich. La abrasión en laboratorio se midió con un equipo de abrasión Hampden APH-40 de acuerdo con ASTM D5963-97A.

20 El Rebote Zwick se midió a la temperatura ambiente de acuerdo con ISO 4662 (DIN 53512) sobre probetas cilíndricas de 1,91 cm de altura por 6,38 cm de diámetro. Para el ensayo a temperaturas superior e inferior a la del ambiente, las muestras se preconditionaron durante 2 horas a la temperatura de ensayo especificada.

Los ejemplos siguientes demuestran el uso y las ventajas de los disulfuros de xantogeno en la práctica de esta invención.

25 Ejemplo 1

Preparación de Negro de Carbono recubierto con disulfuro de dibutil-xantogeno

30 Una porción de 600 gramos de negro de carbono de grado N-234 se puso en un vaso de boca ancha de acero de 3 litros. Se añadió agua desionizada (2800 gramos) La mezcla se agitó bien con un agitador mecánico de tipo de paletas. Se preparó una emulsión mezclando agua, 300 gramos, oleato de sodio, 0,30 gramos, y disulfuro de dibutil-xantogeno, 18 gramos, en un Mezclador Waring durante aproximadamente 2 minutos. La emulsión lechosa se añadió luego a la suspensión espesa de negro de carbono agitada durante aproximadamente 1 minuto. La mezcla se agitó durante aproximadamente 1 hora. A continuación se filtró la suspensión espesa. El negro de carbono húmedo se secó luego en una estufa a 60°C hasta peso constante, durante aproximadamente 46 horas. El rendimiento fue de 590 gramos, 95,5% de la teoría. Este ejemplo sirve como método de aplicación en forma de capa de un promotor sobre la superficie del negro de carbono. La esencia del procedimiento estriba en distribuir uniformemente el agente. Existen una multitud de métodos que pueden realizar esta operación obvia para los expertos en la técnica. El negro de carbono aplicado en forma de capa como se ha preparado arriba se utilizó en las recetas de los compuestos siguientes junto con los productos modificados posteriores que se describen en los Ejemplos 2 y 3.

Ejemplo 2

Negro de Carbono aplicado en forma de capa con disulfuro de dibutil-xantogeno y aceite

45 Se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que el disulfuro de dibutil-xantogeno se añadió como una solución con 75% de componente activo en aceite de proceso parafínico.

Ejemplo 3

Negro de Carbono recubierto con disulfuro de dibutil-xantogeno a menor concentración

50 Se realizó el mismo procedimiento que en el Ejemplo 1, excepto que se añadieron 12,0 gramos de disulfuro de dibutil-xantogeno.

55 Ejemplo 4A

Efecto del disulfuro de xantogeno sobre las propiedades de los compuestos

60 En este ejemplo, el caucho se mezcló utilizando el procedimiento de tres etapas como se ha descrito arriba. En dos de los materiales, se utilizó negro de carbono que se había recubierto previamente con un disulfuro de xantogeno. El nivel de negro de carbono no se ajustó en estas dos mezclas para compensar la adición del promotor. En los otros materiales en los que se empleó un promotor, el disulfuro de xantogeno se añadió como un componente separado en la primera etapa de mezclado. Este ejemplo demuestra que el disulfuro de xantogeno es eficaz para reducir la histéresis del caucho a la temperatura de ensayo más alta, 60°C, mientras que se incrementa la histéresis para el intervalo de temperatura inferior. El mismo demuestra adicionalmente que la seguridad frente a la vulcanización prematura del caucho puede mejorarse por la adición de un inhibidor de la pre-vulcanización, sin afectar a la mejora de histéresis.

ES 2 265 366 T3

Recetas de los Compuestos - Efecto del Disulfuro de Xantogeno sobre las Propiedades de los Compuestos

	Ingredientes de la Primera Etapa	Partes por cien de caucho (phr)					
		A	B	C	D	E	F
5	Solflex 1216	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
10	Budene 1207	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
	Negro de Carbono, N234	72,0	–	–	72,0	72,0	72,0
	CB, N234 (Ej. 3, 2% pre-recubrimiento)	–	72,0	–	–	–	–
15	CB, N234 (Ej. 1, 3% pre-recubrimiento)	–	–	72,0	–	–	–
	Sundex 8125	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5
	Disulfuro de dibutil-xantogeno	–	–	–	3,0	3,0	3,0
20	TOTAL (MB-1)	204,5	204,5	204,5	207,5	207,5	207,5
	Mezcla de Primera Etapa						
25	Temperatura de descarga, °C	150	170	170	170	170	170
	Tiempo de mezcla a temperatura, min	0	5	5	5	5	5
30	Ingredientes de Segunda Etapa						
	MB-1	204,5	204,5	204,5	207,5	207,5	207,5
35	Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
	Ácido esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
	Flexzone 7P	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
40	Bowax 615	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	TOTAL (MB-2)	211,5	211,5	211,5	214,5	214,5	214,5
	Ingredientes de Tercera Etapa						
45	MB-2	211,5	211,5	211,5	214,5	214,5	214,5
	Delac NS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Azufre 21-10	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
	N-ciclohexiltioftalimida	–	–	–	–	0,25	0,50
50	TOTAL	215,0	215,0	215,0	218	218,25	218,5

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos - Efecto del Disulfuro de Xantogeno sobre las Propiedades de los Compuestos

Propiedades de Curado – Reómetro 160°C						
	A	B	C	D	E	F
M _H -M _L , dNm	34	31	31	28	30	29
t _s 2, min	4,8	4,9	4,9	4,5	4,8	5,3
t'50, min	7,5	7,8	8,0	7,8	8,7	9,8
t'90, min	11,0	11,3	11,8	11,5	12,8	14,2
Vulcanización Prematura Mooney @ 135°C						
t ₃	12	16	15	12	13	15
Propiedades Esfuerzo/Tensión						
Tiempo de Curado, Minutos @ 160°C	17	17	17	17	20	20
Módulo, Mpa						
100% Elongación	2,0	2,2	2,2	2,1	2,1	2,1
300% Elongación	6,3	9,6	8,9	9,5	7,7	7,1
Tracción, Mpa	20,3	18,6	17,7	18,2	17,2	18,3
% Elongación a la rotura	670	470	490	510	460	630
Dureza Shore A	68	66	65	63	65	64
Propiedades Dinámicas – RPA 2000						
Tan δ, 60°C, 10 Hz	A	B	C	D	E	F
% Tensión						
0,7	0,136	0,134	0,132	0,116	0,126	0,133

ES 2 265 366 T3

1	0,174	0,158	0,151	0,142	0,149	0,149
2	0,242	0,198	0,188	0,176	0,181	0,183
5	0,273	0,224	0,214	0,202	0,206	0,209
7	0,269	0,223	0,215	0,203	0,206	0,209
14	0,247	0,211	0,203	0,196	0,197	0,198
G', kPa, 60°C, 10 Hz						
% Tensión						
0,7	6755	4353	3955	3420	3450	3397
1	5889	3965	3599	3184	3184	3114
2	4272	3170	2953	2643	2640	2581
5	2777	2290	2149	2005	1991	1942
7	2417	2057	1945	1820	1820	1776
14	1878	1661	1595	1508	1507	1471
% G' Retenido	27,8	38,2	40,3	44,1	43,7	43,3
Propiedades Dinámicas – Rheometrics						
Tan δ, 1% tensión, 10 Hz	A	B	C	D	E	F
Temperatura, °C						
-20	0,322	0,407	0,395	0,422	0,440	0,438
0	0,216	0,257	0,244	0,255	0,250	0,273
60	0,207	0,175	0,164	0,161	0,160	0,170

50 Ejemplo 4B

Efecto de las Condiciones de Proceso y la Secuencia de Adición Utilizando XDS

55 En este ejemplo, se mezclaron una serie de cuatro compuestos de caucho utilizando el procedimiento de 3 etapas como se ha descrito arriba y diversas modificaciones de este procedimiento, de las cuales una de las variaciones contenía XDS en la etapa final (productiva).

60 Este ejemplo ilustra que los efectos óptimos del XDS se obtienen utilizando el procedimiento de mezcla en tres etapas como se ha descrito arriba con el XDS añadido en la primera etapa (no productiva).

65

ES 2 265 366 T3

Receta de los Compuestos - Efecto de las Condiciones de Proceso en el Uso de XDS

	Ingredientes de la Mezcla Madre	Partes por cien de caucho (phr)			
		A	B	C	D
5					
	Solflex 1216	75,0	75,0	75,0	75,0
10	Budene 1207	25,0	25,0	25,0	25,0
	Negro de Carbono, N234	72,0	72,0	72,0	72,0
	Sundex 8125	32,5	32,5	32,5	32,5
15	Disulfuro de dibutil-xantogeno	-	-	-	3,0
	TOTAL (MB-1)	204,5	204,5	204,5	207,5
20	Temperatura de Descarga, °C	150	150	170	170
	Tiempo de Mezcla a Temperatura (min)	0	0	5	5
25					
	Ingredientes de Segunda Etapa				
	MB-1	204,5	204,5	204,5	207,5
30	Óxido de cinc	2,5	2,5	2,5	2,5
	Ácido esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0
	Flexzone 7P	2,0	2,0	2,0	2,0
35	Bowax 615	1,5	1,5	1,5	1,5
	TOTAL	211,5	211,5	211,5	214,5
40	Ingredientes de Tercera Etapa				
	MB-2	211,5	211,5	211,5	214,5
45	Delac NS	1,5	1,5	1,5	1,5
	Azufre 21-10	2,0	2,0	2,0	2,0
	Disulfuro de dibutil-xantogeno	-	3,0	-	-
50					
	TOTAL	215,0	218,0	215,0	218,0

55

60

65

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos - Efecto de las Condiciones de Proceso en el Uso de XDS

Propiedades de Curado – Reómetro 160°C				
	A	B	C	D
M _H -M _L , dNm	23	24	23	22
t _s 2, min	4,13	3,29	4,65	3,99
T'50, min	5,95	5,69	6,48	6,23
T'90, min	9,67	10,14	9,61	10,18
Vulcanización Prematura Mooney @ 135°C				
T ₃ , min	14	11	20	14
Propiedades Esfuerzo/Tensión				
Tiempo de Curado, Minutos @ 160°C	15	15	15	15
Módulo, Mpa				
100% Elongación	2,2	1,9	2,4	2,2
300% Elongación	7,8	8,3	9,1	9,5
Tracción, Mpa	21,7	20,8	20,4	20,5
% Elongación a la rotura	600	590	540	470
Dureza Shore A	68	70	67	68
Propiedades Dinámicas – RPA 2000				
Tan δ, 60°C, 10 Hz	A	B	C	D
% Tensión				
0,7	0,147	0,153	0,148	0,127
1	0,180	0,182	0,177	0,156
2	0,244	0,231	0,220	0,187
5	0,267	0,261	0,249	0,202
7	0,263	0,249	0,244	0,202
14	0,245	0,225	0,227	0,192
G', kPa, 60°C, 10 Hz				
% Tensión				
0,7	6159	5547	5340	3672
1	5522	4968	4730	3357
2	4050	3761	3713	2777
5	2641	2472	2481	2096

ES 2 265 366 T3

7	2320	2229	2221	1898
14	1791	1762	1745	1579

5

Ejemplo 5

10 *El efecto del tiempo de mezcla*

Se preparó una serie de siete compuestos de caucho utilizando la mezcla en tres etapas arriba descrita. El promotor ensayado fue disulfuro de dibutil-xantogeno, que se añadió al caucho y negro de carbono en la primera etapa. Los tiempos de mezcla en la primera etapa de mezcladura se variaron para demostrar la necesidad de activar el material. Todos los compuestos utilizaron la misma receta, que se muestra a continuación.

15

Este ejemplo demuestra que el caucho, el negro de carbono y el disulfuro de xantogeno tienen que mezclarse durante un periodo de tiempo a una temperatura elevada a fin de conseguir el efecto total del aditivo.

20

Receta de los Compuestos - El efecto del tiempo de mezcla

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Ingredientes de Primera Etapa	Partes por cien de caucho (phr)						
	A	B	C	D	E	F	G
Solflex 1216	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Budene 1207	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Negro de Carbono, N234	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Sundex 8125	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5
Disulfuro de dibutil-xantogeno	-	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
TOTAL	204,5	207,5	207,5	207,5	207,5	207,5	207,5
Mezcla de Primera Etapa							
Temperatura de Descarga, °C	150	170	170	170	170	170	170
Tiempo de Mezcla a Temperatura, Min,	0	0	1	2	3	4	5
Ingredientes de Segunda Etapa							
MB-1	204,5	207,5	207,5	207,5	207,5	207,5	207,5
Óxido de Zinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido Esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Flexzone 7P	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bowax 615	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TOTAL	211,5	214,5	214,5	214,5	214,5	214,5	214,5
Ingredientes de Tercera Etapa							
MB-2	211,5	214,5	214,5	214,5	214,5	214,5	214,5
Delac NS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre 21-10	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TOTAL	215,0	218,0	218,0	218,0	218,0	218,0	218,0

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos - El efecto del tiempo de mezcla

Propiedades de Curado-Reómetro 160°C							
	A	B	C	D	E	F	G
M _H -M _L , dNm	33	31	31	31	30	29	30
T,2, min	5,1	4,0	4,1	4,3	4,5	4,5	4,7
t'50, min	7,6	7,2	7,4	7,5	7,9	7,8	8,0
t'90, mm	11,0	11,5	11,7	11,7	12,2	12,1	12,2
Vulcanización Prematura Mooney @ 135 °C							
t3	17	13	12	12	13	13	13
Propiedades Esfuerzo/Tensión (Curado 15' @ 160°C							
Módulo, Mpa							
Elongación 100%	2,1	2,0	2,1	2,1	2,2	2,2	2,0
Elongación 300%	9,4	10,1	10,7	9,8	10,7	12,0	9,8
Tracción, Mpa	20,1	18,2	18,1	17,2	16,5	18,8	17,2
Elongación a la rotura	520	430	420	400	400	420	420
Dureza Shore A	68	64	64	63	64	63	63
Propiedades Dinámicas – RPA 2000							
Tan δ, 60°C, 10 Hz	A	B	C	D	E	F	G
Tensión %							
0,7	0,148	0,137	0,127	0,132	0,131	0,125	0,127
1	0,178	0,156	0,148	0,145	0,149	0,137	0,138
2	0,239	0,204	0,197	0,186	0,177	0,171	0,166
5	0,274	0,227	0,215	0,217	0,208	0,207	0,205
7	0,265	0,223	0,210	0,220	0,207	0,206	0,201
14	0,248	0,209	0,197	0,200	0,196	0,194	0,189
G',kPa,60°C,10Hz							
Tensión, %							
0,7	6159	4124	3749	3649	3389	3366	3190
1	5382	3755	3394	3351	3120	3141	2936
2	4026	2972	2750	2729	2549	2552	2488
5	2646	2163	1996	1965	1922	1862	1805
7	2363	1956	1844	1763	1749	1708	1674
14	1831	1580	1499	1456	1446	1421	1414
G' Retenido	29,7	38,3	40,0	40,0	42,7	42,2	44,3
Propiedades Dinámicas – Rheometrics							
Tan δ,1% tensión, 10 Hz	A	B	C	D	E	F	G
Temperatura, °C							
-20	0,365	0,369	0,442	0,427	0,446	0,429	0,458
0	0,248	0,234	0,247	0,251	0,250	0,242	0,243
60	0,199	0,168	0,139	0,150	0,137	0,134	0,130

ES 2 265 366 T3

Ejemplo 6

Ausencia de efecto del diluyente aceitoso

5 Se preparó una serie de tres compuestos de caucho utilizando la mezcla en tres etapas arriba descrita. El promotor ensayado fue disulfuro de dibutil-xantogeno, que se añadió como un pre-recubrimiento sobre el negro de carbono, como el material puro, y como una solución en aceite de proceso. El nivel de negro de carbono no se ajustó en este ejemplo para dar cuenta del aditivo. Este ejemplo demuestra que la presencia de un diluyente aceitoso no afecta a la eficiencia del aditivo disulfuro de xantogeno.

10

Receta de los Compuestos - Ausencia de Efecto del Diluyente Aceitoso

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Ingredientes de Primera Etapa	Partes por cien de caucho (phr)		
	A	B	C
Solflex 1216	75,0	75,0	75,0
Budene 1207	25,0	25,0	25,0
Negro de Carbono, N234	72,0	–	–
CB, N234 (Ej.2, 3% pre-recubierto +1% aceite)	–	72,0	–
CB, N234 (Ej.1, 3% pre-recubierto)	–	–	72,0
Sundex 8125	32,5	32,5	32,5
TOTAL	204,5	204,5	204,5
Mezcla de Primera Etapa			
Temperatura de Descarga, °C	150	170	170
Tiempo de Mezcla a Temperatura, Min,	0	5	5
Ingredientes de Segunda Etapa			
MB-1	204,5	204,5	204,5
Óxido de Zinc	2,5	2,5	2,5
Ácido Estéarico	1,0	1,0	1,0
Flexzone 7P	2,0	2,0	2,0
Bowax615	1,5	1,5	1,5
TOTAL	211,5	211,5	211,5
Ingredientes de Tercera Etapa			
MB-2	211,5	211,5	211,5
Delac NS	1,5	1,5	1,5
Azufre 21-10	2,0	2,0	2,0
TOTAL	215,0	215,0	215,0

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos - Ausencia de Efecto del Diluyente Aceitoso

Propiedades de Curado – Reómetro 160 °C			
	A	B	C
M _H -M _L , dNm	34	31	30
t ₂ , min	4,9	4,8	4,8
t'50, min	7,5	7,6	7,7
t'90, min	11,1	11,8	11,9
Vulcanización Prematura Mooney @ 135 °C			
t ₃ , min	14	16	15
Propiedades Esfuerzo/Tensión			
(Curado 17' @ 160°C)			
Módulo, Mpa			
Elongación 100%	1,9	1,7	2,1
Elongación 300%	8,1	7,7	8,6
Tracción, Mpa	19,2	19,7	18,3
Elongación a la rotura	540	540	460
Dureza Shore A	66	67	65
Propiedades Dinámicas – RPA 2000			
Tan δ, 60°C, 10 Hz	A	B	C
Tensión, %			
0,7	0,157	0,132	0,132
1	0,175	0,150	0,159
2	0,234	0,191	0,200
5	0,271	0,219	0,221
7	0,266	0,225	0,220
14	0,245	0,207	0,210
G', kPa, 60 °C, 10 Hz			
Tensión, %			
0,7	7031	3756	3718
1	6147	3524	3464
2	4483	2849	2753
5	2808	2042	2012
7	2508	1835	1833
14	1929	1514	1473
G' Retenido	27,4	403	39,6
Propiedades Dinámicas — Rheometrics			
Tan δ, 1% tensión, 10 Hz	A	B	C
T, °C			
-20	0,361	0,385	0,412
0	0,248	0,242	0,256
60	0,202	0,169	0,172

ES 2 265 366 T3

Ejemplo 7

Efecto con el Caucho de Emulsión Estireno-Butadieno

- 5 En este ejemplo, se utiliza un caucho estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR). Se preparó negro de carbono pre-recubierto como en el Ejemplo 1. Se utilizó el procedimiento de mezcla en tres etapas como se ha descrito anteriormente. En este ejemplo, el nivel de negro de carbono en el compuesto C se ajustó para compensar el aditivo promotor.

10 *Receta de los Compuestos - Efecto con Caucho de Emulsión Estireno-Butadieno*

	Ingredientes de Primera Etapa	Partes por cien de caucho (phr)		
		A	B	C
15	ESBR 1712	82,4	82,4	82,4
	ESBR 1500	20,0	20,0	20,0
20	BR 1203	20,0	20,0	20,0
	Negro de Carbono, N234	85,0	85,0	–
	CB, N234 (Ej.1, 3% pre-recubierto)	–	–	87,6
	Sundex 790	27,6	27,6	27,6
25	Disulfuro de dibutil-xantogeno	–	2,6	–
	TOTAL	235,0	237,6	237,6
	Mezcla de Primera Etapa			
30	Temperatura de Descarga, °C	150	170	170
	Tiempo de Mezcla a Temperatura, Min,	0	5	5
	Ingredientes de Segunda Etapa			
35	MB-1	235,0	237,6	237,6
	Óxido de Zinc	3,0	3,0	3,0
40	Ácido Esteárico	1,5	1,5	1,5
	Flexzone 7P	1,0	1,0	1,0
	Sunproof Mejorado	0,5	0,5	0,5
45	TOTAL	241,0	243,6	243,6
	Ingredientes de Tercera Etapa			
50	MB-2	241,0	243,6	243,6
	Delac NS	1,0	1,0	1,0
	Difenilguanidina	0,4	0,4	0,4
	Azufre 21-10	1,75	1,75	1,75
55	TOTAL	244,15	246,75	246,75

60

65

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos - Efecto con el Caucho de Emulsión Estireno-Butadieno

Propiedades de Curado-Reómetro 160 °C			
	A	B	C
M _H -M _L , dNm	23	23	23
t ₂ , min	5,5	3,3	3,4
t'50, min	7,7	5,7	5,9
t'90, min	11,8	10,8	10,9
Vulcanización Prematura Mooney @			
135 °C			
t ₃ , min	20	9	10
Propiedades Esfuerzo/Tensión			
(Curado 15' @ 160°C)			
Módulo, Mpa			
Elongación 100%	1,5	1,7	1,8
Elongación 300%	5,2	7,7	8,3
Tracción, Mpa	18,8	19,7	19,2
Elongación a la rotura	690	580	560
Dureza Shore A	67	64	65
Propiedades Dinámicas—RPA 2000			
Tan δ, 60°C, 10 Hz δ	A	B	C
Tensión, %			
0,7	0,213	0,192	0,197
1	0,244	0,215	0,225
2	0,329	0,272	0,298
5	0,373	0,310	0,334
7	0,380	0,307	0,327
14	0,355	0,289	0,306
G', Kpa, 60 °C, 10 Hz			
Tensión, %			
0,7	6296	4544	5279
1	5382	4057	4709
2	3646	2980	3258
5	2143	1904	2045
7	1800	1678	1791
14	1328	1310	1373
G' Retenido	21,9	28,8	26,0
Propiedades Dinámicas—Rheometrics			
Tan δ, 1% tensión, 10Hz	A	B	C
Temperatura, °C			
-20	0,340	0,368	0,352
0	0,315	0,290	0,308
60	0,296	0,238	0,278

ES 2 265 366 T3

Ejemplo 8

Efecto de diversos disulfuros de xantogeno

- 5 Este ejemplo demuestra el uso de varios disulfuros de xantogeno sustituidos en la mejora de las propiedades de un compuesto de caucho SSBR/BR. Los diferentes agentes promotores se añadieron a niveles equimolares.

Receta de los Compuestos - Efecto de Diversos Disulfuros de Xantogeno

10

Ingredientes de Primera Etapa	Partes por cien de caucho (phr)							
	A	B	C	D	E	F	G	H
Solflex 1216	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
Budene 1207	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
Negro de Carbono, N234	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Sundex 8125	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0	32,0
Disulfuro de dibutil-xantogeno	-	3,00	-	-	-	-	-	-
Disulfuro de dihexil-xantogeno	-	-	3,57	-	-	-	-	-
Disulfuro de di-2-butil-xantogeno	-	-	-	3,00	-	-	-	-
Disulfuro de dicitclohexil xantogeno	-	-	-	-	3,51	-	-	-
Disulfuro de dipentil-xantogeno	-	-	-	-	-	3,27	-	-
Disulfuro de di-2-etilhexil-xantogeno	-	-	-	-	-	-	4,14	-
Disulfuro de dibencil-xantogeno	-	-	-	-	-	-	-	3,12
TOTAL	204,0	207,0	207,57	207,0	207,51	207,27	208,14	207,12
Mezcla de Primera Etapa								
Temperatura de Descarga, °C	170	170	170	170	170	170	170	170
Tiempo de Mezcla a Temperatura, Min.	0	3	3	3	3	3	3	3
Ingredientes de Segunda Etapa								
MB-1	204,0	207,0	207,57	207,00	207,51	207,27	208,14	207,12
Óxido de Zinc	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido Esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Flexzone 7P	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Bowax 615	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TOTAL	211,0	214,0	214,57	214,0	214,51	214,27	215,14	214,12
Ingredientes de Tercera Etapa								
MB-2	211,00	214,00	214,57	214,00	214,51	214,27	215,14	214,12
Delac NS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre 21-10	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TOTAL	214,5	217,5	218,07	217,5	218,01	217,77	218,64	217,62

60

65

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos - Efecto de diversos disulfuros de xantogeno

Propiedades de Curado – Reómetro 160 °C								
	A	B	C	D	E	F	G	H
M _H -M _L , dNm	33	31	30	30	30	31	31	28
t _{g2} , min	5,9	4,3	5,0	4,2	4,7	5,3	5,4	4,5
t'50, min	8,9	8,2	8,8	7,0	7,5	8,7	8,8	7,3
t'90, min	12,3	12,3	13,2	10,2	10,5	12,5	12,2	10,4
Vulcanización Prematura Mooney @ 135 °C								
t ₃	22	13	17	14	17	18	19	15
Propiedades Esfuerzo/Tensión								
Tiempo de Curado, Minutos @ 160 °C	20	20	20	15	15	20	20	15
Módulo, Mpa								
Elongación 100%	2,2	2,3	2,1	2,4	2,1	2,1	2,3	1,8
Elongación 300%	10,8	13,2	11,1	13,9	11,9	11,3	11,7	9,9
Tracción, Mpa	19,9	19,3	18,7	18,7	18,5	19,9	18,8	19,3
Elongación a la rotura	470	410	470	360	410	470	420	490
Dureza Shore A	66	63	63	65	65	66	65	64
Propiedades Dinámicas–RPA 2000								
Tan δ, 60°C, 10 Hz	A	B	C	D	E	F	G	H
Tensión, %								
0,7	0,146	0,128	0,137	0,136	0,116	0,124	0,111	0,143
1	0,187	0,144	0,169	0,152	0,143	0,148	0,130	0,168
2	0,246	0,188	0,215	0,185	0,190	0,188	0,167	0,219
5	0,274	0,220	0,241	0,210	0,220	0,221	0,194	0,247
7	0,274	0,214	0,236	0,209	0,219	0,219	0,191	0,253
14	0,254	0,197	0,220	0,197	0,208	0,209	0,179	0,242
G', kPa, 60 °C, 10 Hz								
Tensión, %								
9,7	6641	4001	4368	3596	4208	3688	3382	4338
1	5846	3712	3960	3287	3852	3357	3066	3944
2	4251	2964	3025	2699	3015	2734	2544	3055
5	2699	2132	2124	2029	2225	1997	1919	2148
7	2347	1926	1900	1855	1995	1823	1751	1890
14	1789	1616	1554	1543	1615	1484	1483	1487
% G' Retenido	26,9	40,3	35,6	42,9	38,4	40,2	43,8	34,3
Propiedades Dinámicas – Rheometrics								
Tan δ, 1% tensión, 10 Hz	A	B	C	D	E	F	G	H
Temperatura, °C								
-20	0,355	0,448	0,403	0,421	0,440	0,428	0,409	0,436
0	0,261	0,270	0,271	0,258	0,266	0,284	0,269	0,269
60	0,229	0,171	0,203	0,162	0,170	0,200	0,198	0,182

ES 2 265 366 T3

Ejemplo 9

Efecto del disulfuro de dibutil-xantogeno sobre mezclas de solución SBR/BR/NR y negro de carbono N-234

- 5 Este ejemplo demuestra la ventaja de la utilización de un disulfuro de xantogeno (CPB) para mejorar las propiedades de mezclas de SBR/BR y NR con negro de carbono N234 como carga. En este caso, la mezcla de control de cada par es una mezcla estándar de factoría de tipo etapa 2.

Receta de los Compuestos – Efecto del disulfuro de xantogeno sobre mezclas de SBR/BR/NR/N234										
Ingredientes de Primera Etapa	Partes por cien de caucho (phr)									
	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
Solflex 1216	75,0	75,0	45,0	45,0	–	–	–	–	–	–
Budene 1207	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
SMR-L	–	–	30,0	30,0	–	–	30,0	30,0	–	–
Duradene 715	–	–	–	–	75,0	75,0	45,0	45,0	–	–
Duradene 706	–	–	–	–	–	–	–	–	75,0	75,0
Negro de Carbono, N234	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0
Sundex 8125	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5
Óxido de Zinc	2,5	–	2,5	–	2,5	–	2,5	–	2,5	–
Ácido Esteárico	1,0	–	1,0	–	1,0	–	1,0	–	1,0	–
FlexzoneTP	2,0	–	2,0	–	2,0	–	2,0	–	2,0	–
Bowax 615	1,5	–	1,5	–	1,5	–	1,5	–	1,5	–
Disulfuro de dibutil-xantogeno	–	3,0	–	3,0	–	3,0	–	3,0	–	3,0
TOTAL	211,5	207,5	211,5	207,5	211,5	207,5	211,5	207,5	211,5	207,5
Mezcla de Primera Etapa										
Temp. de Descarga,, °C	150	170	150	170	150	170	150	170	150	170
Tiempo de Mezcla a Temp., Min.	0	3	0	3	0	3	0	3	0	3
Ingredientes de Segunda Etapa										
MB-1		207,5		207,5		207,5		207,5		207,5
Óxido de Zinc		2,5		2,5		2,5		2,5		2,5
Ácido Esteárico		1,0		1,0		1,0		1,0		1,0
Flexzone 7P		2,0		2,0		2,0		2,0		2,0
Bowax 615		1,5		1,5		1,5		1,5		1,5
TOTAL		214,5		214,5		214,5		214,5		214,5
Ingredientes de Tercera Etapa										
MB-2	211,5	214,5	211,5	214,5	211,5	214,5	211,5	214,5	211,5	214,5
Delac NS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre 21-10	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
TOTAL	215,0	218,0	215,0	218,0	215,0	218,0	215,0	218,0	215,0	218,0

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos - Efecto del disulfuro de xantogeno sobre mezclas de SSBR/BR/NR/N234

	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K	
5											
	Caucho Combinado, %, 1 ^a Etapa	42,8	75,9	52,3	70,6	42,2	69,1	52,4	71,6	38,6	58,4
	Propiedades de Curado – Reómetro 160 °C										
10		A	B	r c	D	E	F	G	H	J	K
	M _H -M _L , dNm	32,1	29,4	30,0	28,0	27,2	26,7	29,1	28,5	29,0	26,4
	T,2, min	5,5	4,8	3,8	4,3	5,3	5,3	3,8	4,3	5,3	5,0
15	T'50, min	8,5	7,8	5,3	6,0	7,0	7,3	5,0	5,8	6,8	6,5
	T'90, min	11,5	10,5	6,8	7,3	8,8	8,8	6,0	6,8	8,0	7,5
	Propiedades Esfuerzo/Tensión – Curado 15" @ 160°C										
20	Módulo, Mpa										
	Elongación 5%	0,35	0,28	0,29	0,25	0,33	0,30	0,30	0,25	0,30	0,27
	Elongación 100%	2,62	2,96	2,07	2,48	2,20	2,76	2,07	2,48	2,07	2,34
	Elongación 300%	12,82	18,19	9,58	13,37	10,13	14,88	9,92	12,95	9,78	12,82
25	M ₃₀₀ /M ₅	36,6	65,0	33,0	53,5	30,7	49,6	33,1	51,8	32,6	47,5
	Tracción, Mpa	18,81	20,1P	19,71	18,40	19,77	19,09	20,67	19,84	18,88	20,60
	Elongación a la rotura	420	320	530	380	520	360	550	420	500	430
30	Dureza Shore A	65	63	66	62	66	62	66	62	65	61
	Propiedades Dinámicas – Seiko										
35	Tan δ, 11,7 Hz	A	B	C	D	E	F	G	H	J	K
	Temperatura, °C										
	-20	0,553	0,805	0,545	0,674	0,672	0,802	0,636	0,680	0,461	0,548
	0	0,371	0,439	0,436	0,440	0,475	0,482	0,481	0,461	0,416	0,447
	20	0,333	0,323	0,395	0,346	0,419	0,375	0,426	0,379	0,388	0,373
40	70	0,273	0,206	0,302	0,243	0,341	0,253	0,347	0,262	0,331	0,268
	100	0,244	0,163	0,263	0,196	0,299	0,213	0,312	0,224	0,299	0,228

Las Figuras 1 y 2 presentan evidencia de interacción incrementada carga-polímero como se observa por un aumento en el factor de refuerzo (módulo 300%/módulo 5%) así como un aumento sustancial en el caucho combinado de cada adición de xantogeno.

Ejemplo 10

Efecto del disulfuro de dibutil-xantogeno sobre mezclas de solución SBR/BR/NR y negro de carbono N339 y carga reducida de negro de carbono

Este ejemplo demuestra que puede utilizarse disulfuro de xantogeno para mejorar las propiedades de las mezclas de SSBR/BR y NR, y que el mismo es eficaz también con un negro de carbono de menor superficie específica (que N234) y a una carga menor (que 72 phr).

ES 2 265 366 T3

Receta de los Compuestos - Efecto del disulfuro de xantogeno sobre mezclas de SSB/BR/NR/N339

	Ingredientes de Primera Etapa	Partes por cien de caucho (phr)					
		A	B	C	D	E	F
5	Solflex 1216	75,0	75,0	–	–	–	–
10	Budene 1207	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
	SMR–L	–	–	30,0	30,0	30,0	30,0
	Duradene 715	–	–	45,0	45,0	45,0	45,0
15	Negro de Carbono, N339	72,0	72,0	72,0	72,0	50,0	50,0
	Sundex 8125	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5
	Óxido de Zinc	2,5	–	2,5	–	2,5	–
	Ácido Esteárico	1,0	–	1,0	–	1,0	–
20	Flexzone 7P	2,0	–	2,0	–	2,0	–
	Bowax 615	1,5	–	1,5	–	1,5	–
	Disulfuro de dibutil–xantogeno	–	3,0	–	3,0	–	3,0
25	TOTAL	211,5	207,5	211,5	207,5	211,5	207,5
Mezcla de Primera Etapa							
30	Temperatura de Descarga, °C	150	170	150	170	150	170
	Tiempo de Mezcla a Temperatura, Min,	0	3	0	3	0	3
Ingredientes de Segunda Etapa							
35	MB–1		207,5		207,5		207,5
	Óxido de Zinc		2,5		2,5		2J
40	Ácido Esteárico		1,0		1,0		1,0
	Flexzone 7P		2,0		2,0		2,0
	Bowax 615		1,5		1,5		1,5
45	TOTAL		214,5		214,5		214,5
Ingredientes de Tercera Etapa							
50	MB–2	211,5	214,5	211,5	214,5	211,5	214,5
	Delac NS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
	Azufre 21–10	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
55	TOTAL	215,0	218,0	215,0	218,0	215,0	218,0

55

60

65

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos - Efecto del disulfuro de xantogeno sobre mezclas de SSB/BR/NR/N339

	A	B	C	D	E	F
5						
	39,9	73,7	46,4	62,2	36,3	57,8
Propiedades de Curado – Reómetro 160 °C						
	A	B	C	D	E	F
10						
	27,5	25,7	29,0	25,5	25,7	24,4
	5,3	5,0	4,5	5,8	6,0	6,0
	7,8	8,0	6,0	7,5	7,5	7,8
15						
	10,0	10,0	7,8	8,8	8,8	9,0
Propiedades Esfuerzo/Tensión – Curado 15' @ 160°C						
20						
	0,30	0,19	0,24	0,21	0,14	0,12
	2,55	2,96	2,00	2,34	1,25	1,31
25						
	12,82	18,05	10,47	14,33	6,34	8,41
	42,7	95,0	43,6	68,2	45,3	70,1
	19,15	20,12	20,46	19,43	21,08	18,12
	420	330	510	380	650	490
30						
	66	62	62	57	51	46
Propiedades Dinámicas – Seiko						
35						
	0,719	1,029	0,678	0,772	0,611	0,785
40						
	0,448	0,494	0,480	0,461	0,358	0,347
	0,375	0,323	0,409	0,346	0,276	0,223
	0,264	0,174	0,317	0,211	0,184	0,107
45						
	0,224	0,133	0,281	0,167	0,158	0,080

Como se ha observado con N234, con negro de carbono N339 como la carga, el disulfuro de xantogeno demostró también evidencia de interacción incrementada polímero-carga como se observó por los niveles incrementados de caucho combinado y mayores factores de refuerzo asociados con cada adición de xantogeno.

Ejemplo 11

Uso de remezcladores para alcanzar el uso eficaz del disulfuro de xantogeno

Este ejemplo demuestra que el uso de remezcladores en lugar de un paso de mezcla interna extendido puede producir una mejora equivalente de la eficiencia con los disulfuros de xantogeno. Todos los ingredientes se añadieron en la primera etapa excepto los agentes de curado, de tal modo que el efecto de los remezcladores podía aislarse y compararse con la etapa de mezcladura extendida.

ES 2 265 366 T3

Receta de los Compuestos - Uso de remezcladores para alcanzar el uso eficaz de disulfuro de xantogeno

	Ingredientes de Primera Etapa		Partes por cien de caucho (phr)				
	A	B	C	D	E		
5	SOLFLEX 1216	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0	
	BUDENE 1207	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0	
10	N339	72,0	72,0	72,0	72,0	72,0	
	Disulfuro de dibutil-xantogeno		3,0	3,0	3,0	3,0	
	SUNDEX8125	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5	
	ÓXIDO DE ZINC	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	
15	ÁCIDO ESTEÁRICO	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	
	SANTOFLEX 13	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
	BOWAX 615	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
20	TOTAL	211,5	214,5	214,5	214,5	214,5	
Mezcla de Primera Etapa							
	Temperatura de Descarga, °C	170	170	170	170	170	
25	Tiempo de Mezcla a Temperatura, Min.	0	3	0	0	0	
	Número de Remezcladores, Caída a 170°C	0	0	1	2	3	
Ingredientes de la Etapa Final							
	TBBS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	
	Azufre 21-10	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	
35	TOTAL	215,0	218,0	218,0	218,0	218,0	

Propiedades de los Compuestos - Uso de remezcladores para conseguir el uso eficaz del disulfuro de xantogeno

	A	B	C	D	E	
40	Caucho Combinado, %, 1ª Etapa	44,9	73,7	60,5	61,6	53,5
	Caucho Combinado, %, 1 ^{er} REMEZCLADOR	—	—	69,6	63,4	66,0
45	Caucho Combinado, %, 2 ^o REMEZCLADOR	—	—	—	73,1	73,2
	Caucho Combinado, %, 3 ^{er} REMEZCLADOR	—	—	—	—	73,9
Propiedades de Curado – Reómetro 160°C						
	M _H -M _L , dNm	28,2	24,6	25,5	25,8	26,6
	t ₂ , min	4,8	4,5	4,3	5,0	4,8
55	t'50, min	7,0	7,0	7,0	7,3	7,3
	t'90, min	9,3	9,0	9,3	9,3	9,3
	Vulcanización Prematura Mooney @ 135 °C					
60	t _s	11,6	8,0	6,1	8,5	9,6
Propiedades Esfuerzo/Tensión – 15' @ 160°C						
	Módulo, Mpa					
65	Elongación 5%	0,41	0,32	0,33	0,30	0,29
	Elongación 100%	2,55	3,24	3,03	3,10	3,24

ES 2 265 366 T3

	Elongación 300%	11,71	17,09	15,85	16,60	16,74
5	M ₃₀₀ /M ₅	28,6	53,4	48,0	55,3	57,7
	Tracción, Mpa	19,50	19,84	20,39	20,39	20,39
	% Elongación a la rotura	460	340	370	360	350
10	Dureza Shore A	70	65	66	66	65
	Desgarro en C de la Matriz, Kn / m	38,15	32,55	35,53	35,00	33,78
	Rebote Zwick, %					
15	Temperatura, °C					
	0	18,6	17,8	18,6	18,3	18-6
	21	33,3	36,4	35,8	36,4	36,6
20	70	49,5	56,8	55,8	56,6	56,8
	100	57,0	64,2	63,3	64,2	64,2
25	Propiedades Dinámicas – SEIKO					
	Tan δ, 11,8 Hz	A	B	C	D	E
	Temperatura, °C					
	-20	0,651	0,826	0,725	0,813	0,793
30	0	0,485	0,479	0,462	0,505	0,500
	21	0,411	0,372	0,379	0,395	0,383
	70	0,301	0,259	0,273	0,261	0,259
35	100	0,259	0,210	0,228	0,216	0,215
	Delta Tan δ, (0°C –70°C)	0,184	0,220	0,189	0,244	0,241
	MTS – Botón de Flexómetro BFG, 10% Compresión, 70°C, 12 Hz					
40	E', MPa,	A	B	C	D	E
	% Amplitud de Tensión Doble					
	1	21,72	17,93	18,49	18,00	18,82
	2	18,69	15,89	16,58	16,01	16,76
45	4	15,65	13,77	14,19	13,86	14,52
	7	13,57	12,24	12,56	12,35	12,87
	10	12,45	11,43	11,68	11,49	11,99
50	15	11,29	10,50	10,77	10,62	11,05
	20	10,58	9,90	10,14	10,01	10,45
	30	9,60	9,14	9,35	9,23	9,64
55	% E' Retenido	44,2	51,0	50,6	51,3	51,2

Ejemplo 12

60 *Uso de disulfuros de xantogeno en bandas de rodadura de camión*

Este ejemplo demuestra el uso de disulfuros de dibutil-xantogeno en la mejora de las propiedades de histéresis a alta temperatura de compuestos de caucho NR y NR/BR típicas de recetas de bandas de rodadura de camión convencionales.

65

ES 2 265 366 T3

Receta de los Compuestos - Uso de disulfuros de xantogeno en bandas de rodadura de camión

	Partes por cien de caucho (phr)					
Ingredientes de Primera Etapa	A	B	C	D	E	P
SIR 20	80,0	80,0	80,0	100,0	100,0	100,0
BR 1203	20,0	20,0	20,0	-	-	-
N234	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0	50,0
CPB	-	3,0	3,0	-	3,0	3,0
ACEITE AROMÁTICO	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
ÓXIDO DE ZINC	4,0	4,0	-	4,0	4,0	-
ÁCIDO ESTEÁRICO	2,0	2,0	-	2,0	2,0	-
RESINA ENVEJECIDA D	2,0	2,0	-	2,0	2,0	-
SANTOFLEX 13	2,0	2,0	-	2,0	2,0	-
BOWAX 615	1,0	1,0	-	1,0	1,0	-
TOTAL	165,0	168,0	157,0	165,0	168,0	157,0
Mezcla de Primera Etapa						
Temperatura de Descarga, °C	340	340	340	340	340	340
Tiempo de Mezcla a Temperatura, Min.	0	3	0	0	3	0
Ingredientes de Segunda Etapa						
MB-1			157,0			157,0
ÓXIDO DE ZINC			4,0			4,0
ÁCIDO ESTEÁRICO			2,0			2,0
RESINA ENVEJECIDA D			2,0			2,0
SANTOFLEX 13			2,0			2,0
BOWAX 615			1,0			1,0
TOTAL			168,0			168,0
Mezcla de Segunda Etapa						
Temperatura de Descarga, °C	—	—	340	—	—	340
Tiempo de Mezcla a Temperatura, Min.	—	—	3	—	—	3
Ingredientes de Tercera Etapa						
MB-2	165,0	168,0	168,0	165,0	168,0	168,0
Delac NS	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Azufre 21-10	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
TOTAL	168,0	171,0	171,0	168,0	171,0	171,0

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos - Uso de disulfuros de xantogeno en bandas de rodadura de camión

	A	B	C	D	E	F	
5	Caucho Combinado, %, 1ª Etapa	47,1	70,0	44,7	55,9	74,7	50,7
Propiedades de Curado – Reómetro 160 °C							
	M _H -M _L , dNm	39	38	38	38	37	38
10	T ₂ , min	2,8	2,0	2,0	2,5	1,8	1,5
	T'50, min	4,3	3,3	3,3	4,0	2,8	2,8
	T'90, min	5,3	4,0	4,0	5,0	3,8	3,5
Propiedades Esfuerzo/Tensión –15' @ 160°C							
15	Módulo, MPa						
	Elongación 5%	0,32	0,31	0,34	0,35	0,30	0,28
	Elongación 100%	2,89	3,03	3,17	3,24	3,03	3,10
20	Elongación 300%	15,23	17,43	18,53	16,81	17,91	18,67
	M ₃₀₀ /M ₅	47,59	56,23	54,51	48,03	59,70	66,68
	Tracción, MPa	27,42	20,74	21,43	30,59	25,15	26,46
25	% Elongación a la rotura	490	340	330	520	400	400
	Dureza Shore A	66	62	60	67	62	62
Rebote Zwick, %							
	Temperatura, °C						
30	0	35,8	39,5	39,6	29,8	30,3	32,9
	21	52,6	58,7	58,7	49,4	53,4	56,6
	70	65,4	70,9	71,2	64,7	-69,7	72,1
	100	70,6	75,9	76,4	70,2	73,7	77,3
35	Propiedades Dinámicas – SEIKO						
	Tan δ, 11,8 Hz	A	B	C	D	E	F
	Temperatura, °C						
40	-20	0,403	0,392	0,413	0,435	0,538	0,467
	0	0,267	0,226	0,234	0,302	0,285	0,246
	21	0,211	0,161	0,171	0,250	0,200	0,167
45	70	0,163	0,096	0,104	0,195	0,116	0,087
	100	0,138	0,074	0,079	0,169	0,086	0,060
	Delta Tan δ, (0°C–70°C)	0,104	0,129	0,130	0,107	0,169	0,159
50	MTS – Botón del Flexómetro BFG, 10% Compresión, 70°C, 12 Hz						
	E', MPa,						
	% Amplitud de Tensión Doble						
55	1	12,2	10,6	10,3	12,5	10,2	9,5
	2	11,3	10,0	9,8	11,5	9,7	9,1
	4	10,2	9,4	9,2	10,4	9,0	8,5
	7	9,4	8,9	8,7	9,6	8,5	8,1
60	10	9,0	8,6	8,4	9,0	8,14	7,8
	15	8,5	8,2	8,0	8,5	7,8	7,5
	20	8,1	7,9	7,7	8,2	7,5	7,2
65	30	7,7	7,6	7,4	7,7	7,1	6,9
	E' Retenido	63,3	71,7	71,4	62,0	69,8	72,7

ES 2 265 366 T3

Ejemplo 13

Efecto del disulfuro de xantogeno sobre la eficiencia de los neumáticos

5 Este ejemplo demuestra el uso de disulfuro de dibutil-xantogeno para mejorar las propiedades de un compuesto de caucho SSBR/BR y mejorar al mismo tiempo el desgaste de la banda de rodadura, la Resistencia a la Rodadura y la tracción en húmedo cuando se utiliza como caucho de banda de rodadura para neumáticos. La mezcla se realizó en un Banbury BR de laboratorio. Para simular la mezcla en la producción simulada de bandas de rodadura aceptada para vehículos de pasajeros, el compuesto de control se mezcló utilizando un procedimiento convencional de dos pasos. Obsérvese que el nivel de negro de carbono en el compuesto "C" se ajustó para compensar el nivel de aditivos antes del recubrimiento.

Receta de los Compuestos - Efecto del disulfuro de xantogeno sobre la eficiencia de los neumáticos

	Ingredientes de Primera Etapa	Partes por cien de caucho (phr)				
		A	B	C	D	E
15	Solflex 1216	75,0	75,0	75,0	75,0	75,0
20	Budene 1207	25,0	25,0	25,0	25,0	25,0
	Negro de Carbono, N234	72,0	72,0	–	–	–
	N234 (Ejemplo 1)*			75,0	–	–
25	Negro de Carbono Exp. #1	–	–	–	72,0	–
	Negro de Carbono Exp. #2	–	–	–	–	72,0
	Sundex 8125	32,5	32,5	32,5	32,5	32,5
	Disulfuro de dibutil-xantogeno	–	3,0	–	3,0	3,0
30	Óxido de Zinc	2,5	–	–	–	–
	Ácido Esteárico	1,0	–	–	–	–
	Flexzone 7P	2,0	–	–	–	–
35	Bowax 615	1,5	–	–	–	–
	TOTAL	211,5	207,5	207,5	207,5	207,5
	Mezcla de Primera Etapa					
40	Temperatura de Descarga, °C	170	170	170	170	170
	Tiempo de Mezcla a Temperatura, Min.	0	5	5	5	5
	Ingredientes de Segunda Etapa					
45	MB-1	–	207,5	207,5	207,5	207,5
	Óxido de Zinc	–	2-50	2-50	2,50	2,50
50	Ácido Esteárico	–	1,00	1,00	1,00	1,00
	Flexzone 7P	–	2,00	2,00	2,00	2,00
	Bowax615	–	1,50	1,50	1,50	1,50
55	TOTAL	–	214,5	214,5	214,5	214,5
	Ingredientes de Tercera Etapa					
60	MB-2	211,5	214,5	214,5	214,5	214,5
	Delac NS	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
	Azufre 21-10	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
65	TOTAL	215,0	218,0	218,0	218,0	218,0

- Negro de carbono pre-recubierto modificado hasta 4% de mezcla para dar como resultado 3 phr efectivas de disulfuro de xantogeno.

ES 2 265 366 T3

Propiedades de los Compuestos – Efecto del disulfuro de xantogeno sobre la eficiencia de los neumáticos					
	A	B	C	D	E
Caucho Combinado, %, 1ª Etapa	42,8	75,9	78,5	66,6	68,5
Propiedades de Curado – Reómetro 160 °C					
M _H -M _L , dNm	32	29	30	28	27
t _s 2, min	5,5	4,8	4,5	4,8	5,0
t' 50, min	8,5	7,8	8,0	7,5	7,5
t' 90, min	11,5	10,5	10,8	10,8	10,8
Vulcanización Prematura Mooney @ 135 °C					
t _s	15,8	9,7	6,0	9,0	8,7
Propiedades Esfuerzo/Tensión –15' @ 160°C					
Módulo, Mpa					
Elongación 5%	0,35	0,28	0,24	0,23	0,24
Elongación 100%	2,63	2,98	3,18	2,35	2,08
Elongación 300%	12,87	18,27	19,38	14,19	13,29
M ₃₀₀ /M ₅	36,77	65,25	80,75	61,70	55,36
Tracción, Mpa	18,89	20,28	20,28	17,37	19,52
% Elongación a la rotura	420	320	310	350	390
Dureza Shore A	65	63	66	60	61
Desgarro en C de la Matriz, kN/m	38,5	33,0	31,7	31,7	33,0
Acumulación de Calor BFG, °C	25	18	16	15	16
Rebote Zwick, %					
Temperatura, °C					
0	21,2	19,7	19,5	19,6	19,6
21	35,4	42,8	43,7	45,2	43,5
70	52,2	63,1	62,8	64,5	62,8
100	59,5	70,0	69,7	70,5	69,0
Propiedades Dinámicas – SEIKO					
Tan δ, 11,8 Hz	A	B	C	D	E
Temperatura, °C					
-20	0,553	0,805	0,799	0,855	0,807
0	0,371	0,439	0,427	0,431	0,435
21	0,333	0,323	0,301	0,301	0,317
70	0,273	0,206	0,179	0,175	0,203
100	0,244	0,163	0,138	0,140	0,165
Delta Tan δ, (0°C -70°C)	0,098	0,233	0,248	0,256	0,232

ES 2 265 366 T3

MTS – Botón de Flexómetro BFG, 10% Compresión, 70°C, 12 Hz					
	E', MPa,				
5	% Amplitud de Tensión Doble				
	1	18,73	16,10	14,37	12,95
	2	16,33	14,56	13,17	12,11
10	4	13,99	12,94	11,89	11,15
	7	12,28	11,79	10,87	10,26
	10	11,34	11,06	10,28	9,77
	15	10,40	10,30	9,65	10,30
15	20	9,79	9,79	9,20	8,80
	30	9,00	9,12	8,66	8,28
	% E' Retenido	48,0	56,6	60,3	64,0
20					
	Índice de Abrasión DIN	100	116	108	106

25 *Ensayo de neumáticos*

Desgaste de la banda de rodadura

30 Se prepararon compuestos de caucho y se curaron utilizando un diseño de banda de rodadura patentado de Continental Carbon Company. El desgaste de la banda de rodadura se midió en carreteras interestatales y caminos de montaña en Texas central, EE.UU. utilizando neumáticos recauchutados Bandag de cubierta fría P195/75R14 multi-sección preparados a partir de cubiertas radiales encintadas de acero nuevas. Un diseño de banda de rodadura profunda de 0,635 cm permitió que la profundidad se midiese en 20 puntos por sección localizados con precisión para determinar el perfil de desgaste durante el ensayo en carretera. El índice relativo de desgaste de la banda de rodadura a controlar se reseña a continuación, medido después de 16.000 km a una severidad objetivo de 12.700 km/mm (o 200 millas/milésima de pulgada).

Resistencia a la Rodadura

40 Se prepararon neumáticos análogamente a como se ha descrito arriba, en los cuales cada sección es del mismo compuesto de caucho. La resistencia a la rodadura de estos neumáticos se determinó por el protocolo reseñado en la SAE Recommended Practice SAE J1269 MAR87. Este ensayo de características para dos cargas (1960 y 700 lbs o 5607 y 3115 N) y para dos presiones de inflado (30 y 45 psi o 207 y 310 kPa). Los índices que se muestran corresponden al valor medio de estas cuatro condiciones.

Tracción en Húmedo

50 Se prepararon neumáticos como los descritos anteriormente utilizados en el ensayo de resistencia a la rodadura. El protocolo de ensayo está basado en ASTM F408-86, un método de ensayo estándar para neumáticos equipados para tracción en húmedo en arranque recto hacia adelante utilizando un trailer con remolque. Las condiciones de ensayo estándar miden la resistencia pico y la resistencia al deslizamiento a dos velocidades; 32,2 y 96,6 km/h (20 y 60 mph). Para este ensayo se añadió otra velocidad de 64,4 km/h (40 mph). Los índices eran el valor medio de las seis condiciones.

ES 2 265 366 T3

Resultados del Ensayo Indexados al Control (valor mejor cuanto más alto)

Muestra, ID	A	B	C	D	E
	N234 CNTL	N234 + CPB	N234- Recubierto	CB EXP#1 + CPB	CB EXP#2 + CPB
Índice de Desgaste de la Banda de Rodadura	100	114	112	112	118
Índice de Resistencia a la Rodadura	100	109	112	115	109
Índice de Tracción en Húmedo	100	104	106	97	103

Ejemplo 14

Este ejemplo ilustra las propiedades mejoradas de procesamiento cuando el caucho se mezcla con negro de carbono y XDS en oposición a las obtenidas cuando se mezcla XDS con el caucho solo y se añade posteriormente el negro de carbono.

En los datos que siguen, la Columna A es un control sin adición alguna de xantogeno. La Columna B es el ejemplo comparativo en el cual se añade xantogeno al caucho solo y se mezcla a temperatura elevada, y el carbono se añade en un paso de mezclado subsiguiente. La Columna C es el ejemplo mixto de acuerdo con el procedimiento de los autores de la invención, en el cual caucho, xantogeno y negro de carbono se mezclan en el mismo paso. En estas tablas, CPB hace referencia a disulfuro de dibutil xantogeno.

La primera Tabla que sigue muestra las recetas y los procedimientos de mezcla. La segunda tabla muestra las propiedades de procesamiento y las propiedades después del curado.

La serie de números inferior, tan δ , es una medida de la histéresis. Es más favorable un valor más bajo. Los datos muestran que el compuesto C es mejor de B, especialmente para tensiones de 5-14%.

En el centro de la página, la Vulcanización Prematura Mooney MC @ 135°C, muestra el Tiempo de Vulcanización Prematura Mooney en minutos. El tiempo de vulcanización prematura Mooney es una medida de la seguridad de procesamiento del compuesto sin curar, es decir el tiempo durante el cual puede ser trabajado el mismo a una temperatura dada antes de curarse hasta el punto de ser improcesable. Es más favorable un número mayor. Los datos muestran que en cualquier caso la adición de xantogeno reduce la seguridad de vulcanización prematura, pero existe una ventaja clara para el compuesto C que tiene un tiempo de vulcanización prematura 35% más largo.

Inmediatamente encima hay una línea marcada Viscosidad Mooney - ML 1' + 4' @ 100°C. Ésta hace referencia a la viscosidad del compuesto de caucho sin curar y es una medida de la dificultad con que se mezclará, extruirá o conformará el mismo antes del curado. Cuanto mayor es el número, tanto más difícil es el procesamiento, por lo que en este caso es favorable un valor bajo.

Los datos muestran que en el caso del compuesto de la columna C, mezclado de acuerdo con el procedimiento de los autores de la presente invención, la Viscosidad Mooney se mantiene prácticamente inalterada en comparación con el Control A, mientras que en el caso de la Columna B, con el xantogeno añadido al caucho primeramente, existe un aumento espectacular, que hace este material mucho más difícil de procesar.

	MB-1
SOLFLEX 1216	75,00
BUDENE 1207	25,00
CPB	3,00
<hr/>	
Total	103,00

Mezcladura: MB-1. Se lleva la temperatura hasta 170°C (340°F), se mantiene 3 minutos y se descarga

ES 2 265 366 T3

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	MB-1	0.00	103.0	0.00
	SOLFLEX 1216	75.00	0.00	75.00
5	BUDENE 1207	25.00	0.00	25.00
	N234	72.00	72.00	72.00
	SUNDEX 8125	32.50	32.50	32.50
	CPB	0.00	0.00	3.00
<hr/>				
10	Total	204.50	207.50	207.50

Mezcladura: MB-A-B. Se lleva la temperatura hasta 160°C

15 (320°F) y se descarga

MB-C Se lleva la temperatura hasta 170°C

20 (340°F), se mantiene 3 minutos y se descarga

		<u>A</u>	<u>B</u>	<u>C</u>
	MB-A	240.50	0.00	0.00
25	MB-B	0.00	207.50	0.00
	MB-C	0.00	0.00	207.50
	Óxido de zinc	2.50	2.50	2.50
	Ácido esteárico	1.00	1.00	1.00
30	FLEXZONE 7P	2.00	2.00	2.00
	BOWAX 615	1.50	1.50	1.50
<hr/>				
	Total	211.50	214.50	214.50

<hr/>				
35	MB	211.50	214.50	214.50
	DELAC NS	1.50	1.50	1.50
40	Azufre 21-10	2.00	2.00	2.00
<hr/>				
	Total	215.00	218.00	218.00

45	MB-1(CPB)	0.00	103.00	0.00
	SOLFLEX 1216	75.00	0.00	75.00
	BUDENE 1207	25.00	0.00	25.00
50	CPB	0.00	0.00	3.00

Reómetro MDR 2000 @ 160C

	ML	7.70	9.81	8.55
55	MH	34.83	36.19	35.00
	Ts2	5.74	4.30	4.52
	t50	8.35	7.23	7.95
	t90	11.06	10.67	11.10

60	Viscosidad Mooney - ML 1' + 4' @ 100°C	77	99	76
----	--	----	----	----

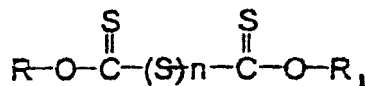
65	Vulcanización Prematura Mooney MS @ 135°C			
	t3	21'	11'	15'

ES 2 265 366 T3

Esfuerzo/Tensión, %			
Tiempos de curado @ 160°C			
	15'	15'	15'
5			
	Mod. 100% Mpa	2,2	2,8
	Mod. 300% Mpa	11,3	15,7
	Tracción, Mpa	18,7	17,7
10	% Elongación	450	340
	Dureza Shore A	60	60
15	RPA 2000 @ 60°C, 10 Hz		Tan Delta
	% Tensión, %		
	0,7	0,13	0,113
	1	0,153	0,143
	2	0,213	0,185
20	5	0,262	0,224
	7	0,261	0,226
	14	0,247	0,215
25			
30			
35			
40			
45			
50			
55			
60			
65			

REIVINDICACIONES

1. El proceso de producción de una mezcla madre de caucho sin vulcanizar útil para producir caucho vulcanizado, que comprende mezclar una composición constituida por caucho sin vulcanizar, negro de carbono, polisulfuro de xantogeno que tiene la estructura



10

en la cual R y R₁ son independientemente grupos alquilo y n es un número entero de 2 a 8 o mayor, opcionalmente un aceite de proceso, y opcionalmente una o más cargas adicionales, a una temperatura elevada de al menos 149°C, en una paso no productiva.

15

2. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la mezcladura se lleva a cabo a una temperatura de al menos 160°C durante al menos tres minutos.

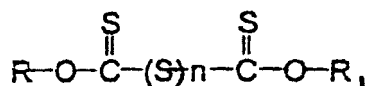
20

3. El proceso de la reivindicación 1, en el cual la mezcladura se lleva a cabo por medio de remezcladores múltiples.

4. El proceso de la reivindicación 1, en el cual al menos parte del polisulfuro de xantogeno se aplica como recubrimiento sobre al menos parte del negro de carbono.

25

5. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el polisulfuro de xantogeno comprende disulfuro de xantogeno que tiene la estructura:



30

en la cual R y R₁ son independientemente grupos alquilo.

35

6. El proceso de la reivindicación 5, en el cual los grupos alquilo R y R₁ son butilo normal.

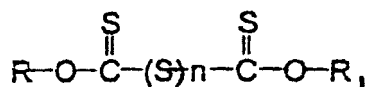
7. El proceso de la reivindicación 1, en el cual el polisulfuro de xantogeno está presente en una concentración de 1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de negro de carbono.

40

8. El proceso de la reivindicación 1, en el cual dicha composición comprende sílice.

9. El proceso de producción de caucho vulcanizado que comprende (1) mezclar una composición constituida por caucho sin vulcanizar, negro de carbono, polisulfuro de xantogeno que tiene la estructura

45



50

en la cual R y R₁ son independientemente grupos alquilo y n es un número entero de 2 a 8 o mayor, opcionalmente un aceite de proceso y, opcionalmente una o más cargas adicionales a una temperatura elevada de al menos 149°C, en una paso de mezcladura no productiva, y a continuación (2) añadir los ingredientes de curado restantes en pasos de mezcladura subsiguientes y vulcanizar el caucho.

55

10. El proceso de la reivindicación 9, en el cual el paso (1) se lleva a cabo a una temperatura de al menos 160°C durante al menos tres minutos.

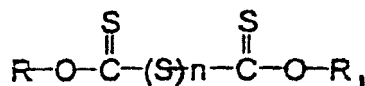
11. El proceso de la reivindicación 9, en el cual al menos parte del polisulfuro de xantogeno se aplica como recubrimiento sobre al menos parte del negro de carbono.

60

12. El proceso de la reivindicación 9, en el cual la una o más cargas adicionales es sílice.

13. Una composición constituida por negro de carbono y polisulfuro de xantogeno que tiene la estructura

65

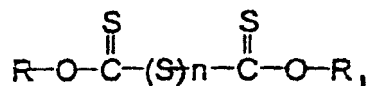


ES 2 265 366 T3

en la cual R y R₁ son independientemente grupos alquilo y n es un número entero de 2 a 8 o mayor.

14. La composición de la reivindicación 13, en la cual el polisulfuro de xantogeno está presente en una concentración de 1 a 100 partes en peso por 100 partes en peso de negro de carbono.

15. La composición de la reivindicación 14, en la cual el polisulfuro de xantogeno comprende disulfuro de xantogeno que tiene la estructura



en la cual R y R₁ son independientemente grupos alquilo.

16. La composición de la reivindicación 13, en la cual al menos parte del negro de carbono está recubierto con polisulfuro de xantogeno.

17. La composición de la reivindicación 16, en la cual el polisulfuro de xantogeno está presente en una concentración de 0,5 a 20 partes en peso periodo partes en peso de negro de carbono.

18. La composición de la reivindicación 13, en la cual el polisulfuro de xantogeno comprende di-n-butil-disulfuro de xantogeno.

19. La composición de la reivindicación 13, en la cual el polisulfuro de xantogeno comprende dicitclohexil-disulfuro de xantogeno.

20. La composición de la reivindicación 13, en la cual el polisulfuro de xantogeno comprende dibencil-disulfuro de xantogeno.

21. La composición de la reivindicación 13, en la cual el polisulfuro de xantogeno comprende disulfuro de xantogeno.

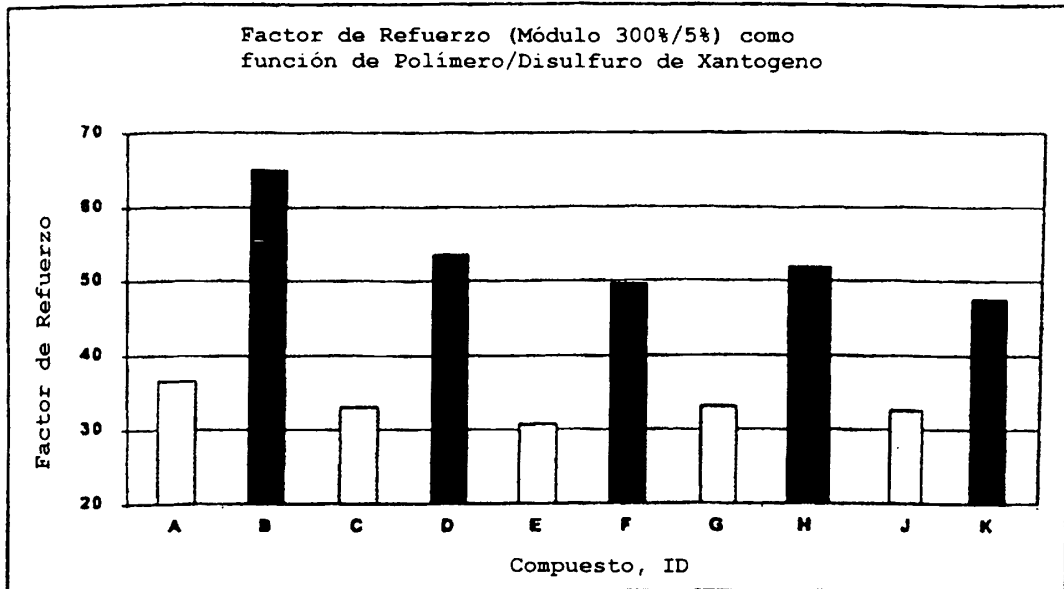


FIGURA 1

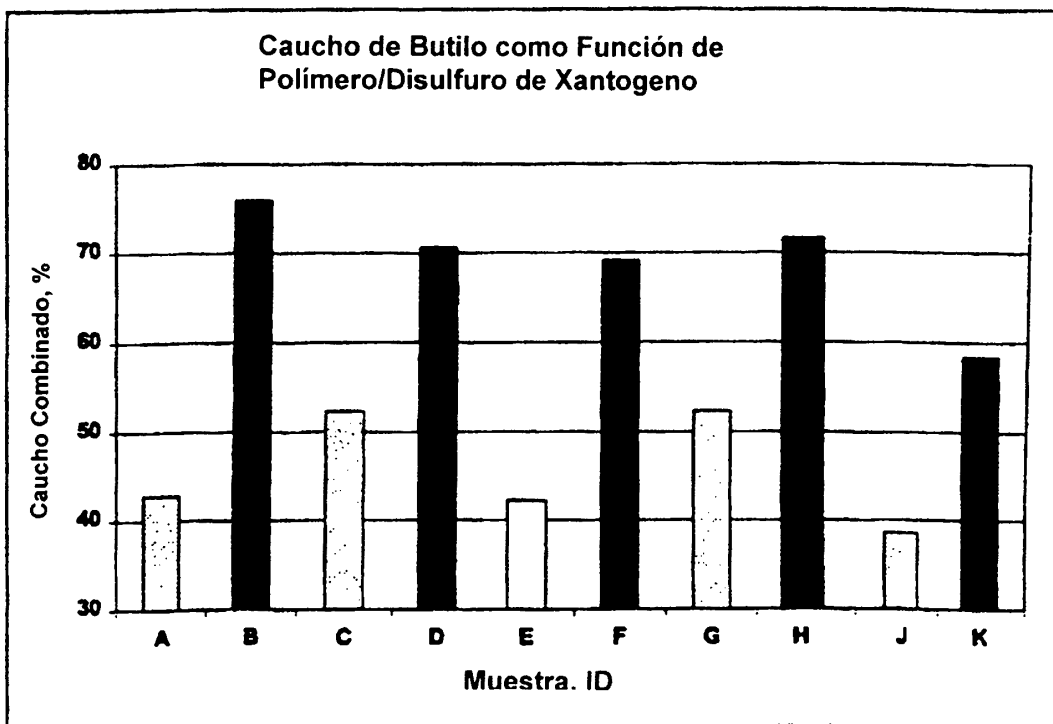


FIGURA 2

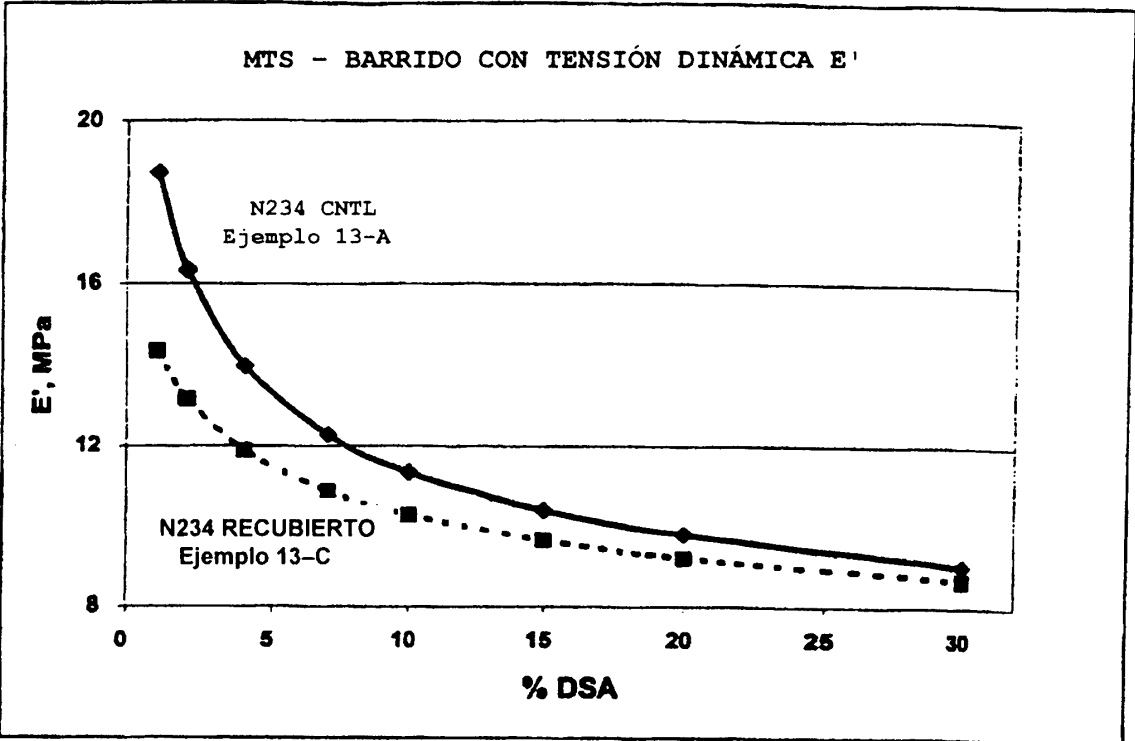


FIGURA 3

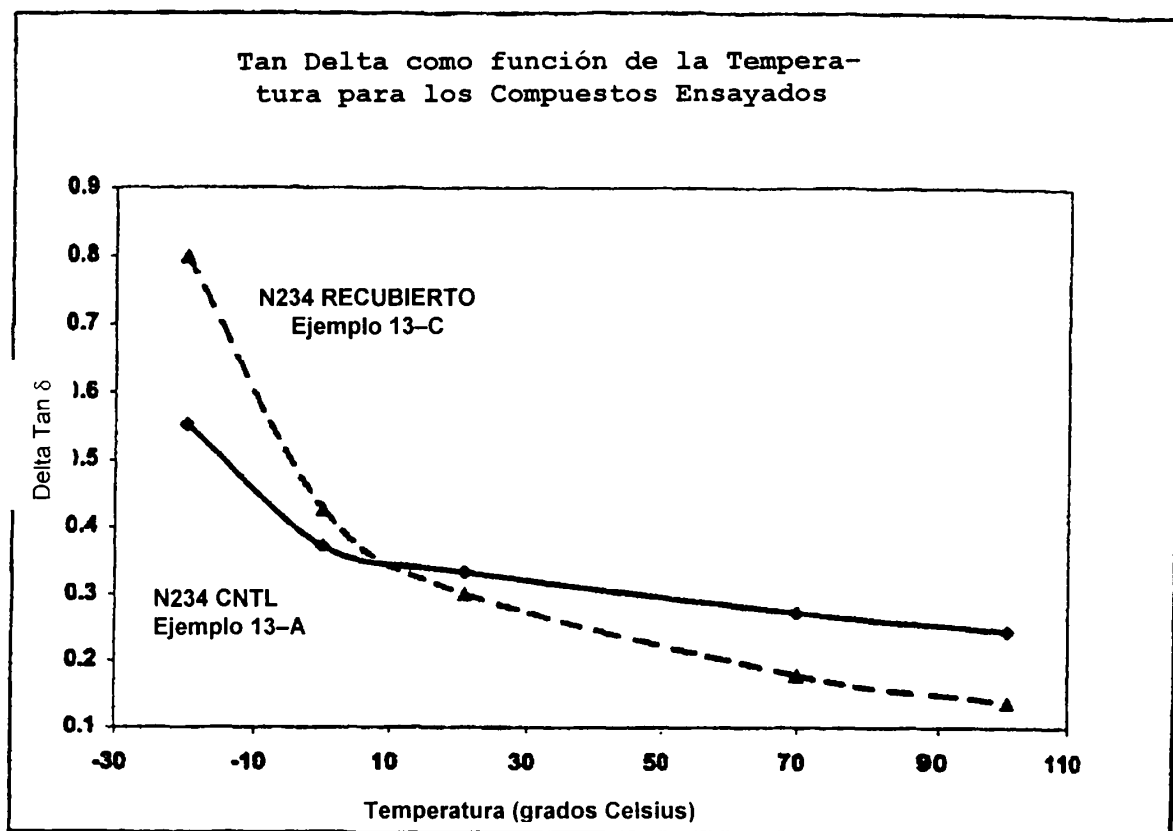


FIGURA 4

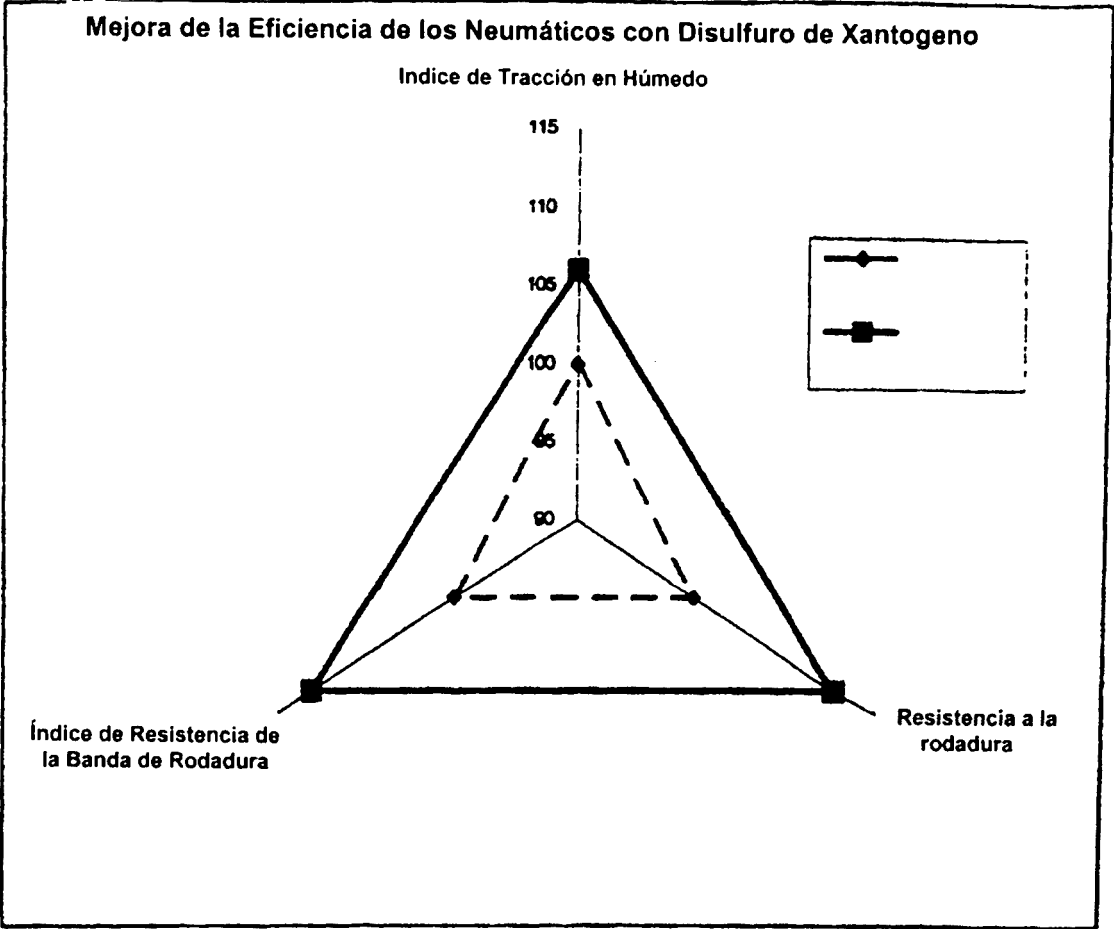


FIGURA 5