



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 267 842**

51 Int. Cl.:
C08K 5/548 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01986704 .3**
86 Fecha de presentación : **09.10.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1326914**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **16.07.2003**

54 Título: **Composición de caucho que comprende como agente de acoplamiento un organosilano polifuncional.**

30 Prioridad: **13.10.2000 FR 00 13255**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.03.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.03.2007

73 Titular/es: **Société de Technologie Michelin**
23 rue Breschet
63000 Clermont-Ferrand Cédex 09, FR
MICHELIN RECHERCHE ET TECHNIQUE S.A.

72 Inventor/es: **Tardivat, Jean-Claude y**
Pagano, Salvatore

74 Agente: **Elzaburu Márquez, Alberto**

ES 2 267 842 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 2 267 842 T3

DESCRIPCIÓN

Composición de caucho que comprende como agente de acoplamiento un organosilano polifuncional.

5 La presente invención se refiere a composiciones de elastómeros diénicos reforzados con una carga inorgánica, utilizables para la fabricación de neumáticos o de productos semiacabados para neumáticos, especialmente de bandas de rodadura de estos neumáticos.

10 La invención se refiere en particular a los agentes de acoplamiento utilizables para el acoplamiento de cargas inorgánicas reforzantes y de elastómeros diénicos en tales composiciones elastoméricas.

15 Se sabe que, de una manera general, para obtener las propiedades óptimas reforzantes conferidas por una carga, conviene que esta última se encuentre presente en la matriz elastomérica en una forma final que esté, a la vez, lo más finamente dividida posible y repartida de la forma más homogénea posible. Ahora bien, tales condiciones no pueden realizarse más que en la medida en que la carga posea una muy buena aptitud, por una parte para incorporarse a la matriz durante la mezcla con el elastómero y a desaglomerarse, y por otra parte para dispersarse de forma homogénea en esta matriz.

20 De forma muy conocida, el negro de carbono presenta tales aptitudes, lo que no es en general el caso de las cargas inorgánicas. En efecto, por razones de afinidades recíprocas, las partículas de carga inorgánica tienen una molesta tendencia, en la matriz elastomérica, a aglomerarse entre sí. Estas interacciones tienen como consecuencia nefasta limitar la dispersión de la carga y, por tanto, las propiedades reforzantes a un nivel sensiblemente inferior al que sería teóricamente posible alcanzar si todos los enlaces (carga inorgánica/elastómero) susceptibles de crearse durante la operación de mezcla, se obtuviesen efectivamente; por otra parte, estas interacciones tienden a aumentar la consistencia en estado crudo de las composiciones de caucho y, por consiguiente, a hacer su empleo (“procesabilidad”) más difícil que en presencia de negro de carbono.

30 Sin embargo, desde que el ahorro de carburante y la necesidad de proteger el medio ambiente han llegado a ser una prioridad, se ha hecho, necesario producir neumáticos que posean una resistencia reducida a la rodadura, sin penalización de su resistencia al desgaste. Esto se ha hecho posible gracias especialmente al descubrimiento de nuevas composiciones de caucho reforzadas con cargas inorgánicas específicas, calificadas de “reforzantes”, capaces de rivalizar desde el punto de vista del refuerzo con un negro de carbono convencional de calidad neumática, ofreciendo a estas composiciones una histéresis más baja, sinónimo de una resistencia más baja a la rodadura para los neumáticos que las contienen.

35 Tales composiciones de caucho que poseen cargas inorgánicas reforzantes de tipo silícico o aluminoso, se han descrito, por ejemplo, en las patentes o solicitudes de patente EP-A-0501227 (o US-A-5227425), EP-A-0735088 (o US-A-5852099). Se citarán, en particular, los documentos EP-A-0501227, EP-A-0735088 o EP-A-0881252 que divulgan composiciones de caucho diénico reforzadas con sílices precipitadas de alta dispersabilidad, permitiendo estas composiciones fabricar bandas de rodadura con una resistencia a la rodadura claramente mejorada, sin afectar a las otras propiedades, en particular las de adherencia, duración y resistencia al desgaste. Tales composiciones que presentan tal compromiso de propiedades contradictorias, se describen igualmente en las solicitudes EP-A-0810258 y WO99/28376, con un ejemplo de cargas inorgánicas reforzantes de cargas aluminosas (alúminas u (óxido)hidróxidos de aluminio) específicas de dispersabilidad elevada, o también en las solicitudes WO00/73372 y WO00/73373 que describen óxidos de titanio específicos, de tipo reforzante.

50 La utilización de estas cargas inorgánicas específicas, altamente dispersables, como ejemplo de carga reforzante mayoritaria o no, ha reducido ciertamente las dificultades de utilización de las composiciones de caucho que las contienen, pero esta utilización sigue siendo, sin embargo, más difícil que para las composiciones de caucho cargadas convencionalmente con negro de carbono.

55 En particular, es necesario utilizar un agente de acoplamiento, también denominado agente de enlace, que tiene por función asegurar el enlace entre la superficie de las partículas de carga inorgánica y el elastómero, facilitando en gran medida la dispersión de esta carga inorgánica en el seno de la matriz elastomérica.

60 Se recuerda aquí que por “agente de acoplamiento” (carga inorgánica/elastómero), se debe entender, de manera conocida, un agente apto para establecer un enlace suficiente, de naturaleza química y/o física, entre la carga inorgánica y el elastómero diénico; tal agente de acoplamiento, al menos bifuncional, tiene, por ejemplo, como fórmula general simplificada “Y-W-X”, en la que:

65 - Y representa un grupo funcional (función “Y”) que es capaz de unirse físicamente y/o químicamente a la carga inorgánica, pudiendo establecerse tal enlace, por ejemplo, entre un átomo de silicio del agente de acoplamiento y los grupos hidroxilo (OH) de superficie de la carga inorgánica (por ejemplo, silanoles de superficie cuando se trata de sílice);

- X representa un grupo funcional (función “X”) capaz de unirse físicamente y/o químicamente al elastómero diénico, por ejemplo por medio de un átomo de azufre;

ES 2 267 842 T3

- W representa un grupo divalente que permite enlazar X e Y.

Los agentes de acoplamiento no deben, en particular, confundirse con simples agentes de recubrimiento de carga inorgánica que, de manera conocida, pueden contener la función Y activa frente a la carga inorgánica, pero que están desprovistos de la función X activa frente al elastómero diénico.

Se han descrito agentes de acoplamiento, especialmente (sílice/elastómero diénico), en gran número de documentos, siendo los más conocidos los organosilanos bifuncionales portadores de al menos una función alcoxi como función Y, y como función X, al menos una función capaz de reaccionar con el elastómero diénico tal como, por ejemplo, una función azufrada (o sea, que contiene azufre).

Así, se ha propuesto en las solicitudes de patente FR-A-2094859 o GB-A-1310379 utilizar un agente de acoplamiento mercapto-alcoxi-silano para la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos. Se puso inmediatamente de manifiesto, y hoy día es bien conocido, que los mercapto-alcoxi-silanos son susceptibles de procurar excelentes propiedades de acoplamiento sílice/elastómero, pero que la utilización industrial de estos agentes de acoplamiento no es posible, debido a la muy fuerte reactividad de las funciones azufradas tipo tioles -SH (funciones X), que conducen muy rápidamente durante la preparación de composiciones de caucho, en un mezclador interno, a vulcanizaciones prematuras también denominadas "chamuscados" ("scorching"), a viscosidades muy elevadas en estado crudo, a fin de cuentas a composiciones de caucho casi imposibles de trabajar y utilizar industrialmente. Para ilustrar este problema, se pueden citar, por ejemplo, los documentos FR-A-2206330, US-A-3873489 y US-A-4002594.

Para remediar este inconveniente, se ha propuesto reemplazar estos mercapto-alcoxi-silanos por alcoxi-silanos polisulfurados, especialmente polisulfuros de bis-(alcoxil-silil-propilo) tales como los descritos en documentos muy numerosos (véanse, por ejemplo, FR-A-2149339, FR-A-2206330, US-A-3842111, US-A-3873489, US-A-3997581, EP-A-680997 o US-A-5650457, EP-A-791622 o US-A-5733963, DE-A-1995128 o EP-A-1043357, WO00/53671). Entre estos polisulfuros, deben citarse especialmente tetrasulfuro de bis 3-trietoxi-silil-propilo (en abreviatura TESPT) y el disulfuro de bis 3-trietoxi-silil-propilo (en abreviatura TESPd).

Estos alcoxi-silanos polisulfurados, en particular el TESPT, se consideran generalmente como productos que aportan, para vulcanizados que contienen una carga inorgánica reforzante, en particular sílice, el mejor compromiso en términos de seguridad frente al chamuscado, facilidad de utilización y poder reforzante. Son los agentes de acoplamiento más utilizados hoy día en composiciones de caucho para neumáticos, incluso si son relativamente onerosos y, lo que es más, deben utilizarse con la mayor frecuencia en una cantidad relativamente importante.

Sin embargo, estos polisulfuros de alcoxi-silanos presentan el inconveniente de ralentizar de manera sensible la cinética de vulcanización de las composiciones de caucho que los contienen, con relación a la de las composiciones convencionales reforzadas con negro de carbono. Los tiempos de duración de la cocción más largos que resultan pueden penalizar la utilización industrial de estas composiciones de caucho reforzadas con cargas inorgánicas, como las de los artículos de caucho que las contienen.

Ahora bien, los solicitantes han descubierto, durante sus investigaciones, que ciertos organosilanos específicos permiten, de manera inesperada, paliar este inconveniente relativo a la cinética de cocción, sin penalizar, por otra parte, las propiedades de acoplamiento y, por tanto, reforzantes, ofreciendo así a las composiciones elastoméricas un compromiso de propiedades mejorado con respecto al alcanzado hasta ahora con alcoxi-silanos polisulfurados, en particular con TESPT.

Estos organosilanos específicos no plantean, por otra parte, los problemas de chamuscado prematuro citados anteriormente y los de utilización debidos a una viscosidad demasiado importante de las composiciones de caucho en estado crudo, inconvenientes propios de los mercapto-alcoxi-silanos.

Por consiguiente, un primer objeto de la invención se refiere a una composición elastomérica a base de al menos un elastómero diénico, una carga inorgánica como carga reforzante, un organosilano polifuncional como agente de acoplamiento (carga inorgánica/elastómero diénico), portador de al menos dos funciones indicadas como "X" e "Y", injertable, por una parte, sobre el elastómero por medio de la función X y, por otra parte, sobre la carga inorgánica por medio de la función Y, estando esta composición caracterizada porque la citada función Y es una función hidroxisililo ($\equiv\text{Si-OH}$). En otros términos, este organosilano polifuncional entra en la categoría de los hidroxisilanos.

Según los solicitantes, los organosilanos que responden a esta definición no se habían utilizado jamás hasta ahora como agentes de acoplamiento en composiciones de caucho reforzadas con una carga inorgánica, y ni siquiera se habían sintetizado, debido a fuertes prejuicios relativos a la inestabilidad reconocida de los organosilanos portadores de funciones hidroxilo. Se recuerda aquí que esta inestabilidad se debe a una fuerte propensión de los grupos hidroxisililo ($\equiv\text{Si-OH}$), en particular en presencia de ácidos fuertes (generados, por otra parte durante la síntesis de organoxisilanos a partir de silanos halogenados), a condensarse sobre sí mismos para formar enlaces $\equiv\text{Si-O-Si}\equiv$, en otros términos enlaces siloxanos; por otra parte, este mecanismo se aprovecha para la síntesis de polisiloxanos (véanse, por ejemplo, las obras siguientes: "The Chemistry of organic silicon compounds", S.Patai y Z. Rappoport, John Wiley & Sons, 1989, Parte I, 722-725; "Siloxane polymers", S.J. Clarson y J.A. Semlyen, Ellis Horwood Prentice-Hall, Englewood Cliffs N.J., 1993, 577-578; 597).

La invención tiene igualmente por objeto la utilización de una composición elastomérica de acuerdo con la invención, para la fabricación de neumáticos o para la fabricación de productos semiacabados destinados a tales neumáticos, eligiéndose estos productos semiacabados en particular en el grupo constituido por bandas de rodadura, subcapas destinadas, por ejemplo, a situarse sobre estas bandas de rodadura, capas de corona, flancos, capas de carcasa, talones, protectores, cámaras de aire y gomas interiores estancas para neumáticos sin cámara.

La invención tiene igualmente por objeto estos neumáticos y estos productos semiacabados por sí mismos, cuando contienen una composición elastomérica según la invención, pudiendo estos neumáticos estar especialmente destinados tanto a vehículos de turismo como a vehículos industriales elegidos entre camionetas "Pesos-pesados", es decir, metro, autobús, máquinas de transporte por carretera (camiones, tractores, remolques), vehículos para fuera de la carretera, maquinaria agrícola o de ingeniería civil, aviones y otros vehículos de transporte o de manutención.

La invención se refiere, en particular, a bandas de rodadura de tales neumáticos, pudiendo utilizarse estas bandas de rodadura durante la fabricación de neumáticos nuevos o para el recauchutado de neumáticos usados; gracias a las composiciones de la invención, estas bandas de rodadura presentan, a la vez, una débil resistencia a la rodadura, una muy buena adherencia y una resistencia elevada al desgaste, así como una cinética de vulcanización mejorada.

Las composiciones de caucho según la invención, con cinética de vulcanización mejorada, son susceptibles de prepararse por un procedimiento caracterizado porque se incorpora a al menos un elastómero diénico, al menos una carga inorgánica como carga reforzante y un organosilano polifuncional como agente de acoplamiento (carga inorgánica/elastómero diénico), portador de al menos dos funciones designadas "X" e "Y", injertables, por una parte en el elastómero mediante la función X, y, por otra parte, en la carga inorgánica mediante la función Y, siendo dicha función Y una función hidroxil-sililo ($=\text{Si}-\text{OH}$), y porque se amasa el conjunto termomecánicamente, en una o varias etapas, hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 110°C y 190°C.

La invención tiene igualmente por objeto, como agente de acoplamiento (carga inorgánica/elastómero diénico), en una composición a base de elastómero diénico reforzado por una carga inorgánica, de un hidroxisilano polifuncional tal como el definido con anterioridad.

La invención tiene también por objeto un procedimiento para acoplar una carga inorgánica y un elastómero diénico, en una composición elastomérica, estando caracterizado este procedimiento porque se incorpora a al menos un elastómero diénico, al menos una carga inorgánica como carga reforzante y un organosilano polifuncional, portador de al menos dos funciones denominadas "X" e "Y", injertable, por una parte en el elastómero mediante la función X, y, por otra parte en la carga inorgánica mediante la función Y, siendo dicha función Y una función hidroxil-sililo ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), y porque se amasa termomecánicamente el conjunto, en una o varias etapas, hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 110°C y 190°C.

La invención así como sus ventajas se comprenderán fácilmente mediante la descripción y los ejemplos de realización que siguen, así como las Figuras relativas a estos ejemplos que representan:

- Fig. 1: reogramas (curvas de coacción) registradas para composiciones de caucho, de acuerdo o no con la invención;

- Fig. 2: curvas de variación de módulo en función del alargamiento para estas composiciones de caucho.

I. Medidas y ensayos utilizados

Las composiciones de caucho se caracterizan, antes y después de la coacción, como se indica a continuación.

I-1. Plasticidad Mooney

Se utiliza un consistómetro oscilante tal como el descrito en la norma francesa NF T 43-005 (1991). La medida de plasticidad Mooney se hace según el principio siguiente: la composición en estado crudo (o sea, antes de la coacción) se moldea en un molde cilíndrico calentado a 100°C. Después de un minuto de precalentamiento, el rotor gira en el seno de la probeta a 2 rpm y se mide el par útil para mantener este movimiento después de 4 minutos de rotación. La plasticidad Mooney (ML 1+4) se expresa en "unidades Mooney" (UM, con 1 UM = 0,83 N.m).

I-2. Tiempo de chamuscado

Las medidas se efectúan a 130°C, según la norma francesa NF T 43-005 (1991). La evolución del índice consistométrico en función del tiempo permite determinar el tiempo de chamuscado de las composiciones de caucho, apreciado según la norma citada anteriormente, por el parámetro T5 (caso de un gran rotor), expresado en minutos y definido como el tiempo necesario para obtener un aumento del índice consistométrico (expresado en UM) de 5 unidades por encima del valor mínimo medido por este índice.

ES 2 267 842 T3

I-3. Ensayos de tracción

Estos ensayos permiten determinar las tensiones de elasticidad y las propiedades en la ruptura. Salvo indicación diferente, los ensayos se efectúan según la norma francesa NF T 46-002 de septiembre 1998. Se miden en segunda elongación (o sea después de un ciclo de acomodación al porcentaje de extensión previsto para la propia medida) los módulos secantes nominales (o tensiones aparentes, en MPa) al 10% de alargamiento (indicado M10), 100% de alargamiento (indicado M100) y 300% de alargamiento (indicado M300). Se miden igualmente las tensiones en la ruptura (en MPa) y los alargamientos en la ruptura (en %). Todas estas medidas de tracción se efectúan en condiciones normales de temperatura y de higrometría, según la norma francesa NF T 40-101 (diciembre 1979).

Un tratamiento de los registros de tracción permite igualmente trazar la curva de módulo en función del alargamiento (véase la Figura 2 anexa), siendo el módulo utilizado aquí el módulo secante verdadero, medido en primera elongación, calculado refiriéndose a la sección real de la probeta y no a la sección inicial como precedentemente para los módulos nominales.

I-4. Propiedades dinámicas

Las propiedades dinámicas se miden en un viscoanalizador (Metravib VA4000), según la norma ASTM D 5992-96. Se registra la respuesta de una muestra de composición vulcanizada (probeta cilíndrica de 4 mm de espesor y 400 mm² de sección), sometida a una sollicitación sinusoidal en cizallamiento simple alternado, a la frecuencia de 10 Hz, en condiciones normales de temperatura (23°C) según la norma ASTM D 1349-99. Se efectúa un barrido de amplitud de deformación de 0,1 a 50% (ciclo de ida) y luego de 50% a 1% (ciclo de retorno); para el ciclo de retorno, se registra el valor máximo observado del factor de pérdida $\text{tg}(\delta)$, indicado $\text{tg}(\delta)_{\text{máx}}$.

I-5. Reometría

Las medidas se efectúan a 150°C con un reómetro de cámara oscilante, según la norma DIN 53529 - parte 3 (junio 1983). La evolución del par reométrico en función del tiempo describe la evolución de la rigidización de la composición debida a la reacción de vulcanización (véase la Figura 1 anexa). Las medidas se tratan según la norma DIN 53529 - parte 2 (marzo 1983): los pares mínimo y máximo, medidos en deciNewton.metro (dN.m), se denominan respectivamente $C_{\text{mín}}$ y $C_{\text{máx}}$; t_i es el plazo de inducción, es decir el tiempo necesario para el comienzo de la reacción de vulcanización; t_{α} (por ejemplo t_{99}) es el tiempo necesario para alcanzar una conversión de $\alpha\%$, es decir $\alpha\%$ (por ejemplo 99%) de la desviación entre los pares mínimo y máximo. Se mide igualmente la desviación, indicada como ΔPar (en dN.m), entre los pares mínimo y máximo, así como la constante de velocidad de conversión K (en min^{-1}) que permite apreciar la cinética de vulcanización.

II. Condiciones de realización de la invención

Las composiciones de caucho según la invención son a base de al menos cada uno de los constituyentes siguientes:

(i) un (al menos uno) elastómero diénico;

(ii) una (al menos una) carga inorgánica como carga de refuerzo;

(iii) un (al menos uno) organosilano polifuncional como agente de acoplamiento (carga inorgánica/elastómero diénico), portador de al menos dos funciones ("X" e "Y"), injertable, por una parte en el elastómero mediante la función X, y, por otra parte en la carga inorgánica mediante una función ("Y") hidroxil-sililo ($\equiv\text{Si-OH}$).

Por supuesto, mediante la expresión composición "a base de", es preciso entender una composición que contiene la mezcla y/o el producto de reacción *in situ* de los diferentes constituyentes utilizados, siendo algunos de estos constituyentes de base susceptibles de, o destinados a reaccionar entre sí, al menos en parte, durante las diferentes fases de fabricación de la composición, en particular en el curso de su vulcanización.

II-1. Elastómero diénico

Por elastómero o caucho "diénico" se entiende, de manera conocida, un elastómero procedente al menos en parte (o sea un homopolímero o un copolímero) de monómeros dienos (monómeros portadores de dos enlaces dobles carbono-carbono, conjugados o no).

De manera general, se entiende aquí por elastómero diénico "esencialmente insaturado" un elastómero diénico procedente, al menos en parte, de monómeros dienos conjugados, que tienen un porcentaje de restos o unidades de origen diénico (dienes conjugados) que es superior a 15% (% en moles).

Es así, por ejemplo, que elastómeros diénicos tales como cauchos de butilo o copolímeros de dienos y alfa-olefinas de tipo EPDM no entran en la definición precedente y pueden calificarse esencialmente de elastómeros diénicos "esencialmente saturados" (porcentajes de restos de origen diénico débiles o muy débiles, siempre inferiores a 15%).

ES 2 267 842 T3

En la categoría de elastómeros diénicos “esencialmente insaturados”, se entiende en particular por elastómero diénico “fuertemente insaturado” un elastómero diénico que tiene un porcentaje de restos de origen diénico (dienos conjugados) superior a 50%).

5 Dadas estas definiciones, se entiende en particular por elastómero diénico susceptible de utilizarse en composiciones según la invención:

(a)- cualquier homopolímero obtenido por polimerización de un monómero diénico conjugado que tenga de 4 a 12 átomos de carbono;

10 (b)- cualquier copolímero obtenido por copolimerización de uno o varios dienos conjugados entre sí o con uno o varios compuestos vinilo-aromáticos que tengan de 8 a 20 átomos de carbono;

15 (c)- cualquier copolímero ternario obtenido por copolimerización de etileno, de una α -olefina que tenga 3 a 6 átomos de carbono, con un monómero dieno no conjugado que tenga 6 a 12 átomos de carbono como, por ejemplo, elastómeros obtenidos a partir de etileno, o de propileno con un monómero dieno no conjugado del tipo citado anteriormente tal como especialmente hexadieno-1,4-etiliden-norborneno o dicitlopentadieno;

20 (d)- cualquier copolímero de isobuteno y de isopreno (caucho de butilo), así como las versiones halogenadas, en particular cloradas o bromadas, de este tipo de copolímero.

Aunque se aplica a cualquier tipo de elastómero diénico, el especialista de neumáticos comprenderá que la presente invención, en particular cuando la composición de caucho está destinada a una banda de rodadura de neumático, se aplica en primer lugar con elastómeros diénicos esencialmente insaturados, en particular de los tipos (a) o (b) anteriores.

Como ejemplos de dienos conjugados, resultan especialmente convenientes 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-di(alquilo de C1 a C5)-1,3-butadienos tales como, por ejemplo, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2-metil-3-etil-1,3-butadieno, 2-metil-3-isopropil-1,3-butadieno, aril-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno y 2,4-hexadieno.

Como ejemplos de compuestos vinilo-aromáticos resultan apropiados, por ejemplo, estireno, orto-, meta- y para-metil-estireno, la mezcla comercial “vinil-tolueno”, para-terc-butil-estireno, metoxi-estirenos, cloro-estirenos, vinil-mesitileno, divinil-benceno y vinil-naftaleno.

35 Los copolímeros pueden contener entre 99% y 20% en peso de unidades diénicas y de 1% a 80% en peso de unidades vinil-aromáticas. Los elastómeros pueden tener cualquier microestructura, que es función de las condiciones de polimerización utilizadas, especialmente de la presencia o no de un agente que modifique y/o cree aleatoriedad y de cantidades empleadas de agente que modifique y/o cree aleatoriedad. Los elastómeros pueden ser, por ejemplo, de bloques, estadísticos, secuenciados, microsecuenciados, y prepararse en dispersión o en disolución; pueden estar acoplados y/o estrellados o también funcionalizados con un agente de acoplamiento y/o de estrellamiento o de funcionalización.

45 De forma preferida, resultan convenientes los polibutadienos y en particular aquellos que tienen un contenido de unidades -1,2 comprendido entre 4% y 80% o los que tienen un contenido de cis-1,4 superior a 80%, los poliisoprenos, copolímeros de butadieno-estireno y en particular los que tienen un contenido de estireno comprendido entre 5% y 50% en peso y, más particularmente entre 20% y 40%, un contenido de enlaces -1,2 de la parte butadiénica comprendido entre 4% y 65%, un contenido de enlaces trans-1,4 comprendido entre 20% y 80%, copolímeros de butadieno-isopreno y, especialmente los que tienen un contenido de isopreno comprendido entre 5% y 90% en peso y una temperatura de transición vítrea (“Tg” -medida según la norma ASTM D3418-82) entre -40°C y -80°C, los copolímeros de isopreno-estireno y especialmente aquellos que tienen un contenido de estireno comprendido entre 5% y 50% en peso y una Tg comprendida entre -25°C y -50°C.

55 En el caso de copolímeros de butadieno-estireno-isopreno, resultan especialmente apropiados los que tienen un contenido de estireno comprendido entre 5% y 50% en peso y más, particularmente, comprendido entre 10% y 40%, un contenido de isopreno comprendido entre 15% y 60% en peso y, más particularmente, entre 20% y 50%, un contenido de butadieno comprendido entre 5% y 50% en peso y, más particularmente, comprendido entre 20% y 40%, un contenido de unidades -1,2 de la parte butadiénica comprendido entre 4% y 85%, un contenido de unidades trans-1,4 de la parte butadiénica comprendido entre 6 y 80%, un contenido de unidades -1,2 más -3,4 de la parte isoprénica comprendido entre 5% y 70% y un contenido de unidades trans-1,4 de la parte isoprénica comprendido entre 10% y 50%, y, más generalmente, cualquier copolímero de butadieno-estireno-isopreno que tenga una Tg comprendida entre -20°C y -70°C.

65 Según un modo preferente de realización de la invención, el elastómero diénico de la composición según la invención se elige en el grupo de elastómeros diénicos fuertemente insaturados constituido por polibutadienos (BR), poliisoprenos de síntesis (IR), caucho natural (NR), copolímeros de butadieno-estireno (SBR), copolímeros de butadieno-isopreno (BIR), copolímeros de butadieno-acrilonitrilo (NBR), copolímeros de isopreno-estireno (SIR), copolímeros de butadieno-estireno-isopreno (SBIR) y mezclas de estos elastómeros.

ES 2 267 842 T3

La composición según la invención está especialmente destinada a una banda de rodadura para neumático, se trate de un neumático nuevo o usado (caso de un recauchutado).

5 Cuando tal banda de rodadura está destinada, por ejemplo, a un neumático de turismo, el elastómero diénico es, de preferencia, un SBR o un acoplamiento (mezcla) SBR/BR, SBR/NR (o SBR/IR), o también BR/NR (o BR/IR). En el caso de un elastómero SBR, se utiliza especialmente un SBR que tenga un contenido de estireno comprendido entre 20% y 30% en peso, un contenido de enlaces vinílicos de la parte butadiénica comprendido entre 15% y 65%, un contenido de enlaces trans-1,4 comprendido entre 15 y 75% y una Tg comprendida entre -20°C y -55°C, y este copolímero SBR, de preferencia preparado en disolución (SSBR), utilizándose eventualmente en mezcla con un polibutadieno (BR) que posea, de preferencia, más de 90% de enlaces cis-1,4.

15 Cuando la banda de rodadura está destinada a un neumático utilitario tal como un Peso-pesado, el elastómero diénico es, de preferencia, un elastómero isoprénico. Se entiende por "elastómero isoprénico", como ya se sabe, un homopolímero o un copolímero de isopreno, en otros términos un elastómero diénico elegido en el grupo constituido por caucho natural (NR), poliisoprenos de síntesis (IR), diferentes copolímeros de isopreno y mezclas de estos elastómeros. Entre los copolímeros de isopreno, se citarán, en particular, copolímeros de isobuteno-isopreno (caucho de butilo-IIR), de isopreno-estireno (SIR), de isopreno-butadieno (BIR) y de isopreno-butadieno-estireno (SBIR). El elastómero isoprénico es, de preferencia, caucho natural o un poliisopreno de síntesis del tipo cis-4. Entre estos poliisoprenos de síntesis, se utilizan, de preferencia, poliisoprenos que tienen un porcentaje (% en moles) de enlaces cis-1,4 superior a 90%, más preferentemente aún superior a 98%. Por supuesto, el elastómero diénico puede estar también constituido, en parte, por otro elastómero fuertemente insaturado tal como, por ejemplo, un elastómero SBR.

25 Según otro modo de realización ventajoso de la invención, especialmente cuando la misma está destinada a un flanco de neumático, la composición según la invención puede contener al menos un elastómero diénico esencialmente saturado, en particular al menos un copolímero EPDM, sea o no, por ejemplo, utilizado en la mezcla, con uno o varios de los elastómeros diénicos fuertemente insaturados citados precedentemente.

30 Las composiciones de la invención pueden contener un solo elastómero diénico o una mezcla de varios elastómeros diénicos, pudiendo el o los elastómeros diénicos utilizarse en asociación con cualquier tipo de elastómero sintético distinto del diénico, incluso con polímeros diferentes de los elastómeros, por ejemplo polímeros termoplásticos.

II-2. Carga reforzante

35 La carga blanca o inorgánica utilizada como carga reforzante puede constituir la totalidad o una parte solamente de la carga reforzante total, en este último caso asociada, por ejemplo, al negro de carbono.

40 De preferencia, en las composiciones de caucho según la invención, la carga inorgánica reforzante constituye la mayoría, o sea más del 50% en peso, de la carga reforzante total, con mayor preferencia más de 80% en peso de esta carga reforzante total.

45 En la presente solicitud, se entiende por "carga inorgánica reforzante", como se sabe, una carga inorgánica o mineral, cualesquiera que sean su color y su origen (natural o de síntesis), también denominada carga "blanca" o a veces carga "clara", por oposición al negro de carbono, siendo esta carga inorgánica capaz de reforzar por sí misma, sin otro medio que un agente de acoplamiento intermedio, una composición de caucho destinada a la fabricación de neumáticos, en otros términos, capaz de reemplazar, en su función reforzante, una carga convencional de negro de carbono de calidad neumática.

50 De forma preferente, la carga inorgánica reforzante es una carga mineral de tipo silíceo, en particular de sílice (SiO_2), o de tipo aluminoso, en particular de alúmina (Al_2O_3) o de (óxido)hidróxidos de aluminio, o una mezcla de estas diferentes cargas.

55 La sílice utilizada puede ser cualquier sílice reforzante conocida por el especialista, especialmente cualquier sílice precipitada o pirogenada que presente una superficie BET así como una superficie específica CTAB ambas inferiores a 450 m^2/g , de preferencia de 30 a 400 m^2/g . Se prefieren las sílices precipitadas altamente dispersables (denominadas "HD"), en particular cuando la invención se utiliza para la fabricación de neumáticos que presentan una resistencia baja en la rodadura; por sílice altamente dispersable, se entiende, como se sabe, cualquier sílice que tenga una aptitud importante para la desaglomeración y la dispersión en una matriz elastomérica, observable de forma conocida por microscopía electrónica u óptica, en capas finas. Como ejemplos no limitativos de tales sílices altamente dispersables preferentes, se pueden citar sílices Ultrasil 7000 y Ultrasil 7005 de la compañía Degussa, sílices Zeosil 1165MP, 1135MP y 1115MP de la compañía Rhodia, sílice Hi-Sil EZ150G de la compañía PPG, sílices Zeopol 8715, 8745 y 8775 de la compañía Huber y sílices precipitadas tratadas tales como, por ejemplo, sílices "dopadas" con aluminio, descritas en la solicitud EP-A-0735088 citada anteriormente.

65 La alúmina reforzante utilizada preferentemente es una alúmina altamente dispersable que tiene una superficie BET que va de 30 a 400 m^2/g , más preferentemente, entre 60 y 250 m^2/g , con un tamaño medio de partículas como máximo igual a 500 nm, más preferentemente como máximo igual a 200 nm, tal como se describe en la solicitud EP-A-0810258 citada con anterioridad. Como ejemplos no limitativos de tales alúminas reforzantes, se pueden citar especialmente las

ES 2 267 842 T3

alúminas “Baikalox “A125” o “CR125” (compañía Baikowski), “APA-100RDX” (compañía Condea), “Aluminoxid C” (compañía Degussa) o “AKP-G015” (Sumimoto Chemicals).

5 Como otros ejemplos de carga inorgánica reforzante susceptible de utilizarse en las composiciones de caucho de la invención, pueden también citarse (óxido-)hidróxidos de aluminio u óxidos de titanio específicos descritos en las solicitudes WO99/28376, WO00/73372 y WO00/73373 citadas anteriormente.

10 El estado físico en que se presenta la carga inorgánica reforzante es indiferente, sea en forma de polvo, de micropellets, de gránulos o también de bolas. Por supuesto, se entiende igualmente por carga inorgánica reforzante las mezclas de diferentes cargas inorgánicas reforzantes, en particular cargas silíceas y/o aluminosas altamente dispersables tales como las descritas anteriormente.

15 Cuando las composiciones de caucho de la invención se utilizan como bandas de rodadura de neumáticos, la carga inorgánica reforzante utilizada, en particular si se trata de sílice, tiene preferentemente una superficie BET comprendida entre 60 y 250 m²/g, más preferentemente comprendida entre 80 y 200 m²/g.

20 La carga inorgánica reforzante puede utilizarse igualmente en acoplamiento (mezcla) con negro de carbono. Como negros de carbono convenientes están todos los negros de carbono, especialmente los negros de tipo HAF, ISAF y SAF, convencionalmente utilizados en los neumáticos y particularmente en las bandas de rodadura de estos. Como ejemplos no limitativos de tales negros, se pueden citar los negros N115, N134, N234, N339, N347 y N375.

25 La cantidad de negro de carbono presente en la carga reforzante total puede variar dentro de amplios límites, siendo esta cantidad de negro de carbono preferentemente inferior a la cantidad de carga inorgánica reforzante presente en la composición de caucho.

30 En las composiciones según la invención, se prefiere, sin embargo, utilizar, en asociación con la carga inorgánica reforzante, un negro de carbono en baja proporción, con un porcentaje preferentemente comprendido entre 2 y 20 pce, más particularmente comprendido en una cantidad de 5 a 15 pce (partes en peso por 100 partes de elastómero). En los intervalos indicados, se beneficia de propiedades colorantes (agente de pigmentación negra) y anti-UV de los negros de carbono, sin penalizar, por otra parte, las prestaciones típicas aportadas por la carga inorgánica reforzante, a saber histéresis baja (resistencia a la rodadura disminuida) y adherencia elevada, tanto sobre suelo húmedo como sobre suelo nevado o helado.

35 De manera preferente, el porcentaje de carga reforzante total (carga inorgánica reforzante más negro de carbono, llegado el caso) está comprendido entre 10 y 200 pce, más preferentemente entre 20 y 150 pce (partes en peso por 100 partes de elastómero), siendo el valor óptimo diferente según las aplicaciones previstas; en efecto, el nivel reforzante esperado en un neumático de bicicleta, por ejemplo, es, como se sabe, claramente inferior al exigido en un neumático apto para rodar a gran velocidad, de manera sostenida, por ejemplo, en un neumático de motocicleta, un neumático para vehículo de turismo o para vehículo utilitario tal como Peso-pesado.

40 Para las bandas de rodadura de neumáticos aptos para rodar a gran velocidad, la cantidad de carga inorgánica reforzante, en particular si se trata de sílice, está preferentemente comprendida entre 30 y 120 pce, más preferentemente comprendida entre 30 y 100 pce.

45 En la presente exposición, la superficie específica BET se determina de forma conocida, según el método de Brunauer-Emmet-Teller descrito en “The Journal of the American Chemical Society” Vol.60, p. 309, febrero 1938 que corresponde a la norma francesa NF T 45-007 (noviembre 1987); la superficie específica CTAB es la superficie externa determinada según esta misma norma NF T 45-007.

50 Por último, el especialista comprenderá que, como carga equivalente de la carga inorgánica reforzante descrita en el presente párrafo, podría utilizarse una carga reforzante de tipo orgánico, especialmente un negro de carbono para neumático (véase por ejemplo WO99/28380) recubierto, al menos en parte, de una capa inorgánica que necesita, de forma conocida, la utilización de un agente de acoplamiento para asegurar el enlace con el elastómero.

55 II-3. Agente de acoplamiento

El agente de acoplamiento utilizado en las composiciones de caucho de la invención es, por tanto, un organosilano al menos bifuncional que asegura el enlace entre el elastómero diénico y la carga inorgánica reforzante, que contiene por molécula:

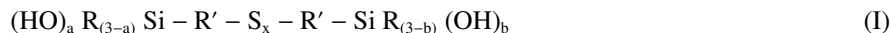
60 - por una parte, al menos un grupo funcional (función “X”) capaz de formar un enlace estable con el elastómero diénico;

65 - por otra parte, y esto es una característica esencial de la invención, como función “Y”, al menos un grupo hidroxilo (OH) en un átomo de silicio - función denominada hidroxilo-sililo ($\equiv\text{Si-OH}$) - permitiéndole injertarse en la carga inorgánica reforzante.

ES 2 267 842 T3

Sin que las definiciones que siguen sean limitativas, las composiciones de la invención se utilizan preferentemente con un hidroxil-silano azufrado, es decir portador como función X de un grupo funcional que contiene azufre, en particular de un grupo polisulfuro S_x (con $x \geq 2$, es decir el grupo disulfuro incluido).

5 Como ejemplos preferentes de polisulfuros de hidroxil-silanos, se citarán especialmente polisulfuros de hidroxil-silanos que responden a la fórmula general (I) que sigue:



10 en la cual:

- los radicales R, idénticos o diferentes, son grupos hidrocarbonados que contienen preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono;
- 15 - los radicales R', idénticos o diferentes, son grupos divalentes destinados a enlazar el grupo polisulfuro con dos átomos de silicio que contienen preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono;
- a y b, idénticos o diferentes, son iguales a 1 ó 2; y
- 20 - x es superior o igual a 2.

En esta fórmula (I), la función "X" del agente de acoplamiento es la función polisulfuro S_x fijada en los dos átomos de silicio por medio de radicales R', mientras que la función Y es la función hidroxil-sililo ($\equiv Si-OH$) fijada en cada extremidad.

25 Los radicales R, idénticos o diferentes, lineales o ramificados, contienen preferentemente de 1 a 15 átomos de carbono, se eligen más preferentemente entre alquilos, cicloalquilos o arilos, en particular entre alquilos de C_1-C_6 , cicloalquilos de C_5-C_8 y el radical fenilo. Entre estos radicales, se citarán especialmente como ejemplos los elegidos en el grupo constituido por metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, sec-butilo, terc-butilo, n-pentilo, neopentilo, n-hexilo, 2-etil-hexilo, n-octilo, iso-octilo, ciclopentilo, ciclohexilo, 2-metil-ciclohexilo, fenilo, toluilo y bencilo.

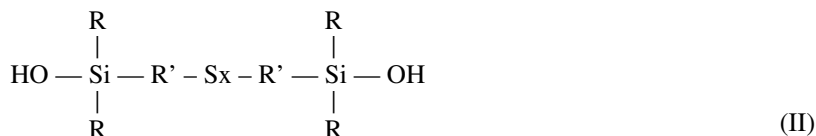
Más preferentemente aún, los radicales R, idénticos o diferentes, son alquilos de C_1-C_3 (a saber metilo, etilo, n-propilo e iso-propilo), muy particularmente elegidos entre metilo y etilo.

35 Los radicales R', idénticos o diferentes, sustituidos o no sustituidos, son preferentemente radicales hidrocarbonados, saturados o no saturados, que contienen de 1 a 18 átomos de carbono, pudiendo estos radicales R' interrumpirse en el seno de la cadena hidrocarbonada por al menos un heteroátomo tal como O, S ó N. Son especialmente convenientes los grupos alquilenos de C_1-C_{18} o grupos arileno de C_6-C_{12} , más particularmente alquilenos de C_1-C_{10} , especialmente de C_1-C_4 , y en particular los elegidos entre metileno, etileno y propileno.

40 En otros términos, la invención se utiliza más preferentemente con un polisulfuro (simétrico o disimétrico en lo que concierne a la naturaleza de los radicales R o R') de bis-(hidroxil-alquil(C_1-C_{18})-silil-alquilo(C_1-C_{15})) que responden a la fórmula general (I) anterior, en particular un polisulfuro de bis-(hidroxil-alquil(C_1-C_3)-silil-propilo), en los que están presentes uno solo o dos grupos hidroxilo (más, respectivamente, dos o un solo grupo alquilo) por átomo de silicio.

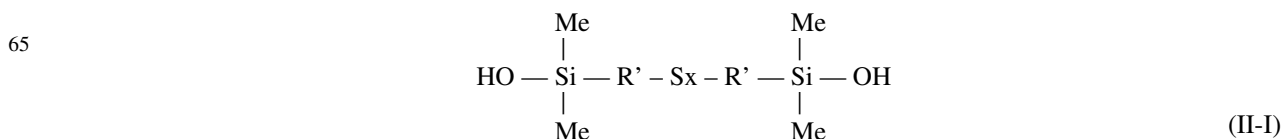
45 Como ejemplo preferente, se utiliza un monohidroxil-silano, es decir un hidroxil-silano que contiene una sola función hidroxilo (OH) por átomo de silicio ($a = b = 1$).

50 Así, entre los compuestos de fórmula (I) precedente, la invención se utiliza, mas preferentemente, con un polisulfuro de monohidroxil-silano, es decir un compuesto que responde a la fórmula general (II) que sigue:



60 Los organosilanos de fórmula (II) particularmente preferidos son aquellos en los que los radicales R son alquilos de C_1-C_3 , los radicales R' son alquilenos de C_1-C_4 y x es superior o igual a 2.

Entre estos últimos, se citarán, en particular, polisulfuros de bis-[alquil(C_1-C_4)dimetil-silanol] - sea R = Me (metilo) - que responden a la fórmula particular (II-1) que sigue:

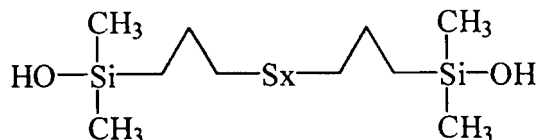


ES 2 267 842 T3

en la que $x \geq 2$ y los radicales R' son alquilenos de C_1-C_4 , en particular metileno, etileno o propileno y, más particularmente, propileno.

Como ejemplo, la invención se utiliza ventajosamente con un polisulfuro de bis-(propil-dimetil-silanol) de fórmula particular:

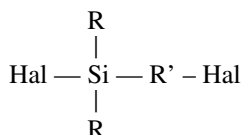
(II-2)



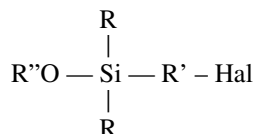
El número x de átomos de azufre de estos hidroxi-silanos puede variar en una gran medida, por ejemplo de 2 a 9, según las condiciones particulares de síntesis del hidroxi-silano; sin embargo, los valores de x se eligen preferentemente en un sector de 2 (disulfuros) a 6 (hexasulfuros) pasando por trisulfuros (x = 3), tetrasulfuros (x = 4) y pentasulfuros (x = 5) correspondientes. Más preferentemente aún, x se elige comprendido en un sector de 2 a 4.

Los monohidroxi-silanos polisulfurados de fórmulas (II) (especialmente II-1 o II-2) anteriores, pueden prepararse según un procedimiento de síntesis que consta de las etapas siguientes (teniendo R y R' los significados precedentes):

- se parte de un organosilano halogenado (a partir de ahora producto A) de fórmula (A) (Hal = halógeno):

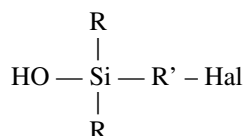


• opcionalmente, se le expone a una alcoholisis por acción de un alcohol ($R''\text{-OH}$) en presencia de una base orgánica destinada a capturar el halogenuro de ácido formado, para obtener un monoalcoxi-silano (a partir de ahora producto B) de fórmula (B):



- se realiza, en un disolvente orgánico inerte, una hidrólisis por acción de un donante de hidroxilos:
 - bien en el producto (A), en presencia, en este caso, de una base orgánica para capturar el halogenuro de ácido formado, siendo agua el donante de hidroxilos;
 - o bien, llegado el caso, en el producto (B), siendo el donante de hidroxilos una base mineral y siendo el disolvente orgánico un disolvente polar;

para obtener un monohidroxi-silano (producto C) de fórmula (C):



• finalmente se lleva a cabo una etapa de sulfuración en el producto C, por acción de un polisulfuro, para llegar al producto de fórmula (II) previsto.

Ciertas etapas (alcoholisis y sulfuración) de este procedimiento, al menos en sus principios generales, se han aplicado ya a la síntesis de alcoxi-silanos azufrados tales como mercapto-alcoxi-silanos o alcoxi-silanos polisulfurados (véase especialmente FR-A-2149339 o US-A-4076550, FR-A-2206330, EP-A-0694552 o US-A-5405985). Pero, según los solicitantes, las etapas anteriores no se habían descrito jamás hasta ahora en combinación, para la obtención de hidroxi-silanos azufrados.

ES 2 267 842 T3

Los halógenos (Hal) del silano de partida (producto A) pueden ser idénticos o diferentes, elegidos de preferencia entre bromo y cloro; se utiliza más preferentemente cloro. De una forma general, los halogeno-silanos de partida (producto A) y sus derivados intermedios (productos B y C) son productos líquidos; pueden, por tanto, utilizarse tales cuales o bien en estado diluido en un disolvente apropiado, durante la utilización de las diferentes etapas del procedimiento de la invención.

La primera etapa de alcoholisis, opcional, consiste, pues, en sustituir el halógeno (Hal) llevado por el átomo de silicio del producto A por el grupo alcoxilo (OR'') de un alcohol, en presencia de una base orgánica destinada a capturar el halogenuro de ácido liberado en el curso de la reacción. El radical hidrocarbonado R'' del alcohol (R''-OH) contiene, de preferencia, de 1 a 8 átomos de carbono; se elige más preferentemente entre alquilos de C₁-C₆, y más preferentemente aún entre alquilos de C₁-C₃, en particular metilo o etilo. Como base orgánica destinada a capturar el halogenuro de ácido formado, se puede utilizar una amina, de preferencia una amina terciaria tal como trietil-amina. A fin de capturar mejor el halogenuro de ácido, la alcoholisis se realiza a una temperatura que es de preferencia inferior a 15°C y más preferentemente inferior a 10°C.

La etapa de hidrólisis puede igualmente realizarse directamente en el silano halogenado de partida (producto A), por acción de agua en un disolvente orgánico inerte, por ejemplo un éter y en presencia de una base orgánica destinada, como anteriormente, a capturar el halogenuro de ácido formado.

Sin embargo, se prefiere alcoholizar el silano halogenado de partida antes de hidrolizarlo. Esta hidrólisis del producto B se realiza en un disolvente orgánico polar, de preferencia un alcohol, por acción de una base mineral en disolución acuosa; la base mineral es, con preferencia, un hidróxido alcalino o alcalino-térreo, especialmente hidróxido de sodio (NaOH). La base se utiliza, de preferencia, en ligero exceso, siendo este exceso neutralizado al final de la reacción por un ácido débil tal como dihidrógeno-fosfato de potasio. El disolvente orgánico polar es de preferencia, un alcohol de C₁-C₆, más preferentemente de C₁-C₃ y más particularmente metanol.

Para la etapa de sulfuración final, se puede utilizar un polisulfuro ($x \geq 2$) de amonio o metálico, de fórmula M₂S₂ o M'S_x (M = metal alcalino o NH₄; M' = Zn o metal alcalino-térreo); ejemplos de tales compuestos son polisulfuros de Na, K, Cs, Rb, Ca, Mg, Zn y NH₄, estando x, de preferencia, comprendido en un sector de 2 a 6, más preferentemente de 2 a 4. Se utiliza preferentemente un polisulfuro de sodio Na₂S_x, en particular Na₂S₂, Na₂S₃, Na₂S₄, Na₂S₅ ó Na₂S₆, estando este polisulfuro generado, de preferencia, por acción de azufre (S₈) en Na₂S. De forma conocida, la preparación de polisulfuros de amonio o metálicos se realiza en un disolvente orgánico o no, tal como, por ejemplo, agua, alcoholes, cetonas o éteres, disolventes en los que son solubles los reactivos, de forma parcial o total.

Sin embargo, a fin de eliminar cualquier riesgo de formación de subproductos de tipo polisulfuros de alcoxi-silano, debido a una reacción parásita de alcoholisis de funciones silanoles del producto C, se prefiere realizar la etapa de sulfuración en ausencia de cualquier alcohol; se trabaja entonces, de preferencia, en fase acuosa, más preferentemente en un medio bifásico agua/disolvente orgánico, (por ejemplo tolueno, xileno, benceno, heptano o equivalentes), como se describe en los documentos EP-A-0694552 o US-A-5405985 citados anteriormente, relativos a la síntesis de alcoxi-silanos polisulfurados. La reacción de sulfuración se realiza entonces de forma conocida en presencia de un catalizador de transferencia de fase y de una sal de fórmula M''Hal o M''SO₄ (M'' elegida entre Li, Na ó K; Hal elegida entre F, Cl y Br). La sal utilizada se elige, de preferencia, entre NaCl, NaBr ó Na₂SO₄; se utiliza más preferentemente NaCl. La cantidad de sal puede variar, por ejemplo de 10% en peso de disolución acuosa hasta saturación completa de dicha disolución. El catalizador de transferencia de fase es, por ejemplo, bromuro de tetrabutil-amonio (TBAB).

La etapa de sulfuración se realiza, de preferencia, bajo gas inerte tal como argón. La temperatura del medio de reacción no es crítica, se puede, por ejemplo, trabajar a temperatura ambiente; sin embargo, se prefiere operar en caliente para aumentar la velocidad de reacción, por ejemplo entre 60°C y 100°C e incluso hasta el punto de ebullición del disolvente. La reacción molar entre hidroxi-silano (producto C) y polisulfuro (de amonio o metálico) se ajusta de preferencia de manera que se tenga un ligero exceso de polisulfuro con respecto a la cantidad estequiométrica.

Si la sulfuración se lleva a cabo en fase orgánica, el producto C se diluye previamente, de preferencia en el disolvente orgánico inerte tal como un alcohol, una cetona o un éter. Cuando la reacción ha terminado, se elimina por filtración la sal que se ha formado (halogenuro de metal) y se libera el filtrado del disolvente orgánico por destilación bajo vacío. En el caso de una sulfuración en fase acuosa o bifásica (agua/disolvente orgánico), se aísla, llegado el caso, la fase orgánica que contiene el producto D y se destila bajo vacío el disolvente residual.

Los hidroxi-silanos polisulfurados sintetizados según el procedimiento descrito anteriormente, son de hecho, mezclas de polisulfuros (por ejemplo de $x = 2$ a $x = 9$), que tienen, como consecuencia, un valor medio de x diferente de un número entero. El valor medio previsto para x está, de preferencia, comprendido entre 2 y 6, más preferentemente en un sector de 2 a 4.

De modo más general, en las composiciones de caucho de la invención, el contenido de hidroxi-silano es preferentemente superior a 1 pce y, más preferentemente, está comprendido entre 2 y 20 pce. Por debajo de los mínimos indicados, el efecto corre el riesgo de ser insuficiente, mientras que por encima del máximo preconizado, no se observa generalmente mejora del acoplamiento y los costes de la composición aumentan; por estas diferentes razones, el contenido de hidroxi-silano está, aún con mayor preferencia, comprendido entre 3 y 12 pce.

ES 2 267 842 T3

El especialista sabrá ajustar este contenido de hidroxil-silano en función de la aplicación prevista, especialmente de la parte del neumático a la que está destinada, por ejemplo, de la composición de caucho de la invención, de la naturaleza del elastómero diénico y de la cantidad de carga inorgánica reforzante utilizada. Por supuesto, a fin de reducir los costes de las composiciones de caucho, es deseable utilizar lo menos posible, es decir lo justamente necesario para un acoplamiento suficiente entre el elastómero diénico y la carga inorgánica reforzante. Su eficacia permite, en un gran número de casos, utilizar el hidroxil-silano en un porcentaje preferente que representa entre 0,5% y 20% en peso con respecto a la cantidad de carga inorgánica reforzante; son más particularmente preferidos porcentajes inferiores a 15%, especialmente inferiores a 10%.

Los hidroxil-silanos descritos precedentemente se han revelado suficientemente eficaces por sí mismos para el acoplamiento de un elastómero diénico y de una carga inorgánica reforzante tal como sílice. Sin que esto sea limitativo, estos hidroxil-silanos pueden constituir ventajosamente el único agente de acoplamiento presente en las composiciones de caucho de la invención.

Por último, el especialista comprenderá que los hidroxil-silanos precedentemente descritos podrían estar previamente injertados, bien en el elastómero diénico (a través de la función "X") de la composición de la invención, o bien, de preferencia, en la carga inorgánica reforzante (a través de la función "Y"), pudiendo la carga inorgánica así "preacoplada" unirse luego al elastómero diénico por medio de la función libre "X".

II-4. Aditivos diversos

Por supuesto, las composiciones de caucho según la invención contienen igualmente la totalidad o parte de los aditivos habitualmente utilizados en estas composiciones que contienen un elastómero isoprenico y están destinadas a la fabricación de neumáticos o de bandas de rodadura de neumáticos, como por ejemplo plastificantes, agentes de protección tales como ceras anti-ozono, antiozonizantes químicos, antioxidantes, agentes antifatiga, promotores de adhesión, un sistema de reticulación tal como los que se basan bien en azufre, bien en donantes de azufre y/o de peróxido y/o de bismaleimidias, aceleradores de vulcanización, activadores de vulcanización, etc. A la carga inorgánica reforzante puede estar igualmente asociada, si es necesario, una carga inorgánica convencional poco o nada reforzante, por ejemplo partículas de arcillas, bentonita, talco, creta, caolín u óxidos de titanio convencionales (no reforzantes).

Las composiciones de caucho según la invención pueden igualmente contener, como complemento de los agentes de acoplamiento hidroxil-silanos precedentemente descritos, agentes de recubrimiento de la carga inorgánica reforzante, que contengan, por ejemplo, solo la función Y, o más generalmente agentes de ayuda a la utilización susceptibles de manera conocida, gracias a una mejora de la dispersión de la carga inorgánica en la matriz de caucho y a un descenso de la viscosidad de las composiciones, de mejorar su facultad de utilización en estado crudo, siendo estos agentes, por ejemplo, alquil-alcoxi-silanos, especialmente alquil-trietoxi-silanos, como por ejemplo 1-octil-trietoxi-silano comercializado por la compañía Degussa-Hüls con la denominación Dynasylan Octeo o el 1-hexa-decil-trietoxi-silano comercializado por la compañía Degussa-Hüls con la denominación Si216, polioles, poliéteres (por ejemplo polietilenglicoles), aminas primarias, secundarias o terciarias (por ejemplo trialcanol-aminas), poliorganosiloxanos hidroxilados o hidrolizables, por ejemplo α,ω -dihidroxi-poliorgano-siloxanos (especialmente α,ω -dihidroxi-polidimetil-siloxanos).

II-5. Preparación de composiciones de caucho

Las composiciones se fabrican en mezcladoras apropiadas, utilizando dos fases de preparación sucesivas bien conocidas por el especialista: una primera fase de trabajo o amasadura termo-mecánica (a veces calificada de fase "no-productiva") a alta temperatura, hasta una temperatura máxima (indicada Tmax) comprendida entre 110°C y 190°C, de preferencia entre 130°C y 180°C, seguida de una segunda fase de trabajo mecánico (a veces calificada de fase "productiva") a temperatura más baja, típicamente inferior a 110°C, por ejemplo entre 40°C y 100°C, fase de acabado en el curso de la cual se incorpora el sistema de reticulación o vulcanización; tales fases se han descrito, por ejemplo en las solicitudes EP-A-0501227, EP-A-0735088, EP-A-0810258, EP-A-0881252, WO99/28376, WO00/05300 ó WO00/05301 citadas anteriormente.

El procedimiento de fabricación de composiciones según la invención se caracteriza porque al menos la carga inorgánica reforzante y el agente de acoplamiento hidroxil-silano se incorporan por amasadura al elastómero diénico en el curso de la primera fase denominada no productiva, es decir que se introduce en la mezcladora y que se amasa termomecánicamente, en una o varias etapas, al menos estos diferentes constituyentes de base hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 110°C y 190°C, de preferencia comprendida entre 130°C y 180°C.

Como ejemplo, la primera fase (no productiva) se realiza en una sola etapa termomecánica en el curso de la cual se introducen, en una mezcladora apropiada tal como una mezcladora interna usual, todos los constituyentes de base necesarios, los agentes de recubrimiento opcionales o de utilización complementarios y otros aditivos diversos, con la excepción del sistema de vulcanización. Una segunda etapa de trabajo termomecánico puede añadirse en esta mezcladora interna, después de la caída de la mezcla y enfriamiento intermedio (temperatura de enfriamiento de preferencia inferior a 100°C), con objeto de someter a las composiciones a un tratamiento termomecánico complementario, especialmente para mejorar también la dispersión en la matriz elastomérica, de la carga inorgánica reforzante y de su agente de acoplamiento. La duración total de la amasadura en esta fase no productiva está, de preferencia, comprendida entre 2 y 10 minutos.

ES 2 267 842 T3

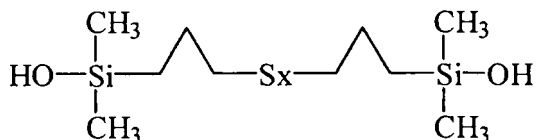
Después del enfriamiento de la mezcla así obtenida, se incorpora el sistema de vulcanización a baja temperatura, generalmente en una mezcladora externa tal como una mezcladora de cilindros; el conjunto se mezcla ahora (fase productiva) durante algunos minutos, por ejemplo entre 5 y 15 minutos.

- 5 La composición final así obtenida se calandra luego, por ejemplo en forma de una hoja o de una placa, o también se extrusiona, por ejemplo para formar un perfil de caucho utilizado para la fabricación de semi-acabados tales como bandas de rodadura, capas de corona, flancos, capas de carcasa, talones, protectores, cámaras de aire o gomas interiores estancas para neumáticos sin cámara.
- 10 La vulcanización (o cocción) se lleva a cabo de manera conocida, a una temperatura generalmente comprendida entre 130°C y 200°C, durante un tiempo suficiente que puede variar, por ejemplo, entre 5 y 90 minutos en función especialmente de la temperatura de cocción, del sistema de vulcanización adoptado, de la cinética de vulcanización de la composición considerada o también del tamaño del neumático.
- 15 El sistema de vulcanización propiamente dicho es preferentemente a base de azufre y de un acelerador primario de vulcanización, en particular de un acelerador de tipo sulfenamida. A este sistema de vulcanización de base se añaden, incorporados en el curso de la primera fase no productiva y/o en el curso de la fase productiva, diversos aceleradores secundarios o activadores de vulcanización conocidos, tales como óxido de cinc, ácido esteárico, derivados de guanidina (en particular difenil-guanidina), etc. El azufre se utiliza en un porcentaje preferente comprendido entre 0,5 y 10 pce, más preferentemente comprendido entre 0,5 y 5,0 pce, por ejemplo entre 0,5 y 3,0 cuando la invención se aplica a una banda de rodadura de neumático. El acelerador primario de vulcanización se utiliza en un porcentaje preferente comprendido entre 0,5 y 10 pce, más preferentemente comprendido entre 0,5 y 5,0 pce, en particular cuando la invención se aplica a una banda de rodadura de neumático.
- 20 y 10 pce, más preferentemente comprendido entre 0,5 y 5,0 pce, por ejemplo entre 0,5 y 3,0 cuando la invención se aplica a una banda de rodadura de neumático. El acelerador primario de vulcanización se utiliza en un porcentaje preferente comprendido entre 0,5 y 10 pce, más preferentemente comprendido entre 0,5 y 5,0 pce, en particular cuando la invención se aplica a una banda de rodadura de neumático.
- 25 Cae por su propio peso que la invención se refiere a las composiciones de caucho precedentemente descritas, tanto en estado denominado "crudo" (esto es, antes de la cocción) como en estado denominado "cocido" o "vulcanizado" (o sea después de la reticulación o vulcanización).

Las composiciones según la invención pueden utilizarse solas o en acoplamiento (o sea en mezcla) con cualquier otra composición de caucho utilizable para la fabricación de neumáticos.

III. Ejemplos de realización de la invención

En los ejemplos de realización que siguen, la invención se utilizó con un polisulfuro de bis-(propil-dimetil-silanol) de fórmula particular (II-2):



III-1. Síntesis del hidroxil-silano polisulfurado

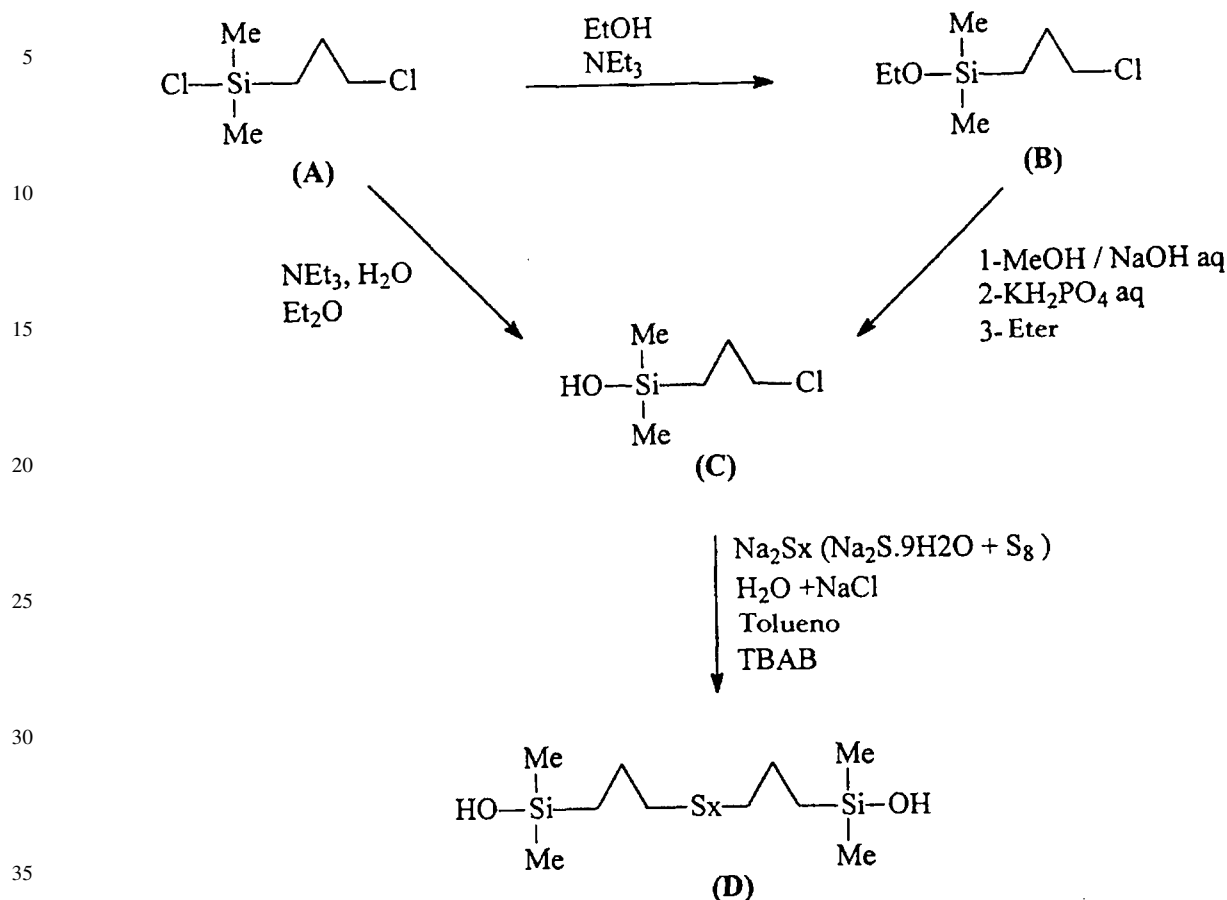
Este ensayo describe la síntesis del polisulfuro de fórmula (II-2) anterior (de aquí en adelante denominado producto D) según un procedimiento realizado en dos o tres etapas, a partir de cloropropil-dimetil-clorosilano (de aquí en adelante denominado producto A), a través de cloropropil-dimetil-etoxi-silano (de aquí en adelante denominado producto B; vía opcional) y cloropropil-dimetil-silanol (de aquí en adelante denominado producto C).

55

60

65

El esquema de síntesis aplicado fue el siguiente:



a) Preparación de cloropropil-dimetil-etoxi-silano (producto B)

40 La primera etapa consistió en una alcoholisis que permitió sustituir el cloro llevado por el átomo de silicio del producto A, por un grupo etoxilo (EtO) del etanol, realizándose esta reacción en presencia de trietil-amina destinada a capturar el ácido clorhídrico liberado en el curso de la reacción.

45 En un matraz de tres bocas, de 2 litros (previamente secado en una estufa durante 24 horas), coronado por un refrigerante y provisto de una agitación magnética, se introdujeron, bajo corriente de argón, 950 ml de etanol (calidad Normapur) y luego 288 ml de trietil-amina (2,07 moles, o sea 209 g) con ayuda de una jeringa. La mezcla se enfrió entonces a una temperatura de aproximadamente 5°C, antes de comenzar la adición del producto A (237,7 g, o sea 1,38 moles - producto de la compañía ABCR comercializado con la referencia SIC2336.0), realizada gracias a una bomba peristáltica; el ácido clorhídrico liberado se capturó inmediatamente por la trietil-amina, formando clorhidrato de trietil-amina.

55 Una vez terminado el vertido (después de aproximadamente 8 horas), se retiró el baño de hielo mientras que proseguía la agitación a la temperatura ambiente, toda la noche, bajo corriente de argón. Después de 8 horas, el análisis por CPG (cromatografía en fase gaseosa) mostró la desaparición del pico correspondiente al producto A de partida y la formación de cloropropil-dimetil-etoxi-silano (producto B). Se filtró entonces el medio de reacción en un tubo de Alhin, a fin de separar el producto B en disolución en el etanol del clorhidrato de trietil-amina.

60 El filtrado que contenía el producto B se concentró y luego se destiló bajo vacío (2 mm de Hg; temperatura del baño de aceite 70°C; temperatura en la parte superior de la columna 45°C), a fin de eliminar el exceso de trietil-amina libre y de aislar el producto B en estado puro.

65 Se recogieron así 160 g de un líquido incoloro cuyos análisis por RMN y por espectrometría de masas confirmaron que se trataba del producto B previsto que responde a la fórmula siguiente:

ES 2 267 842 T3

c) Preparación de hidroxil-silano polisulfurado (producto D)

En esta última etapa, el polisulfuro de sodio, generado por inserción de azufre en sulfuro de sodio Na_2S en medio acuoso, vino a sustituir al átomo de cloro de dos moléculas de producto C en disolución en tolueno. La reacción se llevó a cabo en presencia de un catalizador de transferencia de fase (TBAB) y de cloruro de sodio NaCl .

En un matraz de tres bocas, de 250 ml, coronado por un refrigerante y provisto de una agitación magnética, se introdujeron 3,50 g (o sea 14,5 mmoles de $\text{Na}_2\text{S}\cdot 9\text{H}_2\text{O}$, así como 1,40 g (o sea 43,7 mmoles) de azufre que se disolvieron en 40 ml de una disolución acuosa de NaCl (5,0 g o sea 85,8 mmoles) y 8 ml de tolueno. Esta mezcla se calentó a 85°C ; se observó, durante la subida de la temperatura, que el medio de reacción pasó del color amarillo al color rojo oscuro.

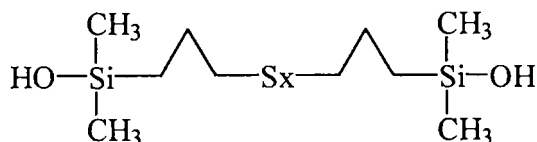
Una vez alcanzada la temperatura de consigna, se introdujeron, de una sola vez, 0,25 g de TBAB (o sea 0,77 mmoles), luego se comenzó la adición, gota a gota, del producto C (4,60 g o sea 28,6 mmoles) en disolución en 30 ml de tolueno. En el curso de la adición, la fase toluénica presentó un color rojo vivo que viró progresivamente a naranja, mientras que la fase acuosa, inicialmente de color rojo vivo, palideció hasta transformarse en incolora y clara, una vez terminado el vertido. La reacción prosiguió así durante 75 minutos, a la temperatura de 85°C , y luego el medio de reacción se enfrió bajo argón.

El medio de reacción se transvasó después a una ampolla de decantación, de forma que se aisló la fase toluénica, que se secó sobre sulfato de magnesio después de haberse lavado con agua. La disolución orgánica se filtró después y se recogió con éter antes de destilarse en un horno de bolas (40°C), a fin de evacuar el cloropropil-dimetil-silanol (producto C) residual.

Se recogieron finalmente 3,82 g de un líquido rojo-anaranjado viscoso cuyos análisis por RMN y espectrometría de masas confirmaron que contenía (en % en moles):

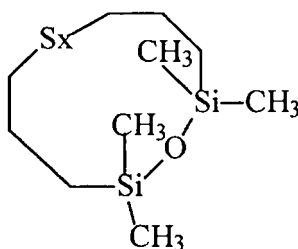
- aproximadamente 95% de polisulfuro de bis-(propil-dimetil-silanol) de fórmula (II-2):

(II-2)



- aproximadamente 5% de compuesto siloxano cíclico de fórmula (II-3):

(II-3)



El producto D así sintetizado estaba de hecho constituido por una distribución de polisulfuros, que iban de disulfuro ($x = 2$) a hexasulfuro ($x = 6$), centrado en un valor medio $x = 3,7$. El porcentaje de disulfuros S_2 , determinado por RMN, fue igual a aproximadamente 18% de restos polisulfuros.

Este producto estaba, pues, constituido, como es el caso especialmente para polisulfuros de alcoxisilanos como TESPT, por una distribución de polisulfuros cuyo valor medio de x estuvo próximo a 4. Se comprenderá que condiciones de síntesis modificadas permitirían obtener otras distribuciones de polisulfuros, con valores medios de x variables pro de preferencia comprendidos entre 2 y 6, más preferentemente comprendidos en un sector de 2 a 4.

ES 2 267 842 T3

III-2. Preparación de composiciones de caucho

Para los ensayos que siguen se procedió de la manera siguiente: se introdujeron en una mezcladora interna, llena al 70% y cuya la temperatura inicial de cuba fue de aproximadamente 60°C, el elastómero diénico (o, llegado el caso, la mezcla de elastómeros diénicos), la carga reforzante, el agente de acoplamiento y luego los otros diversos ingredientes, con excepción del sistema de vulcanización. Se realizó entonces un trabajo termomecánico (fase no productiva) en una o dos etapas (duración total de la amasadura igual a aproximadamente 7 minutos), hasta alcanzar una temperatura máxima de "caída" de aproximadamente 165°C. Se recuperó la mezcla así obtenida, se enfrió y después se añadió azufre y acelerador sulfenamida en un mezclador externo (homo-acabador) a 30°C, mezclando el conjunto (fase productiva) durante 3 a 4 minutos.

Las composiciones así obtenidas se calandraron luego en forma de placas (espesor igual a 2 a 3 mm) o de hojas finas de caucho para la medida de sus propiedades físicas o mecánicas, o se extrusionaron para formar perfiles utilizables directamente, después del recorte y/o ensamblaje en las dimensiones deseadas, por ejemplo como productos semi-acabados para neumáticos, en particular como bandas de rodadura de neumáticos.

III-3. Ensayos de caracterización

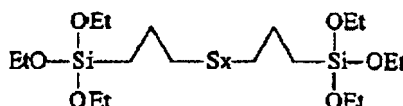
Este ensayo tuvo por objeto demostrar las prestaciones mejoradas de una composición de acuerdo con la invención, comparada con una composición convencional utilizando TESPT.

Por tanto, se prepararon para ello dos composiciones de caucho a base de elastómeros diénicos (SSBR y BR) reforzadas con sílice, designadas C-1 y C-2, estando estas composiciones destinadas a bandas de rodadura para neumáticos de turismo. Estas dos composiciones fueron idénticas, con la excepción del agente de acoplamiento utilizado:

- composición C-1: TESPT;
- composición C-2: producto D sintetizado anteriormente.

Los dos organosilanos ensayados se utilizaron en un porcentaje inferior a 8 pce, representando esta cantidad menos de 10% en peso con respecto a la cantidad de carga inorgánica reforzante. Se recuerda que TESPT es tetrasulfuro de bis (3-trietoxi-silil-propilo), de fórmula $[(C_2H_5O)_3Si(CH_2)_3S_2]_2$; se comercializa, por ejemplo, por la compañía Degussa con la denominación "Si69" (o "X50S" cuando está soportado con 50% en peso sobre negro de carbono), o también por la compañía Witco con la denominación "Silquest A1289" (en ambos casos, mezcla comercial de polisulfuros S_x con un valor medio para x próximo a 4).

La fórmula desarrollada de TESPT es:



Se notará que la estructura anterior es muy próxima a la del hidroxil-silano de fórmula (II-2), no diferenciándose de este último más que por la presencia de un grupo hidroxilo y de dos metilos en lugar de los tres grupos alcoxilos convencionales.

Las Tablas 1 y 2 dan la formulación de las dos composiciones (Tabla 1 - porcentajes de los diferentes productos expresados en pce), sus propiedades antes y después de la cocción (aproximadamente 30 minutos a 150°C); el sistema de vulcanización estuvo constituido por azufre y sulfenamida. Las dos composiciones ensayadas contenían, además (no indicado en la Tabla 1) una pequeña proporción de negro de carbono N330 (6 pce) utilizada como agente de pigmentación negro y anti-UV.

Las Figuras 1 y 2 anexas reproducen respectivamente los reogramas (par en dN.m en función de la duración de la vulcanización en minutos) y las curvas de módulo (en MPa) en función del alargamiento (en %); estas curvas se denominaron C1 y C2 en la Figura 1, y luego C1' y C2' en la Figura 2, y corresponden respectivamente a las composiciones C-1 y C-2.

El examen de los diferentes resultados de la Tabla 2 condujo a las observaciones siguientes:

- la composición de la invención C-2 mostró un tiempo de chamuscado más corto que el de la composición testigo C-1, pero este tiempo T5 fue suficiente para ofrecer un margen de seguridad satisfactorio frente al problema del chamuscado;

- los valores de plasticidad Mooney quedaron bajos (85 a 90 UM) en todos los casos, siendo, por otra parte, el valor más bajo registrado en la composición C-2; esto fue un indicador de una aptitud muy buena de las composiciones de

ES 2 267 842 T3

la invención para su utilización, en estado crudo, al menos tan buena como la de las composiciones convencionales que utilizan polisulfuros de alcoxi-silanos;

5 - después de la cocción, la composición de la invención C-2, comparada con la composición testigo, presentó valores de módulo bajo fuerte deformación (M100 y M 300) y una relación (M300/M100) muy próximas, otro tanto de indicadores claros para el especialista de la calidad del refuerzo aportada por la carga inorgánica y su agente de acoplamiento;

10 - las propiedades de histéresis aparecieron ligeramente mejoradas para la composición de la invención, como se ilustró por un valor más bajo de $tg(\delta)_{max}$ (sinónimo de una baja resistencia a la rodadura);

- por último y sobre todo, se notó que la composición de la invención, se distinguió, de forma inesperada, por una constante de velocidad de conversión K que fue más de dos veces superior a la de la composición testigo; en otros términos, la cocción de la composición pudo realizarse en un tiempo claramente más corto.

15 Los reogramas de la Figura 1 anexa confirmaron bien la superioridad de la composición de la invención C-2; demora de la inducción próxima a la de la composición testigo; par máximo idéntico al de la composición testigo, pero alcanzado en un tiempo claramente más corto; constante de velocidad de conversión K más elevada.

20 La Figura 2 confirmó también las observaciones precedentes: la curva C2' (composición C-2) y la curva C1' (composición testigo C-1), estuvieron prácticamente confundidas, en particular para los mayores alargamientos que son representativos del refuerzo y, por tanto, de la aptitud de las composiciones de caucho para resistir el desgaste.

25 En resumen, el comportamiento global de la composición C-2 de la invención ilustró, no solamente una alta calidad del enlace (o acoplamiento) entre la carga inorgánica reforzante y el elastómero diénico, al menos igual a la disponible con polisulfuros de alcoxi-silanos usuales tales como TESPT, sino también, de manera inesperada, una aptitud para la vulcanización muy claramente mejorada.

30 El reemplazamiento de estos alcoxi-silanos por hidroxil-silanos, presentó, por otra parte, una ventaja notable desde el punto de vista del medio ambiente y del problema de desprendimiento de los VOC ("*volatile organic compounds*"), siendo en efecto los grupos alcoxilos de estos alcoxi-silanos (tales como los grupos etoxilos de TESPT), el origen del desprendimiento de alcohol (etanol), tanto en el curso de la fabricación de las propias composiciones de caucho, como durante la cocción de los artículos de caucho que incorporan estas composiciones.

35 La invención encuentra aplicaciones particularmente ventajosas en las composiciones de caucho utilizables para la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos que presentan, a la vez, una baja resistencia a la rodadura y una resistencia elevada al desgaste, en particular cuando estas bandas de rodadura están destinadas a neumáticos para vehículos de turismo o para vehículos industriales del tipo Peso-pesado.

40 **TABLA 1**

Composición N°:	C-1	C-2
SBR(1)	75	75
BR(2)	25	25
silíce(3)	80	80
alcoxi-silano (4)	6,4	-
producto D (5)	-	4,6
DPG (6)	1,5	1,5
ZnO	2,5	2,5
ácido esteárico	2	2
antioxidante (7)	1,9	1,9
azufre	1,1	1,1
acelerador (8)	2	2

(1) SBR con 59,5% de restos 1-2 polibutadieno; 26,5% de estireno; ampliado con 37,5% de aceite aromático (37,5 pce de aceite por 100 pce de SBR sec); Tg = -29°C; expresado en SBR sec;

60 (2) BR con 4,3% de 1-2; 2,7% de trans; 93% de cis 1-4(Tg = -106°C);

(3) silíce tipo "HD" -"Zeosil 1165MP" de la compañía Rhodia en forma de microperlas (BET y CTAB: aproximadamente 150-160 m² /g);

(4) TESPT ("Si69" de la compañía DEGUSSA-HÜLS);

65 (5) producto D sintetizado (polisulfuro de bis-(propildimetil-silano) de 95% en moles);

(6) difenil-guanidina ("Vulcacit D" de la compañía Bayer);

(7) N-1,3-dimetil-butyl-N-fenil-para-fenilendiamina ("Santoflex 6-PPD" de la compañía Flexsys);

(8) N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida ("Santocure CBS" de la compañía Flexsys).

ES 2 267 842 T3

TABLA 2

Composición N°	C-1	C-2
5		
<u>Propiedades antes de la cocción</u>		
	90	85
	20	13
10	9	7
	41	21
	0,14	0,32
	32	14
15	17,8	19,6
<u>Propiedades después de la cocción</u>		
	7,0	6,8
	2,6	2,8
20	4,4	4,3
	1,7	1,6
	0,310	0,299
	20,6	20,8
25	416	443
30		
35		
40		
45		
50		
55		
60		
65		

ES 2 267 842 T3

REIVINDICACIONES

1. Composición elastomérica a base de al menos un elastómero diénico, una carga inorgánica como carga reforzante, un organosilano polifuncional como agente de acoplamiento (carga inorgánica/elastómero diénico), portadora de al menos dos funciones indicadas "X" e "Y", injertable, por una parte en el elastómero mediante la función X, y por otra parte, en la carga inorgánica mediante la función Y, **caracterizada** porque dicha función Y es una función hidroxil-sililo ($\equiv\text{Si-OH}$).

2. Composición según la reivindicación 1, eligiéndose el elastómero diénico en el grupo constituido por polibutadienos, caucho natural, poliisoprenos de síntesis, copolímeros de butadieno, copolímeros de isopreno y mezclas de estos elastómeros.

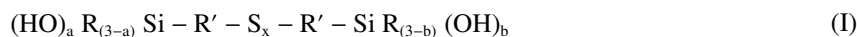
3. Composición según la reivindicación 2, eligiéndose los copolímeros de butadieno y los de isopreno entre copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno-isopreno, copolímeros de isopreno-estireno, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de butadieno-estireno-isopreno y mezclas de estos copolímeros.

4. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, que contiene entre 10 y 200 pce (partes en peso por cien de elastómero) de carga inorgánica reforzante.

5. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, estando comprendida la cantidad de hidroxil-silano entre 1 y 20 pce.

6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, siendo el hidroxil-silano portador de un grupo azufrado como función X, de preferencia un polisulfuro de hidroxil-silano.

7. Composición según la reivindicación 6, respondiendo el polisulfuro de hidroxil-silano a la fórmula general:



en la que:

- los radicales R, idénticos o diferentes, son grupos hidrocarbonados que contienen de preferencia de 1 a 15 átomos de carbono;

- los radicales R' idénticos o diferentes, son grupos de enlace divalentes que contienen con preferencia de 1 a 18 átomos de carbono;

- a y b, idénticos o diferentes, son iguales a 1 ó 2; y

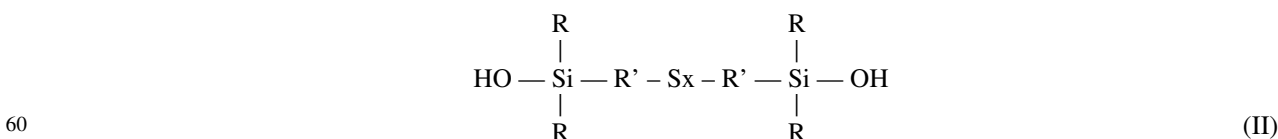
- x es superior o igual a 2.

8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, siendo el hidroxil-silano un mono-hidroxil-silano ($a = b = 1$).

9. Composición según las reivindicaciones 7 u 8, en la que los radicales R se eligen entre alquilos de C_1 - C_6 , cicloalquilos de C_5 - C_8 y el radical fenilo; los radicales R' se eligen entre alquilenos de C_1 - C_{18} y arilenos de C_6 - C_{12} .

10. Composición según la reivindicación 9, eligiéndose los radicales R entre alquilos de C_1 - C_6 y los radicales R' entre alquilenos de C_1 - C_{10} .

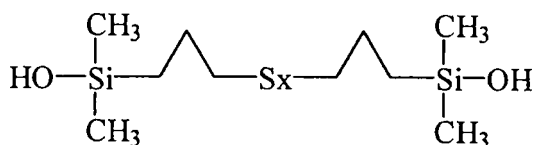
11. Composición según la reivindicación 10, siendo el hidroxil-silano un polisulfuro de monohidroxil-silano de fórmula (II):



en la que los radicales R son alquilos de C_1 - C_3 , de preferencia metilo; los radicales R' son alquilenos de C_1 - C_4 , de preferencia metileno, etileno o propileno; x es superior o igual a 2.

ES 2 267 842 T3

12. Composición según la reivindicación 11, siendo el hidroxil-silano un polisulfuro de bis(propil-dimetil-silano) de fórmula particular (II-2):



13. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, representando la cantidad de hidroxil-silano entre 0,5% y 20% en peso con respecto a la cantidad de carga inorgánica reforzante.

14. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13, siendo la carga inorgánica reforzante mayoritariamente sílice.

15. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, formando la carga inorgánica reforzante la totalidad de la carga reforzante.

16. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, que contiene, además, negro de carbono.

17. Composición según la reivindicación 16, estando presente el negro de carbono en un porcentaje comprendido entre 2 y 20 pce.

18. Composición según la reivindicación 17, estando presente el negro de carbono en un porcentaje comprendido en un intervalo de 5 a 15 pce.

19. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18, siendo el elastómero diénico un copolímero de butadieno-estireno (SBR) con un contenido de estireno comprendido entre 20 y 30% en peso, un contenido de enlaces vinílicos de la parte butadiénica comprendido entre 15% y 65%, un contenido de enlaces 1,4-trans comprendido entre 20% y 75% y una temperatura de transición vítrea comprendida entre -20°C y -55°C.

20. Composición según la reivindicación 19, siendo el SBR un SBR preparado en disolución (SSBR).

21. Composición según las reivindicaciones 19 ó 20, utilizándose el SBR en mezcla con polibutadieno.

22. Composición según la reivindicación 21, poseyendo el polibutadieno más de 90% de enlaces 1,4-cis.

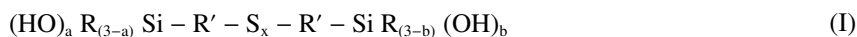
23. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 18, siendo el elastómero diénico un elastómero isoprenico, de preferencia un poliisopreno de síntesis o caucho natural.

24. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 23, **caracterizada** porque se encuentra en estado vulcanizado.

25. Procedimiento para preparar una composición elastomérica de cinética mejorada de vulcanización, **caracterizado** porque se incorpora a al menos un elastómero diénico, al menos una carga inorgánica como carga reforzante y un organosilano polifuncional como agente de acoplamiento (carga inorgánica/elastómero diénico), portador de al menos dos funciones denominadas "X" e "Y", injertable por una parte en el elastómero mediante la función X y, por otra parte en la carga inorgánica mediante la función Y, siendo dicha función Y una función hidroxil-sililo ($\equiv\text{Si}-\text{OH}$), y porque se amasa termomecánicamente el conjunto, en una o varias etapas, hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 110°C y 190°C.

26. Procedimiento según la reivindicación 25, siendo el organosilano un hidroxil-silano azufrado, de preferencia un polisulfuro de hidroxil-silano.

27. Procedimiento según la reivindicación 26, respondiendo el polisulfuro de hidroxil-silano a la fórmula general (I):



en la que:

- los radicales R, idénticos o diferentes, son grupos hidrocarbonados que contienen de preferencia de 1 a 15 átomos de carbono;

- los radicales R', idénticos o diferentes, son grupos de enlace divalentes que contienen de preferencia de 1 a 18 átomos de carbono;

ES 2 267 842 T3

- a y b, idénticos o diferentes, son iguales a 1 ó 2; y

- x es superior o igual a 2.

5 28. Procedimiento según la reivindicación 27, siendo el hidroxisilano un mono-hidroxisilano (a = b = 1).

29. Utilización de una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24 para la fabricación de neumáticos o de productos semiacabados destinados a neumáticos, estando elegidos estos productos semiacabados en particular en el grupo constituido por bandas de rodadura, subcapas, capas de corona, flancos, capas de carcasa, talones, protectores, cámaras de aire y gomas interiores estancas para neumáticos sin cámara.

10 30. Neumático que contiene una composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24.

15 31. Producto semiacabado para neumático que contiene una composición de caucho de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 24, estando elegido este producto en particular en el grupo constituido por bandas de rodadura, subcapas de estas bandas de rodadura, capas de corona, flancos, capas de carcasa, talones, protectores, cámaras de aire y gomas interiores estancas para neumáticos sin cámara.

20 32. Producto semiacabado según la reivindicación 31, que consiste en una banda de rodadura de neumático.

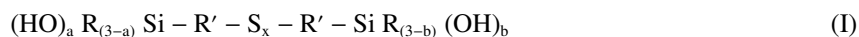
33. Banda de rodadura de neumático según la reivindicación 32, formada por una composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones 19 a 23.

25 34. Neumático que contiene una banda de rodadura según la reivindicación 33.

35 35. Utilización como agente de acoplamiento (carga inorgánica/elastómero diénico), en una composición a base de elastómero diénico reforzado por una carga inorgánica, de un organosilano polifuncional portador de al menos dos funciones indicadas "X" e "Y", injertable, por una parte en el elastómero mediante la función X, y, por otra parte en la carga inorgánica mediante la función Y, **caracterizada** porque dicha función Y es una función hidroxil-sililo ($\equiv\text{Si-OH}$).

36. Utilización según la reivindicación 35, siendo el organosilano un hidroxil-silano azufrado, de preferencia un polisulfuro de hidroxil-silano.

37. Utilización según la reivindicación 36, respondiendo el polisulfuro de hidroxil-silano a la fórmula general (I):



40 en la que:

- los radicales R, idénticos o diferentes, son grupos hidrocarbonados que contienen de preferencia de 1 a 15 átomos de carbono;

45 - los radicales R', idénticos o diferentes, son grupos de enlace divalentes que contienen de preferencia de 1 a 18 átomos de carbono;

- a y b, idénticos o diferentes, son iguales a 1 ó 2; y

50 - x es superior o igual a 2.

38. Utilización según la reivindicación 37, siendo el hidroxil-silano un mono-hidroxil-silano (a = b = 1).

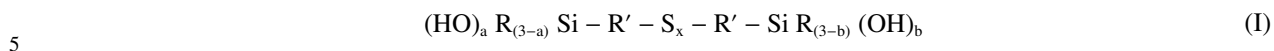
55 39. Procedimiento para acoplar una carga inorgánica y un elastómero diénico, en una composición elastomérica, **caracterizado** porque se incorpora a al menos un elastómero diénico, al menos una carga inorgánica como carga reforzante y un organosilano polifuncional, portador de al menos dos funciones indicadas "X" e "Y", injertable, por una parte en el elastómero mediante la función X, y por otra parte en la carga inorgánica mediante la función Y, siendo dicha función Y una función hidroxil-sililo ($\equiv\text{Si-OH}$), y porque se amasa termomecánicamente el conjunto, en una o varias etapas, hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 110°C y 190°C.

60 40. Procedimiento según la reivindicación 39, siendo el organosilano un hidroxil-silano azufrado, de preferencia un polisulfuro de hidroxil-silano.

65

ES 2 267 842 T3

41. Procedimiento según la reivindicación 40, respondiendo el polisulfuro de hidroxisilano a la fórmula general (I):



en la que:

10 - los radicales R, idénticos o diferentes, son grupos hidrocarbonados que contienen de preferencia de 1 a 15 átomos de carbono;

- los radicales R', idénticos o diferentes, son grupos divalentes que contienen, de preferencia, de 1 a 18 átomos de carbono;

15 - a y b, idénticos o diferentes, son iguales a 1 ó 2; y

- x es superior o igual a 2.

20 42. Procedimiento según la reivindicación 41, siendo el hidroxi-silano un mono-hidroxi-silano (a = b = 1).

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Fig. 1

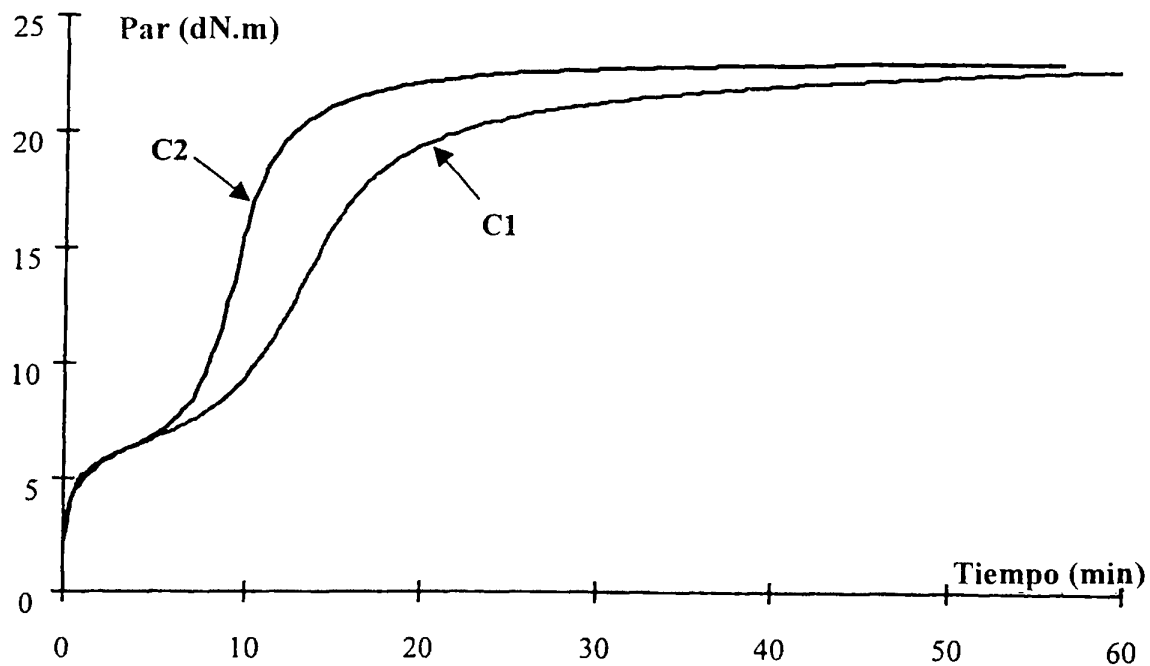


Fig. 2

