



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 270 189**

51 Int. Cl.:
C08K 3/00 (2006.01)
C08K 9/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **04002664 .3**
86 Fecha de presentación : **06.02.2004**
87 Número de publicación de la solicitud: **1447424**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **18.08.2004**

54 Título: **Compuestos elastoméricos con cargas de sílice.**

30 Prioridad: **13.02.2003 CA 2418822**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

73 Titular/es: **Lanxess Inc.**
1265 Vidal Street South
Sarnia, Ontario N7T 7M2, CA

72 Inventor/es: **Resendes, Rui y**
Odegaard, Shayna

74 Agente: **Carpintero López, Francisco**

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Compuestos elastoméricos con cargas de sílice.

5 Campo de la invención

La presente invención se refiere a elastómeros de butilo halogenados con carga de sílice, en particular a elastómeros de bromobutilo (BIIR).

10 Antecedentes de la invención

Se sabe que cargas de refuerzo tales como negro de carbono y sílice mejoran mucho las propiedades de resistencia y fatiga de los compuestos elastoméricos. También se sabe que se produce una interacción química entre el elastómero y la carga. Por ejemplo, la interacción entre negro de carbono y elastómeros altamente insaturados como polibutadieno (BR) y copolímeros de de estireno butadieno (SBR) se produce a causa del gran número de dobles enlaces carbono-carbono presentes en estos copolímeros. Los elastómeros de butilo pueden tener únicamente un décimo, o menos, de los dobles enlaces carbono-carbono que se encuentran en BR y SBR, y se sabe que los compuestos hechos de elastómeros de butilo interaccionan mal con el negro de carbono. Por ejemplo, un compuesto preparado mezclando negro de carbono con una combinación de BR y elastómeros de butilo tiene como resultado dominios de BR, que contienen la mayoría del negro de carbono, y dominios de butilo que contienen muy poco negro de carbono. También se sabe que los compuestos de butilo presentan una mala resistencia a la abrasión.

La solicitud de patente canadiense 2.293.149 muestra que es posible producir composiciones elastoméricas de butilo cargadas con propiedades muy mejoradas mediante la combinación de elastómeros de butilo con sílice y silanos específicos. Estos silanos actúan como agentes de dispersión y de unión entre el elastómero de butilo halogenado y la carga. Sin embargo, una desventaja del uso de silanos es la evolución de alcohol durante el procedimiento de fabricación y potencialmente durante el uso del artículo fabricado producido a través de este procedimiento. Además, los silanos incrementan de forma significativa el coste del artículo fabricado resultante.

La solicitud de patente canadiense en tramitación con la presente 2.339.080 describe compuestos elastoméricos de halobutilo con carga que comprenden ciertos compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo estimula la interacción de elastómeros de halobutilo con negro de carbono y cargas minerales, lo que tiene como resultado propiedades de compuesto mejoradas tales como resistencia a la tracción y a la abrasión (DIN).

La solicitud de patente canadiense en tramitación con la presente 2.368.363 describe compuestos elastoméricos de halobutilo con carga que comprenden elastómeros de halobutilo, al menos una carga mineral en presencia de compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y al menos un compuesto silazano. Sin embargo, dicha solicitud no menciona las cargas minerales que se pre-modifican con compuestos orgánicos que contienen al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y compuestos silazano.

El documento EP-A-1 362 884 se refiere a un procedimiento para preparar composiciones que contienen elastómeros de halobutilo y cargas minerales que comprenden la etapa de mezclar al menos una carga mineral en la que la superficie de dichas cargas minerales se ha modificado con al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo.

Sumario de la invención

La presente invención proporciona un procedimiento para preparar composiciones que contienen elastómeros de halobutilo y al menos una carga mineral que se ha reaccionado con al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y al menos un compuesto de silazano antes de mezclar dicha carga (pre-reacción) con dicho elastómero de halobutilo. En particular proporciona un medio para producir tales composiciones con carga sin la evolución de alcohol y a costes significativamente reducidos, en comparación con los procedimientos conocidos en la técnica.

Se ha descubierto que se mejora la interacción de elastómeros de halobutilo con dichas carga(s) pre-reaccionadas, lo que tiene como resultado mejores propiedades del compuesto tales como resistencia a la tracción y resistencia a la abrasión (DIN). Se cree que los compuestos de este tipo ayudan a la dispersión y a la unión de la sílice al elastómero halogenado.

De acuerdo con esto, en otro aspecto la presente invención proporciona un procedimiento que comprende mezclar un elastómero de halobutilo con al menos una carga mineral que ha sido reaccionada con al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y al menos un compuesto de silazano antes de mezclar dicha carga (pre-reacción) con dicho elastómero de halobutilo y polimerizar el elastómero de halobutilo con carga resultante.

El elastómero de halobutilo que se mezcla con la carga mineral pre-reaccionada (es decir dicha carga que se ha hecho reaccionar con al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y opcionalmente con al menos un compuesto de silazano) puede ser una mezcla con otro elastómero o compuesto elastomérico. El elastómero de halobutilo debería constituir más del 5% de una mezcla tal. Preferentemente, el elastómero de halobutilo debería constituir al menos un 10% de una mezcla tal. Más preferentemente el elastómero de halobutilo debería constituir al menos el 50% de una mezcla tal. En la mayoría de los casos se prefiere no usar mezclas sino usar el elastómero de halobutilo como el único elastómero. Sin embargo, si se tienen que usar mezclas el otro elastómero puede ser, por ejemplo, goma natural, polibutadieno, estireno-butadieno o policloloropreno o un compuesto elastomérico que contiene uno o más de estos elastómeros.

El elastómero de halobutilo cargado se puede polimerizar para obtener un producto que posea propiedades mejoradas, por ejemplo en la resistencia a la abrasión, la resistencia a la rodadura y la tracción. La polimerización se puede efectuar con azufre. La cantidad preferida de azufre se encuentra en el intervalo de 0,3 a 2,0 partes en peso por cien partes de goma. También se puede usar un activador, por ejemplo óxido de cinc, en una cantidad en el intervalo de 0,5 partes a 2 partes en peso. Antes de la polimerización también se pueden añadir al elastómero otros ingredientes, por ejemplo ácido esteárico, antioxidantes o aceleradores. A continuación se realiza la polimerización con azufre del modo conocido. Véase, por ejemplo, el capítulo 2, "The Compounding and Vulcanization of Rubber", de "Rubber Technology", 3ª edición, publicada por Chapman & Hall, 1995, cuya descripción se incorpora por referencia en relación a las jurisdicciones que permiten este procedimientos.

También se pueden usar otros agentes de curado que se sabe que polimerizan los elastómeros de halobutilo. Por ejemplo se sabe que una serie de compuestos polimerizan los elastómeros de halobutilo, tales como bis dieneófilos (por ejemplo m-fenil-bis-maleinimida, HVA2), resinas fenólicas, aminas, aminoácidos, peróxidos, óxido de cinc y similares. También se pueden usar combinaciones de los agentes de curado mencionados anteriormente.

El elastómero de halobutilo con carga mineral de la invención se puede mezclar con otros elastómeros o compuestos elastoméricos antes de que se someta a polimerización con azufre.

Descripción detallada de la invención

La frase "elastómero(s) de halobutilo" como se usa en la presente memoria descriptiva se refiere a un elastómero de butilo clorado o bromado. Se prefieren los elastómeros de butilo bromados y la invención se ilustra, a modo de ejemplo, con referencia a tales elastómeros de bromobutilo. Sin embargo, debería entenderse que la invención se extiende hasta el uso de elastómeros de butilo clorados.

Los elastómeros de butilo bromados pueden obtenerse mediante brominación de goma de butilo (que es un copolímero de una isoolefina, normalmente isobutileno y un comonómero que normalmente es una diolefina conjugada de C₄ a C₆, preferentemente isopreno- (copolímeros bromados de isobuteno-isopreno BIIR)). Sin embargo pueden usarse comonómeros distintos a las diolefinas conjugadas, y se hace mención a los comonómeros aromáticos de vinilo sustituidos con alquilo tales como estireno(s) sustituido(s) con alquilo C₁-C₄. Un ejemplo de tal elastómero que está disponible comercialmente es el copolímero de metilestireno isobutileno bromado (BIMS) en el que el comonómero es p-metilestireno.

Normalmente los elastómeros de butilo bromados comprenden en el intervalo de 0,1 a 10 porcentaje en peso de unidades repetidas derivadas de diolefina (preferentemente isopreno) y en el intervalo de 90 a 99,9 porcentaje en peso de unidades repetidas derivadas de isoolefina (preferentemente isobutileno) (sobre la base del contenido en hidrocarburos del polímero) y en el intervalo de 0,1 a 9 porcentaje en peso de bromo (sobre la base del polímero de bromobutilo). Un polímero de bromobutilo típico posee un peso molecular, expresado como la viscosidad de Money de acuerdo con la DIN 53 523 (ML 1 + 8 a 125°C), en el intervalo de 25 a 60.

Para usar en la presente invención, el elastómero de butilo bromado preferentemente contiene en el intervalo de 0,5 a 5 porcentaje en peso de unidades repetidas derivadas de isopreno (sobre la base del contenido en hidrocarburos del polímero) y en el intervalo de 95 a 99,5 porcentaje en peso de unidades repetidas derivadas de isobutileno (sobre la base del contenido en hidrocarburos del polímero) y en el intervalo de 0,2 a 3 porcentaje en peso, preferentemente de 0,75 a 2,3 porcentaje en peso, de bromo (sobre la base del polímero de butilo bromado).

Al elastómero de butilo bromado se puede añadir un estabilizante. Entre los estabilizantes adecuados se incluyen estearato de calcio y aceite de soja epoxidizado, preferentemente usado en una cantidad en el intervalo de 0,5 a 5 partes en peso por 100 partes en peso de la goma de butilo bromada (phr).

Entre los ejemplos de elastómeros de butilo bromados adecuados se incluyen Bayer Bromobutyl[®] 2030, Bayer Bromobutyl[®] 2040 (BB2040) y Bayer Bromobutyl[®] X2 disponibles comercialmente en Bayer. El Bayer BB2040 posee una viscosidad de Money (ML 1+8 @ 125°C) DE 39 ± 4, un contenido en bromo de 2,0 ± 0,3 %p y un peso molecular aproximado de 500.000 gramos por mol.

El elastómero de butilo bromado usado en el procedimiento de esta invención también puede ser un copolímero injertado de una goma de butilo bromado y un polímero basado en un monómero de diolefina conjugada. Nuestra solicitud de patente canadiense en tramitación con la presente 2.279.085 está dirigida hacia un procedimiento para

ES 2 270 189 T3

preparar tales copolímeros injertados mediante la mezcla de butilo bromado sólido con un polímero sólido basado en un monómero de diolefina conjugada que también incluye algunos enlaces C-S-(S)_n-C, donde n es un número entero de 1 a 7, y la mezcla se lleva a cabo a una temperatura superior a 50°C y durante un tiempo suficiente para producir injertos. La descripción de esta solicitud se incorpora en la presente memoria descriptiva en referencia a las jurisdicciones que permiten este procedimiento. El elastómero de bromobutilo del copolímero injertado puede ser cualquiera de los descritos anteriormente. Generalmente, las diolefinas conjugadas que se pueden incorporar en el copolímero injertado poseen la fórmula estructural:



en la que R es un átomo de hidrógeno o un grupo alquilo que contiene de 1 a 8 átomos de carbono y en la que R₁ y R₁₁ pueden ser iguales o diferentes y se seleccionan del grupo compuesto por átomos de hidrógeno y grupos alquilo que contienen de 1 a 4 átomos de carbono. Algunos ejemplos no limitantes representativos de diolefinas conjugadas adecuadas incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 2-metil-1,3-pentadieno, 4-butil-1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-pentadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-octadieno, 2,3-dibutil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-pentadieno, 2-etil-1,3-butadieno y similares. Se prefieren los monómeros de diolefina conjugada que contienen de 4 a 8 átomos de carbono, siendo especialmente preferidos 1,3-butadieno e isopreno.

El polímero basado en un monómero de dieno conjugado puede ser un homopolímero, o un copolímero de dos o más monómeros de dieno conjugado, o un copolímero con un monómero aromático de vinilo.

Los monómeros aromáticos de vinilo que opcionalmente se pueden usar se seleccionan de forma que se puedan copolimerizar con los monómeros de diolefina conjugados que se está empleando. En general se puede usar cualquier monómero aromático de vinilo que se sabe que polimeriza con iniciadores de metales órgano-alcalinos. Normalmente, tales monómeros aromáticos de vinilo contienen átomos de carbono en el intervalo de 8 a 20, preferentemente de 8 a 14 átomos de carbono. Algunos ejemplos de monómeros aromáticos de vinilo que se pueden copolimerizar de este modo incluyen estireno, alfa metil estireno, varios alquil estirenos, incluidos p-metilestireno, p-metoxi estireno, 1-vinilnaftaleno, 2-vinilnaftaleno, 4-vinil tolueno y similares. Se prefiere el estireno para la copolimerización con 1,3-butadieno solo o para la terpolimerización con 1,3-butadieno e isopreno.

El elastómero de butilo halogenado se puede usar solo o en combinación con otros elastómeros tales como:

| | |
|------|--|
| BR | polibutadieno |
| ABR | butadieno/copolímeros de acrilato de alquilo C ₁ -C ₄ |
| CR | policloropreno |
| IR | poliisopreno |
| SBR | estireno/copolímeros de butadieno con contenido en estireno de 1 a 60, preferentemente de 20 a 50 %p |
| IIR | copolímeros de isobutileno/isopreno |
| NBR | butadieno/copolímeros de acrilonitrilo con contenido en acrilonitrilo de 5 a 60, preferentemente de 10 a 40 p% |
| HNBR | NBR parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado |
| EPDM | copolímeros de etileno/propileno/dieno |

La carga está compuesta por partículas de un mineral y entre los ejemplos se incluyen sílice, silicatos, arcilla (tal como bentonita), yeso, aluminio, dióxido de titanio, talco y similares, así como mezclas de los mismos.

Otros ejemplos son:

- Sílices altamente dispersas, preparadas, por ejemplo, mediante precipitación de soluciones de silicato o hidrólisis de llama de haluros de silicio, con áreas de superficie específicas de 5 a 1000, preferentemente de 20 a 400 m²/g (área de superficie específica BET), y con tamaños de partícula primaria de 10 a 400 nm; las sílices pueden también estar presentes opcionalmente como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos tales como los de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr y Ti;
- Silicatos sintéticos, tales como silicato de aluminio y silicato de metal alcalino térreo como

ES 2 270 189 T3

- Silicato de magnesio o silicato de calcio, como áreas de superficie específicas BET de 20 a 400 m²/g y diámetros de partícula primaria de 10 a 400 nm;
- Silicatos naturales, tales como caolín y otras sílices naturales;
- Fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (mantas, extruídos) o microesferas de vidrio;
- Óxidos metálicos, tales como óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de magnesio y óxido de aluminio;
- Carbonatos metálicos, tales como carbonato de magnesio, carbonato de calcio y carbonato de cinc;
- Hidróxidos metálicos, por ejemplo hidróxido de aluminio e hidróxido de magnesio; o combinaciones de los mismos.

Estas partículas minerales poseen grupos hidroxilo en su superficie, lo que las convierte en hidrófilas y oleófilas. Esto exacerba la dificultad de conseguir una buena interacción entre las partículas de carga y el elastómero de butilo. Para muchos fines, el mineral preferido es sílice, especialmente sílice preparada mediante la precipitación de dióxido de carbono de silicato de sodio.

Las partículas de sílice amorfa seca adecuadas para usar de acuerdo con la invención poseen un tamaño de partícula medio del aglomerado dentro del intervalo de 1 a 100 micrómetros, preferentemente entre 10 y 50 micrómetros y, más preferentemente, entre 10 y 25 micrómetros. Se prefiere que menos del 10 por ciento en volumen de las partículas de aglomerado tengan un tamaño por debajo de 5 micrómetros o por encima de 50 micrómetros. Además, una sílice amorfa seca adecuada posee un área de superficie BET, medida de acuerdo con la DIN (Norma Industrial Alemana) 66131, de entre 50 y 450 metros cuadrados por gramo y una absorción DBP, medida de acuerdo con la DIN 53601, de entre 150 y 400 gramos por 100 gramos de sílice, y una pérdida por desecación, medida de acuerdo con la DIN ISO 787/11, de 0 a 10 por ciento en peso. Cargas de sílice adecuadas están disponibles con las marcas HiSil® 210, HiSil® 233 y HiSil® 243, de PPG Industries Inc. También existen Vulkasil® S y Vulkasil® N, de Bayer AG.

Esas cargas minerales se pueden usar en combinación con cargas no minerales conocidas tales como

- negros de carbono; los negros de carbono a usar en la presente se preparan mediante el procedimiento con negro de humo, negro de horno o negro gas y poseen áreas de superficie BET de 20 a 200 m²/g, por ejemplo negros de carbono SAF, ISAF, HAF, FEF o GPF;

o

- geles de goma, especialmente los basados en polibutadieno, copolímeros de butadieno-estireno, copolímeros de butadieno/acrilonitrilo y policloropreno.

Normalmente las cargas no minerales no se usan como carga en las composiciones elastoméricas de halobutilo de la invención, aunque en algunas formas de realización pueden estar presentes en una cantidad de hasta 40 phr. Se prefiere que la carga mineral constituya al menos un 55% en peso de la cantidad total de la carga. Si la composición elastomérica de halobutilo de la invención se mezcla con otra composición elastomérica, la otra composición puede contener cargas minerales y/o no minerales.

El compuesto de silazano puede tener uno o más grupos de silazano, por ejemplo disilazanos. Se prefieren los compuestos de silazano orgánicos. Los ejemplos incluyen, entre otros, hexametildisilazano, heptametildisilazano, 1,1,3,3-tetrametildisilazano, 1,3-bis(clorometil)tetrametildisilazano, 1,3-divinil-1,1,3,3-tetrametildisilazano y 1,3-difeniltetrametildisilazano.

El compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo no está limitado a una clase especial de compuestos. Entre los ejemplos se incluyen proteínas, ácido aspártico, ácido 6-aminocaproico y otros compuestos que comprenden una función amino y un alcohol, tal como dietanolamina y trietanolamina. Preferentemente el compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo contiene un grupo alcohol primario y un grupo amina separados por puentes de metileno, que pueden ser ramificados. Tales compuestos tienen la fórmula general HO-A-NH₂, en la que A representa un grupo alquileo de C₁ a C₂₀, que puede ser lineal o ramificado.

Más preferentemente, el número de grupos metileno entre los dos grupos funcionales deberá estar en el intervalo de 1 a 4. Entre los ejemplos de aditivos preferidos se incluyen monoetanolamina y N,N-dimetilaminoetanol (DMAE).

La cantidad de carga pre-reaccionada a incorporar en el elastómero de halobutilo puede variar entre amplios límites. Las cantidades típicas de dicha carga varían de 20 partes a 250 partes en peso, preferentemente de 30 partes a 100 partes, más preferentemente de 40 a 80 partes por cien partes de elastómero. En los casos en los que está presente un compuesto de silazano, la cantidad del compuesto de silazano contenido en dicha carga normalmente está en el intervalo de 0,5 a 10 partes por cien partes de elastómero, preferentemente de 0,5 a 6, más preferentemente de 1 a 5 partes por cien partes de elastómero. La cantidad de compuesto que contiene hidroxilo y amina contenida en dicha

carga normalmente se encuentra en el intervalo de 0,5 a 10 partes por cien partes de elastómero, preferentemente de 1 a 3 partes por cien partes de elastómero. La carga mineral se hace reaccionar con al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y opcionalmente al menos un compuesto de silazano antes de mezclar la carga pre-reaccionada resultante con el elastómero(s). La reacción entre la carga y dichos compuesto(s) orgánicos que contienen al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y opcionalmente dichos compuesto(s) de silazano (reacción de derivatización de la carga) se efectúa mediante la suspensión de la carga mineral (p. ej., una sílice tal como HiSil® 233) en diluyentes orgánicos (p. ej., hexano) con agitación rápida. Una vez que se ha obtenido una suspensión estable se añaden los niveles adecuados de dicho compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y opcionalmente al menos un compuesto de silazano y/o opcionalmente otros aditivos. Tras la finalización de la reacción (preferentemente después de 8 horas), la carga pre-reaccionada se separa de la fase orgánica y se seca (opcionalmente al vacío hasta peso constante).

Además, hasta 40 partes de aceite de procesamiento, preferentemente de 5 a 20 partes, por cien partes de elastómero pueden estar presentes en la mezcla final que comprende la carga pre-reaccionada y elastómero(s). Además, puede haber un lubricante, por ejemplo un ácido graso tal como ácido esteárico, en una cantidad de hasta 3 partes en peso, más preferentemente en una cantidad de hasta 2 partes en peso.

El/los elastómero(s), la carga(s) pre-reaccionadas y opcionalmente otras carga(s) se mezclan, de forma adecuada a una temperatura en el intervalo de 25 a 200°C. Se prefiere que la temperatura en una de las etapas de mezclado sea superior a 60°C y particularmente se prefiere una temperatura en el intervalo de 90 a 150°C. Normalmente, el tiempo de mezclado no excede de una hora; normalmente es adecuado un tiempo en el intervalo de 2 a 30 minutos. El mezclado se lleva a cabo de forma adecuada en un mezclador de dos rodillos, que proporciona una buena dispersión de la carga dentro del elastómero. La mezcla también se puede llevar a cabo en un mezclador Banbury o en un mezclador interno miniatura tipo Haake o Brabender. Un extrusor también proporciona una buena mezcla y tiene la ventaja adicional de que permite tiempos de mezclado más cortos. También es posible llevar a cabo el mezclado en dos o más etapas. Además, el mezclado se puede llevar a cabo en aparatos diferentes, por ejemplo una etapa se puede llevar a cabo en un mezclador interno y otra en un extrusor.

La interacción incrementada entre la carga y el elastómero de halobutilo tiene como resultado propiedades mejoradas para el elastómero con carga. Estas propiedades mejoradas incluyen resistencia a la tracción superior, una resistencia a la abrasión mayor, menor permeabilidad y mejores propiedades dinámicas. Estos convierten a los elastómeros con carga en particularmente adecuados para una serie de aplicaciones, incluidas, entre otras, el uso en bandas de rodadura de neumáticos, paredes laterales de los neumáticos y revestimientos interiores de neumáticos, revestimientos de tanques, mangueras, cilindros, cintas transportadoras, cuchillas de polimerización, mascarillas de gas, envases y juntas farmacéuticas.

En una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de elastómero de bromobutilo, partículas de sílice, compuesto de silazano o de aditivo que contiene silazano/hidroxilo y amina y, opcionalmente, aceite diluyente de procesamiento, se mezclan en un triturador de dos rodillos a una temperatura de trituración nominal de 25°C. El compuesto mezclado se introduce a continuación en un triturador de dos rodillos y se mezcla a una temperatura superior a 60°C. Se prefiere que la temperatura de la mezcla no sea tan elevada, y más preferentemente que no exceda los 150°C, dado que temperaturas superiores pueden hacer que la polimerización progrese indeseablemente lejos y, por tanto, impida el posterior procesamiento. El producto de la mezcla de estos cuatro ingredientes a una temperatura no superior a 150°C es un compuesto que posee buenas propiedades esfuerzo/deformación y que puede procesarse con facilidad más en un triturador templado con la adición de agentes polimerizantes.

Las composiciones de goma de halobutilo con carga de la invención, y en particular las composiciones de goma de bromobutilo con carga, tienen muchos usos, pero cabe mencionar el uso en las composiciones para bandas de rodadura de neumáticos.

La invención además se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

Descripción de los análisis

Resistencia a la abrasión

DIN 53-516 (papel de lija de 60 grit)

Pruebas de propiedad dinámica

Las mediciones de RPA se obtuvieron con el uso de un Alpha Technologies RPA 2000 en funcionamiento a 100°C a una frecuencia de 6 cpm. Los barridos de deformación se midieron a deformaciones de 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 y 90°. Las muestras esfuerzo-deformación se prepararon mediante polimerización de una lámina macro a 170°C durante $t_{c90} + 5$ minutos, tras los cuales la muestra adecuada se sacó. El análisis se realizó a 70°C.

Reometría de polimerización

Reómetro ASTM D 52-89 MDR2000E a 1 ° arco y 1,7 Hz

5 *Descripción de los ingredientes y procedimiento general de mezclado*

HiSil® 233- sílice- producto de PPG

Sunpart® 2280- aceite parafínico producido por Sun Oil

10

Maglite® D- óxido de magnesio producido por CP Hall

La mezcla de elastómero de butilo bromado (en todos los casos Bromobutil 2030 comercial de Bayer) sílice, aceite y silazano o aditivo que contiene silazano/hidroxilo y amina se mezclaron en:

15

i) un mezclador interno tangencial Banbury a 77 rpm mientras se regula térmicamente con el uso de un conjunto Mokon a 40°C. Los compuestos se mezclaron durante un total de 6 minutos. La temperatura de la goma final varió de 140°C a 180°C.

20

ii) un triturador de dos rodillos de 25,4 cm X 50,8 cm con los rodillos funcionado a 24 y 32 rpm. El rodillo del triturador se estableció a 25°C, con un tiempo de incorporación total de 10 minutos. A continuación, los compuestos mezclados se “trataron con calor” durante otros 10 minutos, con la temperatura del rodillo a 110°C. La temperatura del goma fina fue de 125°C. A continuación se añadieron agentes polimerizantes a la muestra enfriada con el triturador a 25°C.

25

Ejemplos 1a y 1b (comparativos)

Los siguientes ejemplos ilustran el uso de sílice funcionalizada con HMDZ en un compuesto de bromobutilo (1a) en comparación con el uso de sílice no funcionalizada en un compuesto de bromobutilo (1b). La sílice funcionalizada se preparó suspendiendo HiSil® 233 en hexanos con agitación rápida. Una vez que se ha obtenido una suspensión estable se añadió la cantidad específica de HMDZ con el uso de una jeringa desechable. La reacción de funcionalización se dejó progresar, en agitación, durante 8 horas. En este punto, la sílice se separó de la fase orgánica y se secó, a 60°C, hasta peso constante. Los compuestos de bromobutilo (1a) y (1b) preparados posteriormente con sílice funcionalizado (1a) y no funcionalizado (1b) se mezclaron con el uso de un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm. El procedimiento de mezcla implicó mezclar el bromobutilo (BB2030) con la sílice en un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm a temperatura ambiente. Una vez que la sílice se incorporó en el BB2030, los compuestos se trataron con calor en el triturador a una temperatura de 110°C. Los polimerizantes (azufre, ácido esteárico y óxido de cinc) se añadieron posteriormente a temperatura ambiente con el uso de un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm. Los detalles asociados con la preparación de la sílice y el posterior compuesto de bromobutilo se pueden encontrar en la Tabla 1.

40

Las propiedades físicas de los compuestos resultantes se presentan en la Tabla 2. Como se puede observar de estos datos, el uso de sílice funcionalizada con HMDZ (1a) disminuye de forma significativa la pérdida de volumen por abrasión de este compuesto en comparación con el compuesto control (1b) que se preparó de forma análoga pero con el uso de HiSil 233 sin modificar. Es interesante el hecho de que el compuesto preparado con sílice funcionalizado con HMDZ poseía un tiempo t03 más prolongado (indicación de vulcanización de Money, cuanto mayor es el tiempo t03 mejor es la seguridad frente a la vulcanización) que el encontrado para el compuesto control.

45

El análisis RPA (figura 1) del compuesto preparado con sílice funcionalizada con HMDZ reveló una mejora significativa en la distribución de la carga, como queda evidenciado por el menor valor de G* a deformaciones bajas en comparación con el compuesto control basado en HiSil 233 sin modificar. El perfil esfuerzo-deformación (Figura 2) reveló pocas diferencias entre este compuesto y el control.

50

Ejemplos 2a y 2b (comparativos)

Los siguientes ejemplos ilustran el uso de sílice funcionalizada con DMAE en un compuesto de bromobutilo (2a) en comparación con el uso de sílice no funcionalizada en un compuesto de bromobutilo (2b). La sílice funcionalizada se preparó suspendiendo HiSil® 233 en hexanos con agitación rápida. Una vez que se obtuvo una suspensión estable se añadió la cantidad específica de DMAE con el uso de una jeringa desechable. La reacción de funcionalización se dejó progresar, en agitación, durante 8 horas. En este punto, la sílice se separó de la fase orgánica y se secó, a 60°C, hasta peso constante. Los compuestos de bromobutilo preparados posteriormente con sílice funcionalizada (2a) y no funcionalizada (2b) se mezclaron con el uso de un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm. El procedimiento de mezcla implicó mezclar el bromobutilo (BB2030) con la sílice en un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm a temperatura ambiente. Una vez que la sílice se incorporó en el BB2030, los compuestos se trataron con calor en el triturador a una temperatura de 110°C. Los polimerizantes (azufre, ácido esteárico y óxido de cinc) se añadieron posteriormente a temperatura ambiente con el uso de un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm. Los detalles asociados con la preparación de la sílice y los posteriores compuestos de bromobutilo se pueden encontrar en la Tabla 3.

65

ES 2 270 189 T3

Las propiedades físicas de los compuestos resultantes se presentan en la Tabla 4. Como se puede observar de estos datos, el uso de sílice funcionalizada con DMAE disminuye de forma significativa la pérdida de volumen por abrasión DIN de este compuesto en comparación con el compuesto control que se preparó de forma análoga pero con el uso de HiSil 233 sin modificar y el compuesto 1a. Es importante el hecho de que SE descubrió que el compuesto preparado con sílice funcionalizada con DMAE poseía un tiempo t03 sólo ligeramente menor que el encontrado para el compuesto control. Sin embargo, este tiempo t03 es significativamente más prolongado que el observado para los compuestos en los que se añade DMAE a una mezcla de BB2030 e HiSil 233 a través de enfoques de mezclado convencionales (véase la solicitud de patente canadiense en tramitación con la presente 2.339.080).

El análisis RPA (figura 3) del compuesto preparado con sílice funcionalizada con DMAE reveló una mejora significativa en la distribución de la carga, como queda evidenciado por el menor valor de G* a deformaciones bajas en comparación con el compuesto control basado en HiSil 233 sin modificar. El perfil esfuerzo-deformación (Figura 4) reveló una mejora sustancial en el grado de refuerzo en comparación que la observada para el compuesto control.

Ejemplos 3a (de acuerdo con la invención) y 3b (comparativos)

Los siguientes ejemplos ilustran el uso de sílice funcionalizada con HMDZ/DMAE (a niveles que corresponden a 1,45 phr de HMDZ y 2,8 phr de DMAE como se encuentra en el compuesto de bromobutilo final) en un compuesto de bromobutilo (3a) en comparación con el uso de sílice no funcionalizada en un compuesto de bromobutilo (3b). La sílice funcionalizada se preparó suspendiendo HiSil® 233 en hexanos con agitación rápida. Una vez que se obtuvo una suspensión estable se añadió la cantidad específica de HMDZ y DMAE con el uso de una jeringa desechable. La reacción de funcionalización se dejó progresar, en agitación, durante 8 horas. En este punto, la sílice se separó de la fase orgánica y se secó, a 60°C, hasta peso constante. Los compuestos de bromobutilo preparados posteriormente con sílice funcionalizada (3a) y no funcionalizada (3b) se mezclaron con el uso de un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm. Los procedimientos de mezcla implicaron mezclar el bromobutilo (BB2030) con la sílice en un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm a temperatura ambiente. Una vez que la sílice se incorporó en el BB2030, los compuestos se trataron con calor en el triturador a una temperatura de 110°C. Los polimerizantes (azufre, ácido esteárico y óxido de cinc) se añadieron posteriormente a temperatura ambiente con el uso de un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm. Los detalles asociados con la preparación de la sílice y los posteriores compuestos de bromobutilo se pueden encontrar en la Tabla 5.

Las propiedades físicas de los compuestos resultantes se presentan en la Tabla 6. Como se puede observar de estos datos, el uso de sílice funcionalizada con HMDZ/DMAE disminuye de forma significativa la pérdida de volumen por abrasión DIN de este compuesto en comparación con el compuesto control que se preparó de forma análoga pero con el uso de HiSil 233 sin modificar y los compuestos 1a y 2a. Es importante el hecho de que se descubrió que el compuesto preparado con sílice funcionalizada con HMDZ/DMAE poseía un tiempo t03 más prolongado en comparación con el encontrado para el compuesto control. Como en el ejemplo anterior, este tiempo t03 es significativamente más prolongado que el observado para los compuestos en los que se añade HMDZ y DMAE a una mezcla de BB2030 e HiSil 233 a través de enfoques de mezclado convencionales (véase la solicitud de patente canadiense en tramitación con la presente 2.339.080).

El análisis RPA (figura 5) del compuesto preparado con sílice funcionalizada con HMDZ/DMAE reveló una mejora significativa en la distribución de la carga, como queda evidenciado por el menor valor de G* a deformaciones bajas en comparación con el compuesto control basado en HiSil 233 sin modificar. Es importante el hecho de que el grado de distribución de la carga parece aumentar con sílice que ha sido modificada tanto con HMDZ como con DMAE (v. el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2). El perfil esfuerzo-deformación (Figura 6) reveló una mejora sustancial en el grado de refuerzo en comparación que la observada para el compuesto control.

Ejemplos 4a (de acuerdo con la invención) y 4b (comparativos)

Los siguientes ejemplos ilustran el uso de sílice funcionalizada con HMDZ/DMAE (a niveles que corresponden a 1,45 phr de HMDZ y 3,0 phr de DMAE como se encuentra en el compuesto de bromobutilo final) en un compuesto de bromobutilo (4a) en comparación con el uso de sílice no funcionalizada en un compuesto de bromobutilo (4b). La sílice funcionalizada se preparó suspendiendo HiSil® 233 en hexanos con agitación rápida. Una vez que se obtuvo una suspensión estable se añadió la cantidad específica de HMDZ y DMAE con el uso de una jeringa desechable. La reacción de funcionalización se dejó progresar, en agitación, durante 8 horas. En este punto, la sílice se separó de la fase orgánica y se secó, a 60°C, hasta peso constante. Los compuestos de bromobutilo preparados posteriormente con sílice funcionalizada (4a) y no funcionalizada (4b) se mezclaron con el uso de un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm. El procedimiento de mezcla implicó mezclar el bromobutilo (BB2030) con la sílice en un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm a temperatura ambiente. Una vez que la sílice se incorporó en el BB2030, los compuestos se trataron con calor en el triturador a una temperatura de 110°C. Los polimerizantes (azufre, ácido esteárico y óxido de cinc) se añadieron posteriormente a temperatura ambiente con el uso de un triturador de 25,4 cm x 50,8 cm. Los detalles asociados con la preparación de la sílice y los posteriores compuestos de bromobutilo se pueden encontrar en la Tabla 7.

Las propiedades físicas de los compuestos resultantes se presentan en la Tabla 8. Como se puede observar de estos datos, el uso de sílice funcionalizada con HMDZ/DMAE disminuye de forma significativa la pérdida de volumen por abrasión DIN de este compuesto en comparación con el compuesto control que se preparó de forma análoga pero con el uso de Misil 233 sin modificar y los compuestos 1a y 2a. Es importante el hecho de que se descubrió que el compuesto

ES 2 270 189 T3

preparado con sílice funcionalizada con HMDZ/DMAE poseía un tiempo t_{03} más prolongado en comparación con el encontrado para el compuesto control. Como en el ejemplo anterior, este tiempo t_{03} es significativamente más prolongado que el observado para los compuestos en los que se añade HMDZ y DMAE a una mezcla de BB2030 e HiSil 233 a través de enfoques de mezclado convencionales (véase la solicitud de patente canadiense en tramitación con la presente 2.339.080).

El análisis RPA (figura 7) del compuesto preparado con sílice funcionalizada con DMAE reveló una mejora significativa en la distribución de la carga, como queda evidenciado por el menor valor de G^* a deformaciones bajas en comparación con el compuesto control basado en HiSil 233 sin modificar. Es importante el hecho de que el grado de distribución de la carga parece aumentar con sílice que ha sido modificada tanto con HMDZ como con DMAE (v. el Ejemplo 1 y el Ejemplo 2). El perfil esfuerzo-deformación (Figura 8) reveló una mejora sustancial en el grado de refuerzo en comparación que la observada para el compuesto control.

Los ejemplos detallados anteriormente sirven para ilustrar las ventajas de usar sílice prefuncionalizada en compuestos de bromobutilo. Se encontró que los compuestos preparados con sílice funcionalizada con HMDZ poseían niveles aumentados de dispersión de la carga, resistencia a la abrasión (DIN) y seguridad frente a la vulcanización.

No obstante, los mejores resultados se obtuvieron con compuestos preparados con sílice funcionalizada con DMAE o con HMDZ/DMAE. Específicamente, el mejor equilibrio de propiedades se obtuvo con sílice modificada con DMAE o con HMDZ/DMAE.

TABLA 1

| Preparación de sílice | | |
|--------------------------|----------|---------|
| Modificador de sílice | 2,9 HMDZ | Ninguno |
| Ejemplo | 1a | 1b |
| HiSil 233 (g) | 446,53 | 446,53 |
| Hexanos (ml) | 3000 ml | 3000 ml |
| DMAE (ml) | 0 | 0 |
| HMDZ (ml) | 28,21 | 0 |
| Compuesto de bromobutilo | | |
| | PHR | PHR |
| BB2030 | 100 | 100 |
| Sílice | 60 | 60 |
| Azufre | 0,5 | 0,5 |
| Ácido esteárico | 1 | 1 |
| ZnO | 1,5 | 1,5 |

ES 2 270 189 T3

TABLA 3

| Preparación de sílice | | |
|--------------------------|-----------|-----------|
| Modificador de sílice | 3,2 HMDZ | Ninguno |
| Ejemplo | 2a | 2b |
| HiSil 233 (g) | 447,11 | 447,11 |
| Hexanos (ml) | 3000 ml | 3000 ml |
| DMAE (ml) | 26,88 | 0 |
| HMDZ (ml) | 0 | 0 |
| Compuesto de bromobutilo | | |
| | PHR | PHR |
| BB2030 | 100 | 100 |
| Sílice | 60 | 60 |
| Azufre | 0,5 | 0,5 |
| Ácido esteárico | 1 | 1 |
| ZnO | 1,5 | 1,5 |

TABLA 5

| Preparación de sílice | | |
|--------------------------|--------------------|-----------|
| Modificador de sílice | 1,45 HMDZ/2,8 DMAE | Ninguno |
| Ejemplo | 3a | 3b |
| HiSil 233 (g) | 442,54 | 442,54 |
| Hexanos (ml) | 3000 ml | 3000 ml |
| DMAE (ml) | 23,28 | 0 |
| HMDZ (ml) | 14,08 | 0 |
| Compuesto de bromobutilo | | |
| | PHR | PHR |
| BB2030 | 100 | 100 |
| Sílice | 60 | 60 |
| Azufre | 0,5 | 0,5 |
| Ácido esteárico | 1 | 1 |
| ZnO | 1,5 | 1,5 |

ES 2 270 189 T3

TABLA 7

| | | |
|--------------------------|--------------------|-----------|
| Preparación de sílice | | |
| Modificador de sílice | 1,45 HMDZ/3,0 DMAE | Ninguno |
| Ejemplo | 4a | 4b |
| HiSil 233 (g) | 441,84 | 441,84 |
| Hexanos (ml) | 3000 ml | 3000 ml |
| DMAE (ml) | 24,91 | 0 |
| HMDZ (ml) | 14,05 | 0 |
| Compuesto de bromobutilo | | |
| | PHR | PHR |
| BB2030 | 100 | 100 |
| Sílice | 60 | 60 |
| Azufre | 0,5 | 0,5 |
| Ácido esteárico | 1 | 1 |
| ZnO | 1,5 | 1,5 |

TABLA 2

| | | |
|--|-----------|-----------|
| ESFUERZO DEFORMACIÓN (PESAS) | | |
| Ejemplo | 1a | 1b |
| Modificador de sílice | Ninguno | 2,9 HMDZ |
| Tiempo de polimerización (min) | 43 | 24 |
| Temperatura de polimerización (°C) | 170 | 170 |
| Pesas | Die C | Die C |
| Temperatura de análisis (°C) | 23 | 23 |
| Dureza Shore A2 (pts.) | 67 | 63 |
| Tracción última (MPa) | 7,56 | 16,14 |
| Elongación última (%) | 715 | 530 |
| Esfuerzo a 25 (MPa) | 1,43 | 1,11 |
| Esfuerzo a 50 (MPa) | 1,36 | 1,26 |
| Esfuerzo a 100 (MPa) | 1,35 | 1,61 |
| Esfuerzo a 200 (MPa) | 1,75 | 3,15 |
| Esfuerzo a 300 (MPa) | 2,57 | 6,45 |
| ABRASIÓN DIN | | |
| Pérdida de volumen por abrasión (mm ³) | 418 | 225 |
| VULCANIZACIÓN COMPUESTA DE MOONEY | | |
| Temperatura de análisis (°C) | 135 | 135 |
| Valor t t03 (min) | 15,31 | >30 |
| Valor t t18 (min) | >30 | >30 |

ES 2 270 189 T3

| CARACTERÍSTICAS DE POLIMERIZACIÓN MDR | | |
|---------------------------------------|-------|-------|
| Frecuencia (Hz) | 1,7 | 1,7 |
| Temperatura de análisis (°C) | 170 | 170 |
| Arco del grado (°) | 1 | 1 |
| Duración del análisis (min) | 60 | 60 |
| Intervalo de Par (dN.m) | 100 | 100 |
| Nº Graf. | 654 | 2077 |
| MH (dN.m) | 26,14 | 23,41 |
| ML (dN.m) | 13,8 | 5,49 |
| Delta MH-ML (dN.m) | 12,34 | 17,92 |
| ts 1 (min) | 0,3 | 0,9 |
| ts 2 (min) | 0,36 | 1,62 |
| t' 10 (min) | 0,27 | 1,42 |
| t' 25 (min) | 0,47 | 3,37 |
| t' 50 (min) | 4,14 | 6,52 |
| t' 90 (min) | 37,47 | 19,4 |
| t' 95 (min) | 48,01 | 24,33 |
| Delta t'50-t'10 (min) | 3,87 | 5,1 |

TABLA 4

| ESFUERZO DEFORMACIÓN (PESAS) | | |
|------------------------------------|---------|----------|
| Ejemplo | 2a | 2b |
| Modificador de sílice | Ninguno | 3,2 DMAE |
| Tiempo de polimerización (min) | 43 | 24 |
| Temperatura de polimerización (°C) | 170 | 170 |
| Pesas | Die C | Die C |
| Temperatura de análisis (°C) | 23 | 23 |
| Dureza Shore A2 (pts.) | 67 | 53 |
| Tracción última (MPa) | 7,56 | 19,9 |
| Elongación última (%) | 715 | 440 |
| Esfuerzo a 25 (MPa) | 1,43 | 0,911 |
| Esfuerzo a 50 (MPa) | 1,36 | 1,26 |
| Esfuerzo a 100 (MPa) | 1,35 | 2,13 |
| Esfuerzo a 200 (MPa) | 1,75 | 6,03 |

ES 2 270 189 T3

| | | | |
|----|--|-------|-------|
| | Esfuerzo a 300 (MPa) | 2,57 | 12,37 |
| | ABRASIÓN DIN | | |
| 5 | Pérdida de volumen por abrasión (mm ³) 418 | | 152 |
| | VULCANIZACIÓN COMPUESTA DE MOONEY | | |
| 10 | Temperatura de análisis (°C) | 135 | 135 |
| | Valor t t03 (min) | 15,31 | 12,83 |
| | Valor t t18 (min) | >30 | 20,28 |
| 15 | CARACTERÍSTICAS DE POLIMERIZACIÓN MDR | | |
| 20 | Frecuencia (Hz) | 1,7 | 1,7 |
| | Temperatura de análisis (°C) | 170 | 170 |
| | Arco del grado (°) | 1 | 1 |
| 25 | Duración del análisis (min) | 60 | 60 |
| | Intervalo de Par (dN.m) | 100 | 100 |
| | Nº Graf. | 654 | 2082 |
| 30 | MH (dN.m) | 26,14 | 22,89 |
| | ML (dN.m) | 13,8 | 6,54 |
| | Delta MH-ML (dN.m) | 12,34 | 16,35 |
| 35 | ts 1 (min) | 0,3 | 1,32 |
| | ts 2 (min) | 0,36 | 2,28 |
| | t' 10 (min) | 0,27 | 1,92 |
| 40 | t' 25 (min) | 0,47 | 3,74 |
| | t' 50 (min) | 4,14 | 7,17 |
| | t' 90 (min) | 37,47 | 19,07 |
| 45 | t' 95 (min) | 48,01 | 22,96 |
| | Delta t' 50-t' 10 (min) | 3,87 | 5,25 |
| 50 | | | |
| 55 | | | |
| 60 | | | |
| 65 | | | |

TABLA 6

| ESFUERZO DEFORMACIÓN (PESAS) | | |
|--|---------|--------------------|
| Ejemplo | 3a | 3b |
| Modificador de sílice | Ninguno | 1,45 HMDZ/2,8 DMAE |
| Tiempo de polimerización (min) | 43 | 28 |
| Temperatura de polimerización (°C) | 170 | 170 |
| Pesas | Die C | Die C |
| Temperatura de análisis (°C) | 23 | 23 |
| Dureza Shore A2 (pts.) | 67 | 49 |
| Tracción última (MPa) | 7,56 | 20,83 |
| Elongación última (%) | 715 | 553 |
| Esfuerzo a 25 (MPa) | 1,43 | 0,765 |
| Esfuerzo a 50 (MPa) | 1,36 | 1,02 |
| Esfuerzo a 100 (MPa) | 1,35 | 1,61 |
| Esfuerzo a 200 (MPa) | 1,75 | 4,29 |
| Esfuerzo a 300 (MPa) | 2,57 | 9,45 |
| ABRASIÓN DIN | | |
| Pérdida de volumen por abrasión (mm ³) | 418 | 208 |
| VULCANIZACIÓN COMPUESTA DE MOONEY | | |
| Temperatura de análisis (°C) | 135 | 135 |
| Valor t t03 (min) | 15,31 | >30 |
| Valor t t18 (min) | >30 | >30 |
| CARACTERÍSTICAS DE POLIMERIZACIÓN MDR | | |
| Frecuencia (Hz) | 1,7 | 1,7 |
| Temperatura de análisis (°C) | 170 | 170 |
| Arco del grado (°) | 1 | 1 |
| Duración del análisis (min) | 60 | 60 |
| Intervalo de Par (dN.m) | 100 | 100 |
| Nº Graf. | 654 | 2083 |
| MH (dN.m) | 26,14 | 18,55 |
| ML (dN.m) | 13,8 | 4,75 |
| Delta MH-ML (dN.m) | 12,34 | 13,8 |
| ts 1 (min) | 0,3 | 1,62 |

ES 2 270 189 T3

| | | |
|-----------------------|-------|-------|
| ts 2 (min) | 0,36 | 3,42 |
| t' 10 (min) | 0,27 | 2,28 |
| t' 25 (min) | 0,47 | 5,19 |
| t' 50 (min) | 4,14 | 9,55 |
| t' 90 (min) | 37,47 | 23,04 |
| t' 95 (min) | 48,01 | 27,77 |
| Delta t'50-t'10 (min) | 3,87 | 7,27 |

TABLA 8

| ESFUERZO DEFORMACIÓN (PESAS) | | |
|--|---------|--------------------|
| Ejemplo | 4a | 4b |
| Modificador de sílice | Ninguno | 1,45 HMDZ/2,8 DMAE |
| Tiempo de polimerización (min) | 43 | 28 |
| Temperatura de polimerización (°C) | 170 | 170 |
| Pesas | Die C | Die C |
| Temperatura de análisis (°C) | 23 | 23 |
| Dureza Shore A2 (pts.) | 67 | 49 |
| Tracción última (MPa) | 7,56 | 21,18 |
| Elongación última (%) | 715 | 542 |
| Esfuerzo a 25 (MPa) | 1,43 | 0,783 |
| Esfuerzo a 50 (MPa) | 1,36 | 1,05 |
| Esfuerzo a 100 (MPa) | 1,35 | 1,69 |
| Esfuerzo a 200 (MPa) | 1,75 | 4,75 |
| Esfuerzo a 300 (MPa) | 2,57 | 10,32 |
| ABRASIÓN DIN | | |
| Pérdida de volumen por abrasión (mm ³) | 418 | 160 |
| VULCANIZACIÓN COMPUESTA DE MOONEY | | |
| Temperatura de análisis (°C) | 135 | 135 |
| Valor t t03 (min) | 15,31 | 26,48 |
| Valor t t18 (min) | >30 | >30 |

ES 2 270 189 T3

| CARACTERÍSTICAS DE POLIMERIZACIÓN MDR | | |
|---------------------------------------|-------|-------|
| Frecuencia (Hz) | 1,7 | 1,7 |
| Temperatura de análisis (°C) | 170 | 170 |
| Arco del grado (°) | 1 | 1 |
| Duración del análisis (min) | 60 | 60 |
| Intervalo de Par (dN.m) | 100 | 100 |
| Nº Graf. | 654 | 2084 |
| MH (dN.m) | 26,14 | 18,96 |
| ML (dN.m) | 13,8 | 4,87 |
| Delta MH-ML (dN.m) | 12,34 | 14,09 |
| ts 1 (min) | 0,3 | 1,68 |
| ts 2 (min) | 0,36 | 3,36 |
| t' 10 (min) | 0,27 | 2,4 |
| t' 25 (min) | 0,47 | 5,11 |
| t' 50 (min) | 4,14 | 9,34 |
| t' 90 (min) | 37,47 | 22,54 |
| t' 95 (min) | 48,01 | 26,97 |
| Delta t'50-t'10 (min) | 3,87 | 6,94 |

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para preparar un elastómero de halobutilo con carga que comprende mezclar al menos un elastómero de halobutilo con al menos una carga mineral que se ha hecho reaccionar con al menos un compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y con al menos un compuesto de silazano antes de mezclar dicha carga con dicho elastómero de halobutilo.
2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo comprende un grupo alcohol primario o un grupo de ácido carboxílico.
3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo comprende un grupo alcohol primario y un grupo amina separados por puentes de metileno, que pueden ser ramificados.
4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que dicho compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo comprende un grupo de ácido carboxílico y un grupo amina separados por puentes de metileno, que pueden ser ramificados.
5. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-4, en el que dicho compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo se selecciona del grupo constituido por monoetanolamina, N,N-dimetilaminoetanol, un aminoácido o proteína natural o sintético.
6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que el compuesto de silazano es un compuesto de silazano orgánico.
7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 6, en el que el compuesto de silazano es compuesto de disilazano.
8. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-7, en el que la carga mineral se selecciona del grupo constituido por sílice, silicatos, arcilla, yeso, alúmina, dióxido de titanio, talco regulares o altamente dispersables, y mezclas de los mismos.
9. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-8, en el que el elastómero de butilo halogenado es un elastómero de butilo bromado.
10. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-9, en el que la cantidad de dicho compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo está en el intervalo de 0,5 a 10 partes por cien partes de elastómero.
11. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-10, en el que la cantidad de silazano se encuentra en el intervalo de 0,5 a 10 partes por cien partes de elastómero.
12. En un procedimiento para mejorar la resistencia a la abrasión de una composición elastomérica con carga, polimerizada que comprende al menos un elastómero de butilo halogenado mediante la mezcla de dicho elastómero de butilo halogenado con al menos una carga mineral que se ha hecho reaccionar con al menos compuesto orgánico que contiene al menos un grupo básico que contiene nitrógeno y al menos un grupo hidroxilo y con un compuesto de silazano antes de mezclar dicha carga con dicho elastómero de halobutilo y polimerizar dicha composición elastomérica.

FIGURA 1

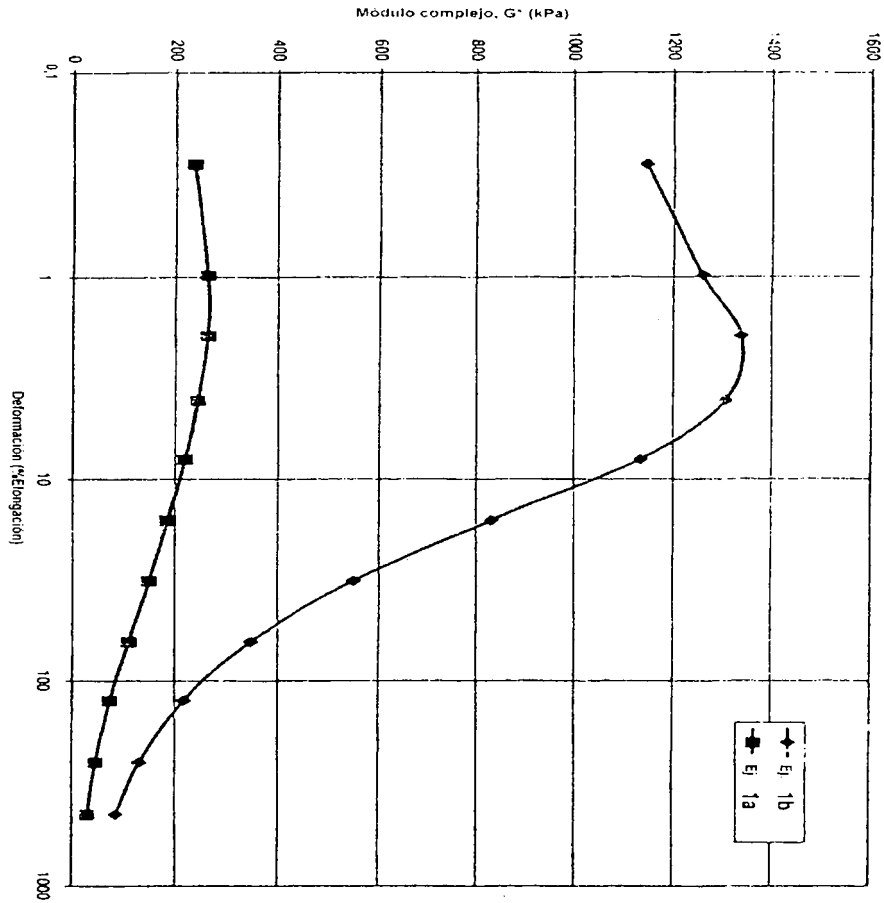


FIGURA 2

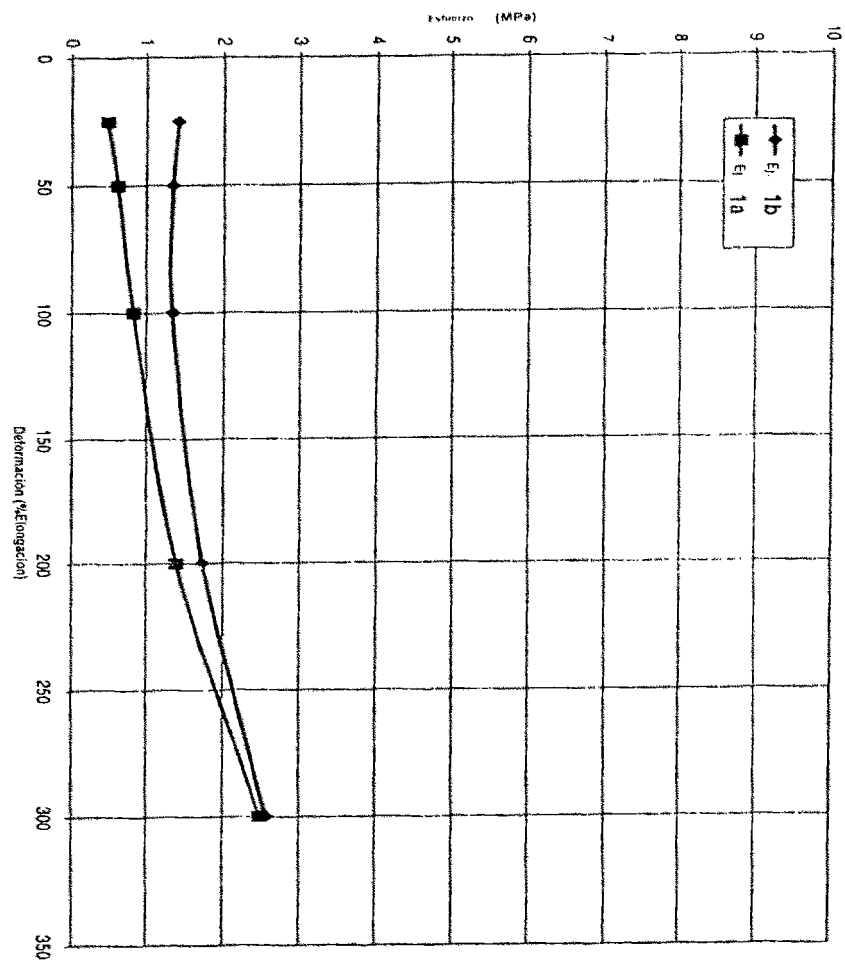


FIGURA 3

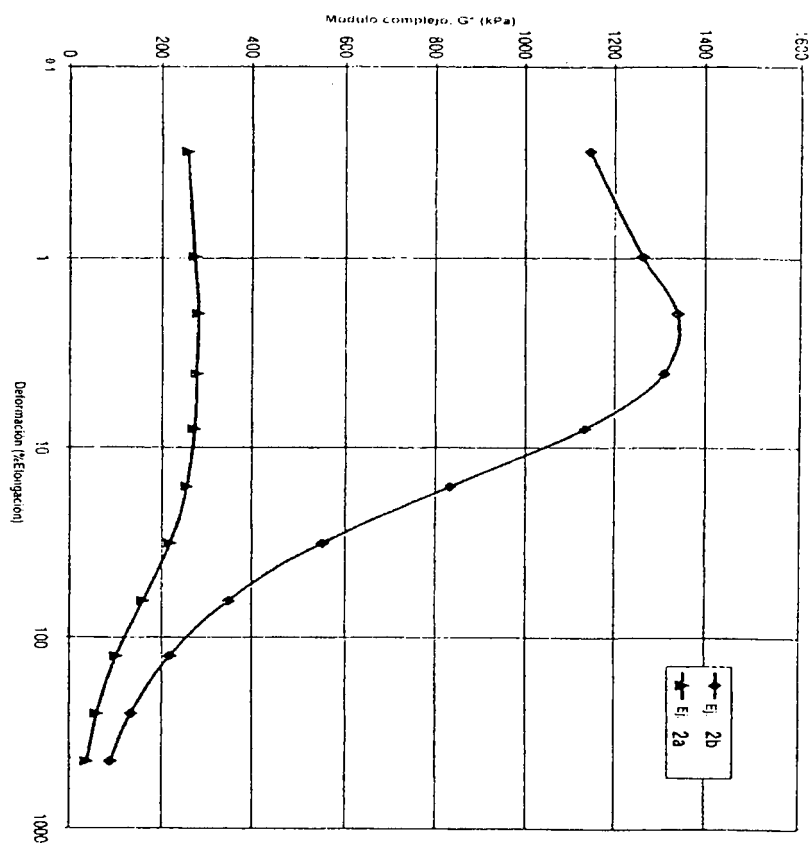


FIGURA 4

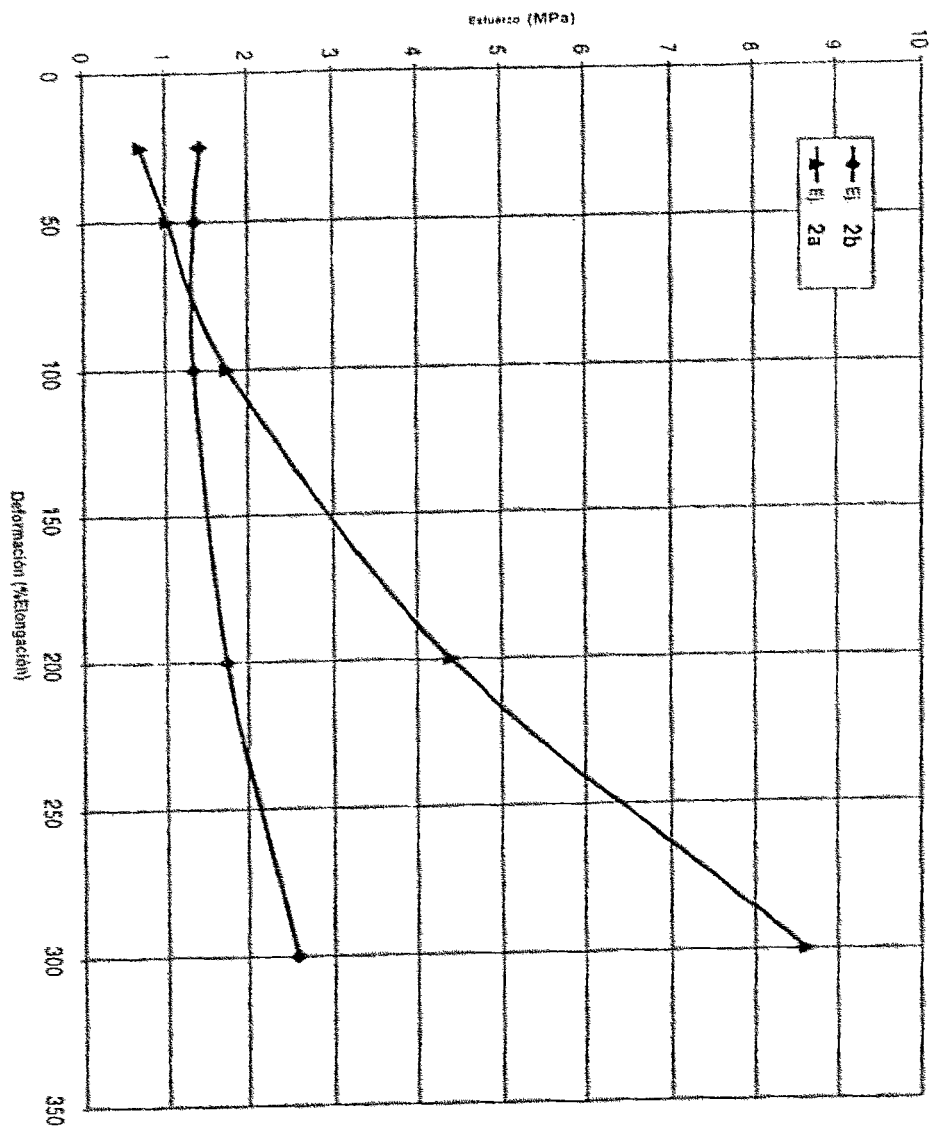


FIGURA 5

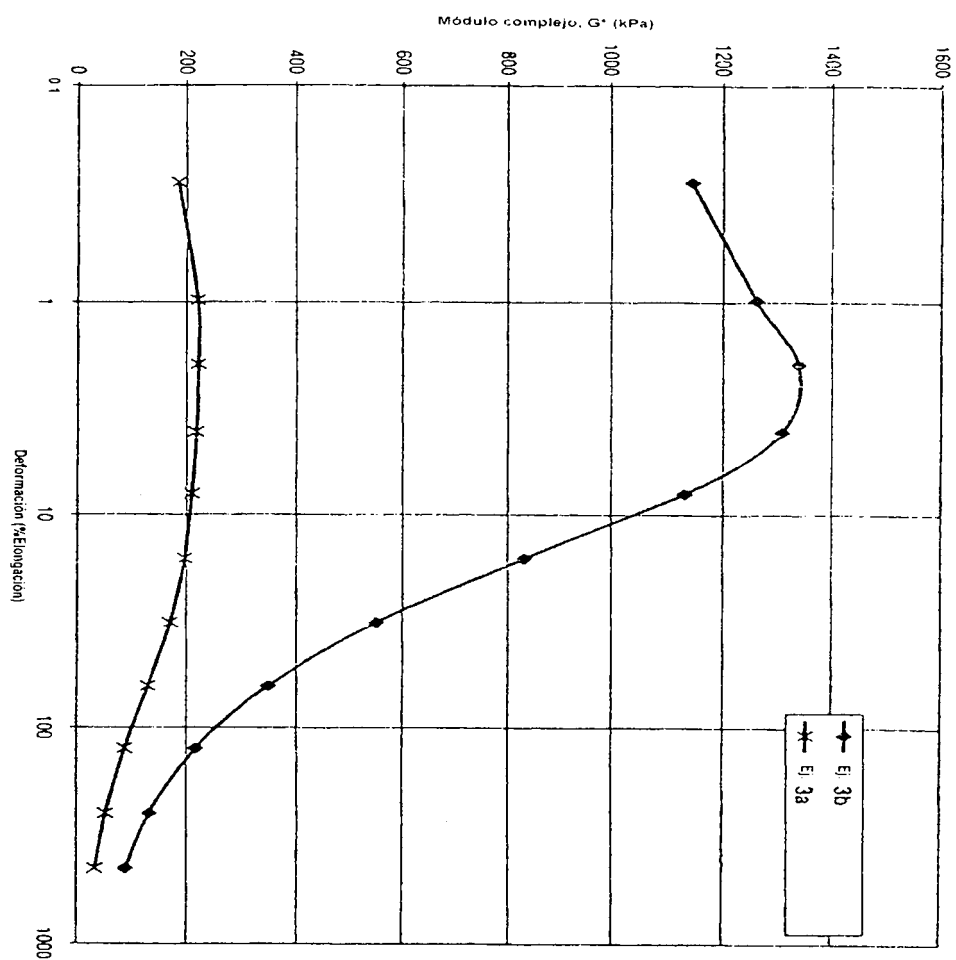


FIGURA 6

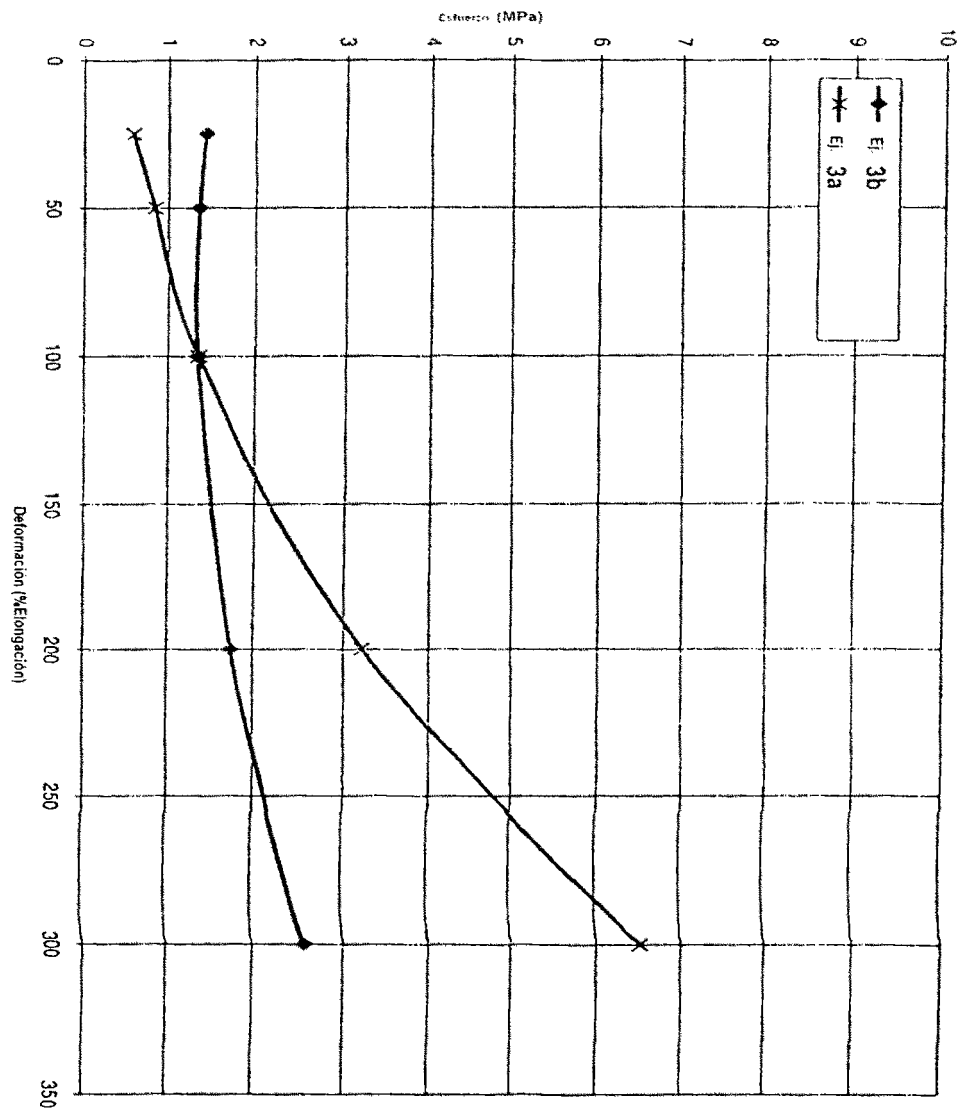


FIGURA 7

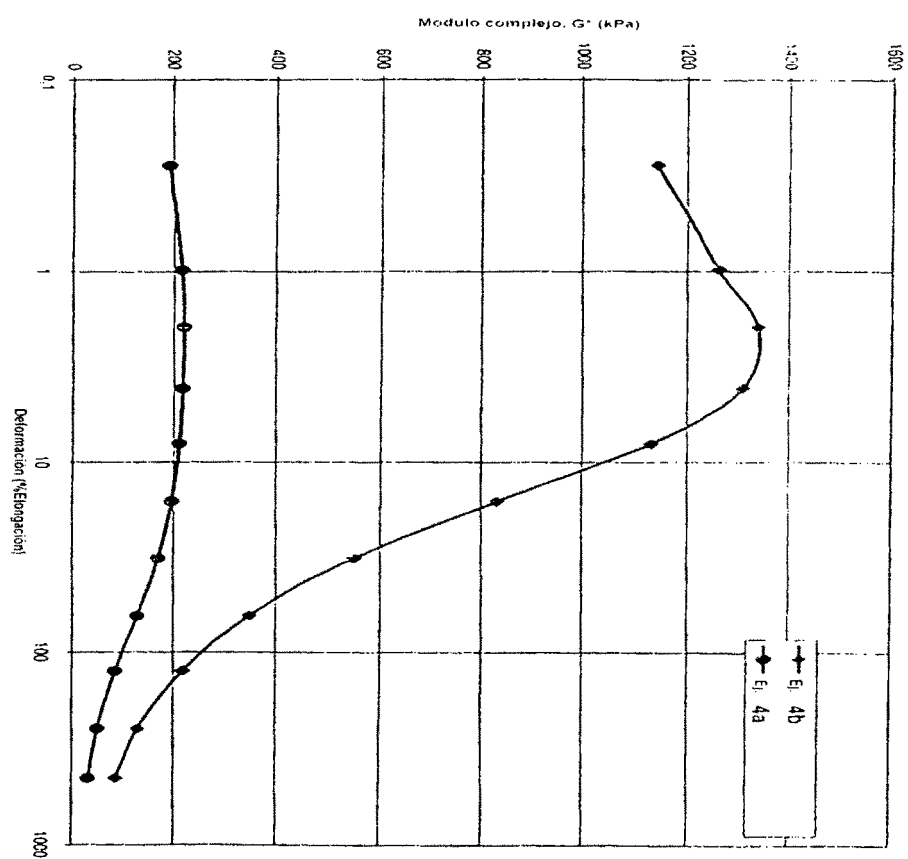


FIGURA 8

