



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 334 702**

51 Int. Cl.:

**B60C 1/00** (2006.01)

**C08L 9/06** (2006.01)

**C08K 3/22** (2006.01)

**C08K 3/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06718480 .4**

96 Fecha de presentación : **13.01.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1841603**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **10.10.2007**

54 Título: **Procedimiento de preparación de un neumático con refuerzo de sílice mejorado.**

30 Prioridad: **14.01.2005 US 644162 P**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**15.03.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**15.03.2010**

73 Titular/es: **Bridgestone Corporation**  
**10-1, Kyobashi 1-chome**  
**Chuo-ku, Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es: **Lin, Chenchy Jeffrey;**  
**Rademacher, Christine y**  
**Araki, Sunji**

74 Agente: **Carpintero López, Mario**

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**

Procedimiento de preparación de un neumático con refuerzo de sílice mejorado.

5 La presente invención se refiere a un procedimiento para la preparación de un neumático, que tiene refuerzo de sílice mejorado obtenido, al menos en parte, de la presencia de compuestos de titanio durante el mezclado de la sílice y compuestos que reaccionan con la sílice.

10 Las cargas inorgánicas, tal como sílice, se estima que imparten tracción en húmedo, resistencia a la rodadura, resistencia al desgarrar, tracción en nieve y otros parámetros de comportamiento mejorados cuando se usan como carga en las bandas de rodadura de neumáticos. Sin embargo, el mezclado de sílice dentro de un material para neumático, puede ser difícil dado que las partículas de sílice se aglomeran extensamente y, en consecuencia, no se dispersan fácilmente. Además, las partículas de sílice son menos compatibles que el negro de humo con las moléculas de caucho. En consecuencia, frecuentemente se usan adyuvantes de procesamiento y dispersión y agentes de acoplamiento durante la composición.

20 En la técnica de fabricación de neumáticos, es deseable usar vulcanizados de caucho que demuestren resistencia a la rodadura, resistencia al derrapado en húmedo mejoradas, y pérdida de histéresis reducida a ciertas temperaturas. Los factores que se estiman que afectan a estas propiedades incluyen el grado de reticulación de la carga (aglomeración de partículas), el grado de interacción polímero-carga, la densidad de retícula del caucho, y los extremos libres del polímero dentro de la red de caucho reticulado.

25 Dado que la sílice precipitada se ha usado de manera creciente como carga en partículas de refuerzo en neumáticos, existe una necesidad de obviar los problemas de procesamiento asociados con las cargas de sílice. Adicionalmente, existe una necesidad de incrementar la interacción polímero-carga en neumáticos cargados con sílice, mejorando, de esta forma, la resistencia a la rodadura, resistencia al desgaste, y resistencia al derrapado en húmedo.

30 Se llama la atención igualmente a unas divulgaciones de los Documentos de EE.UU. 2002/099118A, EE.UU. 2001/051681A, EE.UU. 2002/010258A, y EP-A-1219676.

La presente invención proporciona un procedimiento para la preparación de un neumático, comprendiendo el procedimiento las etapas de:

35 mezclado de los ingredientes que incluyen sílice y al menos un elastómero para formar una primera mezcla, en la que el elastómero incluye opcionalmente elastómero funcionalizado que reacciona con la sílice;

enfriamiento de la primera mezcla;

40 mezclado adicional de la primera mezcla, opcionalmente con ingredientes adicionales que incluyen un agente de acoplamiento de sílice, un agente de dispersión que reacciona con la sílice o ambos, para formar una mezcla intermedia, con la condición de que al menos uno de los ingredientes mezclados para formar la primera mezcla o los ingredientes adicionales agregados para formar la mezcla intermedia incluya un compuesto que reacciona con la sílice;

45 adición de ingredientes que incluyen un vulcanizante a la mezcla intermedia para formar una mezcla vulcanizable;

mezclado de la mezcla vulcanizable;

formación de la mezcla vulcanizable en un componente para neumático;

50 elaboración de un neumático mediante la inclusión del componente para neumático; y

curado del neumático,

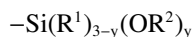
55 en el que se agrega un compuesto de titanio antes o durante dicha etapa de mezclado adicional para formar una mezcla intermedia.

60 Las composiciones vulcanizables se preparan mezclando sílice, un compuesto que reacciona con la sílice, y un compuesto de titanio. El compuesto de titanio se estima que potencia la reacción entre la sílice y el compuesto que reacciona con la sílice.

65 En una o más realizaciones, el compuesto que reacciona con la sílice incluye un grupo funcional que reacciona con la sílice, es decir, un grupo o resto que reaccionará con la sílice para formar un enlace iónico o covalente. Los grupos funcionales útiles que reaccionan con la sílice típicamente son donantes de electrones o son capaces de reacción con un protón. Los ejemplos de grupos incluyen grupos alcoxisililo, hidroxilo, polialquilenol glicol, haluro de sililo, anhídrido, ácido orgánico, y epoxi. Los compuestos que reaccionan con la sílice útiles que contienen uno o más de estos grupos funcionales, incluyen elastómeros funcionalizados, agentes de acoplamiento de sílice, y adyuvantes de dispersión que reaccionan con la sílice.

ES 2 334 702 T3

En una realización, los grupos funcionales alcoxisililo pueden representarse mediante la fórmula:



en la que cada R<sup>1</sup> es independientemente un halógeno o un grupo orgánico monovalente, cada R<sup>2</sup> es independientemente un grupo orgánico monovalente, e y es un número entero de desde 1 hasta 4. Preferiblemente, el halógeno es cloro, bromo, yodo, o flúor, más preferiblemente cloro. Los grupos orgánicos monovalentes incluyen grupos hidrocarbilo tales como, pero sin limitarse a ellos, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alqueniilo, cicloalqueniilo, cicloalqueniilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, y alquiniilo, conteniendo cada grupo preferiblemente desde 1 átomo de carbono, o el número mínimo apropiado de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 20 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero sin limitarse a ellos, átomos de nitrógeno, oxígeno, sílice, azufre, y fósforo. Preferiblemente, R<sup>2</sup> tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono.

En una realización, el compuesto que reacciona con la sílice es un elastómero funcionalizado que contiene un grupo funcional que reacciona con la sílice. Estos polímeros pueden representarse por la fórmula:

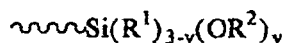


en la que  es un polímero elastómero y A es un grupo funcional que reacciona con la sílice. Estos grupos pueden incluir una o más funcionalidades o restos que reaccionan con la sílice. Igualmente, los polímeros pueden incluir más de un grupo que reacciona con la sílice.

El polímero que tiene un grupo funcional que reacciona con la sílice unido al mismo puede incluir cualquier elastómero convencionalmente usado en composiciones elastómeras vulcanizables que incluyen elastómeros naturales y sintéticos. En una realización, los elastómeros sintéticos se obtienen de la polimerización de monómeros dienos conjugados, los cuales pueden copolimerizarse con otros monómeros tales como monómeros vinilo aromáticos. En otras realizaciones, los elastómeros gomosos pueden obtenerse de la polimerización de etileno conjuntamente con una o más  $\alpha$ -olefinas y, opcionalmente, uno o más monómeros dienos.

Los polímeros elastómeros útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras macromoleculares, incluyendo la forma lineal, ramificada y de estrella. En una realización, los elastómeros incluyen homopolímeros o copolímeros de dienos de  $C_4$ - $C_{12}$  conjugados, monómeros aromáticos monovinilo de  $C_8$ - $C_{18}$ , y opcionalmente trienos de  $C_6$ - $C_{20}$ . En una realización, el elastómero incluye un copolímero al azar de estireno y butadieno.

Quando el grupo funcional A es un grupo funcional alcoxisililo, el elastómero funcionalizado puede representarse por la fórmula:



en la que  es un polímero elastómero, y cada R<sup>1</sup> y R<sup>2</sup> e y son tal como se han descrito anteriormente.

El elastómero funcionalizado con alcoxisililo puede prepararse iniciando la polimerización con un iniciador que contiene alcoxisililo. En una realización preferida, el elastómero funcionalizado con alcoxisililo se prepara mediante la reacción de una cadena de polímero vivo con un agente de terminación siloxano. La preparación de polímeros vivos es bien conocida. Los polímeros y copolímeros dieno aniónicamente polimerizados que contienen grupos funcionales obtenidos de agentes de terminación alcoxisililo se describen con más detalle en las Patentes de EE.UU. Nos. 6.008.295 y 6.228.908, y la Solicitud Provisional de EE.UU. No. 60/655.723.

Los agentes de terminación alcoxisililo preferidos incluyen ortosilicato de tetraetilo. Los elastómeros funcionalizados con alcoxisililo preferidos incluyen copolímeros de estireno y butadieno que están terminados con ortosilicato de tetraetilo.

Los elastómeros que tienen un grupo epoxi que reacciona con la sílice pueden incluir caucho epoxidado. El caucho epoxidado es un caucho modificado en el que parte de la insaturación del caucho está reemplazada por grupos epóxidos. El caucho epoxidado se describe con más detalle en la Solicitud de EE.UU. en tramitación con la presente No. de Serie 10/269.445.

En una realización, el compuesto que reacciona con la sílice es un agente de acoplamiento de sílice. En general, los agentes de acoplamiento de sílice incluyen un grupo funcional que reacciona con la sílice y un resto (por ejemplo, un grupo mercapto, vinilo, o sulfuro) que reaccionará o interactuará con el elastómero.

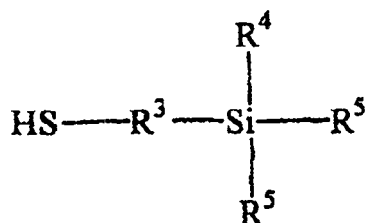
## ES 2 334 702 T3

Los agentes de acoplamiento de sílice se describen con más detalle en las Patentes de EE.UU. Nos. 3.842.111, 3.873.489, 3.978.103, 3.997.581, 4.002.594, 5.580.919, 5.583.245, 5.663.396, 5.674.932, 5.684.171, 5.684.172 y 5.696.197, 6.608.145, y 6.667.362. Los agentes de acoplamiento de sílice adecuados incluyen un grupo funcional alcoxisililo o haluro de sililo. Los ejemplos de agentes de acoplamiento de sílice incluyen bis(trialcoxisililorgano) polisulfuros, mercaptosilanos, y mercaptosilanos bloqueados.

Los bis(trialcoxisililorgano) polisulfuros incluyen bis(trialcoxisililorgano)disulfuros y bis(trialcoxisililorgano)tetrasulfuros. Los ejemplos de bis(trialcoxisililorgano)disulfuros incluyen disulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo), disulfuro de 3,3'-bis(trimetoxisililpropilo), disulfuro de 3,3'-bis(tributoxisililpropilo), disulfuro de 3,3'-bis(tri-t-butoxisililpropilo), disulfuro de 3,3'-bis(trihexoxisililpropilo), disulfuro de 2,2'-bis(dimetilmetoxisililetilo), disulfuro de 3,3'-bis(difenilciclohexoxi-sililpropilo), disulfuro de 3,3'-bis(etil-di-sec-butoxisililpropilo), disulfuro de 3,3'-bis(propildietoxisililpropilo), disulfuro de 3,3'-bis(triisopropoxisililpropilo), disulfuro de 3,3'-bis(dimetoxifenilsilil-2-metilpropilo), y mezclas de los mismos.

Los ejemplos de agentes de acoplamiento de sílice de bis(trialcoxisililorgano) tetrasulfuro incluyen tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(2-trietoxisililpropilo), tetrasulfuro de bis(3-trimetoxisililpropilo), tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 2-trietoxisililpropil-N,N-dimetiltiocarbamoilo, tetrasulfuro de 3-trimetoxisililpropil-benzotriazol, tetrasulfuro de 3-trietoxisililpropil-benzotriazol, y mezclas de los mismos. El tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo) se vende comercialmente como Si69 por Degussa.

Los mercaptosilanos adecuados incluyen compuestos representados por la fórmula:

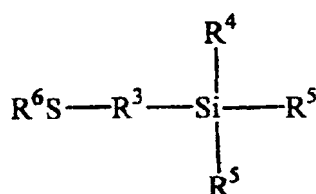


en la que R<sup>3</sup> es un grupo orgánico divalente o un enlace, R<sup>4</sup> es un átomo de halógeno o un grupo alcoxi, y cada R<sup>5</sup> es independientemente un halógeno, un grupo alcoxi, o un grupo orgánico monovalente. Preferiblemente, al menos uno de R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> es un grupo alcoxi, y más preferiblemente R<sup>4</sup> y cada R<sup>5</sup> es un grupo alcoxi. Preferiblemente, el grupo alcoxi tiene desde 1 hasta 4 átomos de carbono. El grupo orgánico divalente es, preferiblemente, un grupo alquileo que contiene desde 1 hasta aproximadamente 4 átomos de carbono. Preferiblemente, el halógeno es cloro, bromo, yodo, o flúor, más preferiblemente cloro.

Los grupos orgánicos monovalentes son, preferiblemente, grupos hidrocarbilo tales como, pero sin limitarse a ellos, grupos alquilo, cicloalquilo, cicloalquilo sustituido, alquenilo, cicloalquenilo, cicloalquenilo sustituido, arilo, alilo, arilo sustituido, aralquilo, alcarilo, y alquinilo, conteniendo cada grupo preferiblemente desde 1 átomo de carbono, o el número apropiado mínimo de átomos de carbono para formar el grupo, hasta 30 átomos de carbono. Estos grupos hidrocarbilo pueden contener heteroátomos tales como, pero sin limitarse a ellos, átomos de nitrógeno, oxígeno, sílice, azufre, y fósforo.

Los ejemplos de mercaptosilanos incluyen 1-mercaptometiltriethoxisilano, 2-mercaptoetiltriethoxisilano, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-mercaptopropilmetil-dietoxisilano, 2-mercaptoetiltripropoxisilano, 18-mercaptooctadecildietoxisilano, 1-mercaptometiltrimetoxisilano, 2-mercaptoetiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropiltrimetoxisilano, 3-mercaptopropilmetildietoxisilano, 18-mercaptooctadecildietoxisilano, y mezclas de los mismos.

Los mercaptosilanos adecuados incluyen igualmente compuestos mercaptosilanos bloqueados cuando se usan conjuntamente con un agente de desbloqueo. Los mercaptosilanos bloqueados incluyen silanos que contienen azufre en los que un átomo de azufre está unido a un grupo sililo, opcionalmente a través de un resto de enlace, y el átomo de azufre está igualmente unido a un grupo de bloqueo. Durante el procesamiento, el grupo de bloqueo se separa para formar un mercaptosilano que es capaz de actuar como un agente de acoplamiento. Un ejemplo de un mercaptosilano bloqueado simple puede representarse por la fórmula:



## ES 2 334 702 T3

en la que R<sup>3</sup> y R<sup>5</sup> son tal como se han descrito anteriormente, y R<sup>6</sup> es un grupo de bloqueo que se separará durante el procesamiento, dando lugar a que el S libre reaccione con el polímero. Preferiblemente, R<sup>6</sup> contiene un heteroátomo insaturado o un carbono químicamente unido directamente a S mediante un enlace sencillo, y opcionalmente está substituido con uno o más grupos funcionales éster carboxilato o ácido carboxílico. Más preferiblemente, R<sup>6</sup> es un grupo carboxi que tiene desde 1 hasta aproximadamente 18 átomos de carbono. Los mercaptosilanos bloqueados se describen con más detalle en las Patentes de EE.UU. Nos. 6.579.949 y 6.683.135.

Los ejemplos de mercaptosilanos incluyen tioacetato de 2-trietoxisilil-1-etilo, tioacetato de 2-trimetoxisilil-1-etilo, tioacetato de 2-(metildimetoxisilil)-1-etilo, 3-trimetoxisilil-1-propilo, tioacetato de trietoxisililmetilo, tioacetato de trimetoxisililmetilo, tioacetato de triisopropoxisililmetilo, tioacetato de metildietoxisililmetilo, tioacetato de metildimetoxisililmetilo, tioacetato de metildiisopropoxisililmetilo, tioacetato de dimetiletoxosililmetilo, tioacetato de dimetilmtoxosililmetilo, tioacetato de dimetildiisopropoxisililmetilo, tioacetato de 2-triisopropoxisilil-1-etilo, tioacetato de 2-(metildietoxisilil)-1-etilo, tioacetato de 2-(metildiisopropoxisilil)-1-etilo, tioacetato de 2-(dimetiletoxosilil)-1-etilo, tioacetato de 2-(dimetilisopropoxisilil)-1-etilo, tioacetato de 3-trietoxisilil-1-propilo, tioacetato de 3-triisopropoxisilil-1-propilo, tioacetato de 3-metildietoxisilil-1-propilo, tioacetato de 3-metildimetoxisilil-1-propilo, tioacetato de 3-metildiisopropoxisilil-1-propilo, 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilciclohexano, 1-(2-trietoxisilil-1-etil)-3-tioacetilciclohexano, 2-trietoxisilil-5-tioacetilnorborneno, 2-trietoxisilil-4-tioacetilnorborneno, 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-5-tioacetilnorborneno, 2-(2-trietoxisilil-1-etil)-4-tioacetilnorborneno, ácido 1-(1-oxo-2-tia-5-trietoxisililpentil)benzoico, tioacetato de 6-trietoxisilil-1-hexilo, tioacetato de 1-trietoxisilil-5-hexilo, tioacetato de 8-trietoxisilil-1-octilo, tioacetato de 1-trietoxisilil-7-octilo, tioacetato de 6-trietoxisilil-1-hexilo, tioacetato de 1-trietoxisilil-5-octilo, tioacetato de 8-trietoxisilil-1-octilo, tioacetato de 1-trietoxisilil-7-octilo, tioacetato de 10-trietoxisilil-1-decilo, tioacetato de 1-trietoxisilil-9-decilo, tioacetato de 1-trietoxisilil-2-butilo, tioacetato de 1-trietoxisilil-3-butilo, tioacetato de 1-trietoxisilil-3-metil-2-butilo, tioacetato de 1-trietoxisilil-3-metil-3-butilo, tiooctanoato de 3-trimetoxisilil-1-propilo, tiopalmitato de 3-trietoxisilil-1-propilo, tiooctanoato de 3-trietoxisilil-1-propilo, tiobenzoato de 3-trietoxisilil-1-propilo, tio-2-etilhexanoato de 3-trietoxisilil-1-propilo, tioacetato de 2-metildiactoxisilil-1-etilo, tioacetato de 2-triacetoxisilil-1-etilo, tioacetato de 1-metildiactoxisilil-1-etilo, tioacetato de 1-triacetoxisilil-1-etilo. Los mercaptosilanos bloqueados están comercialmente disponibles de GE Silicones-OSi Specialties, como silanos NXT®.

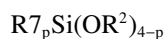
Los mercaptosilanos bloqueados se usan preferiblemente conjuntamente con un agente de desbloqueo. Los agentes de desbloqueo preferidos pueden funcionar como una fuente de protones y como un aceptor de grupos de bloqueo. Cuando se desea la reacción de la mezcla para acoplar la carga al polímero, se agrega un agente de desbloqueo a la mezcla para desbloquear el mercaptosilano bloqueado. Los agentes de desbloqueo adecuados incluyen etileno glicol, polietileno glicoles, propileno glicol, polipropileno glicoles, etileno-propileno glicoles mezclados, glicoles con terminación alquilo, glicerol, trimetilol alcanos, pentaeritritol, fenol, catecol, y mezclas de los mismos. Los agentes de desbloqueo preferidos incluyen glicerol, trimetilol propano, y etileno glicol. El agente de desbloqueo puede agregarse en cantidades que varían desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5 partes por cien de caucho (pcc), más preferiblemente en el intervalo de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 3 pcc. El desbloqueo se describe con más detalle en las Patentes de EE.UU. Nos. 6.579.949 y 6.683.135.

Si se desea, el agente de acoplamiento de sílice puede agregarse en una cantidad de desde aproximadamente 0,01 hasta aproximadamente 25 partes en peso por cien partes en peso de sílice, preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 15 partes en peso por cien partes en peso de sílice, y más preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 partes en peso por cien partes en peso de sílice. En una realización, en la que se usa elastómero funcionalizado que reacciona con la sílice, la cantidad de agente de acoplamiento de sílice puede reducirse, cuando se compara con procedimientos convencionales.

En una realización, el compuesto que reacciona con la sílice es un agente de dispersión que reacciona con la sílice. Los agentes de dispersión que reaccionan con la sílice incluyen un grupo funcional que reacciona con la sílice, pero diferente de los agentes de acoplamiento de sílice, dado que los agentes de dispersión que reaccionan con la sílice no son generalmente reactivos con el elastómero. En una o más realizaciones, estos agentes de dispersión mejoran la capacidad de procesamiento de los compuestos de caucho cargados con sílice mediante la reducción de la viscosidad del compuesto, incrementando el tiempo de chamuscado, y reduciendo la re-aglomeración de la sílice.

Los ejemplos de agentes de dispersión que reaccionan con la sílice adecuados incluyen glicoles, ácidos grasos, ésteres de ácidos grasos, y alquil alcoxisilanos. Estos agentes de dispersión que reaccionan con la sílice pueden usarse para reemplazar la totalidad o parte de los agentes de acoplamiento de sílice.

Los alquil alcoxisilanos adecuados para uso como agentes de dispersión que reaccionan con la sílice incluyen un grupo funcional alcoxisililo y pueden describirse mediante la fórmula:



en la que cada R<sup>2</sup> es independientemente tal como se ha descrito anteriormente, cada R<sup>7</sup> es independientemente un grupo orgánico monovalente, y p es un número entero de desde 1 hasta 3, con la condición de que al menos uno de R<sup>7</sup> sea un grupo alquilo. Preferiblemente, p es 1.

## ES 2 334 702 T3

Los ejemplos de alquil alcoxisilanos incluyen octil trietoxisilano, octil trimetoxisilano, ciclohexil trietoxisilano, isobutil trietoxisilano, ciclohexil tributoxisilano, dimetil dietoxisilano, propil trietoxisilano, hexil trietoxisilano, heptilo trietoxisilano, nonil trietoxisilano, octadecil trietoxisilano, metiloctil dietoxisilano, dimetil dimetoxisilano, metil trimetoxisilano, propil trimetoxisilano, hexil trimetoxisilano, heptil trimetoxisilano, nonil trimetoxisilano, octadecil trimetoxisilano, metiloctil dimetoxisilano.

Los ejemplos específicos de glicoles incluyen dietileno glicol o polietileno glicol.

Los compuestos de amida útiles incluyen los descritos en la Patente de EE.UU. No. 6.590.017. Los ejemplos de estos compuestos incluyen erucamida, octadecanamida,  $\epsilon$ -caprolactama, N,N-dietildodecanamida, y N,N-dietil-m-toluamida.

Los ésteres de ácidos grasos útiles incluyen los descritos en las Patentes de EE.UU. Nos. 6.590.017, 6.525.118, y 6.342.552. Los ejemplos incluyen ésteres de ácidos grasos de azúcares de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados tales como monooleato, dioleato, trioleato, y sesquioleato de sorbitano, así como ésteres de sorbitano de ácidos grasos de laurato, palmitato y estearato. Igualmente se encuentran incluidos derivados polioxietileno de ésteres de ácidos grasos de azúcares de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados tales como polisorbato y ésteres de polioxietileno sorbitano, los cuales son análogos a los ésteres de ácidos grasos de azúcares hidrogenados y no hidrogenados indicados anteriormente, excepto que los grupos de óxido de etileno están situados sobre cada uno de los grupos hidroxilo.

Generalmente, una cantidad útil de estos adyuvantes de dispersión que reaccionan con la sílice opcionales, es desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 25 partes en peso por cien partes en peso de sílice, preferiblemente desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 20 partes en peso por cien partes en peso de sílice, más preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15 partes en peso por cien partes en peso de sílice.

En la práctica de esta invención, pueden usarse diversos compuestos de titanio o mezclas de los mismos. El átomo o átomos de titanio dentro de estos compuestos pueden estar en diversos estados de oxidación. En una o más realizaciones, el átomo de titanio puede estar en el estado de oxidación +2, +3, ó +4. Los tipos de compuestos de titanio incluyen óxidos de titanio, alcoóxidos de titanio, arilóxidos de titanio, enolatos de titanio, y compuestos de organotitanio. En una o más realizaciones, los compuestos de titanio usados excluyen o están exentos de compuestos de titanio que contienen azufre, incluyendo los descritos en la Patente de EE.UU. No. 6.048.943.

Los óxidos de titanio útiles incluyen dióxido de titanio, óxido de titanio(II), óxido de titanio(III), óxido de titanio(IV) (es decir, dióxido de titanio) y mezclas de los mismos.

Los alcóxidos de titanio útiles incluyen metóxido de titanio, etóxido de titanio, iso-propóxido de titanio, 2-etilhexóxido de titanio, pentóxido de titanio, butóxido de titanio(IV), terc-butóxido de titanio(IV), 2-etilhexóxido de titanio(IV), isopropóxido de titanio(IV), metóxido de titanio(IV), propóxido de titanio(IV), (trietanolaminato)isopropóxido de titanio(IV), bis(etilacetoacetato)diisopropóxido de titanio(IV), nitrato de titanio(IV), tetrahidrofurfurilóxido de titanio(IV), estearilóxido de titanio(IV), y mezclas de los mismos.

Los arilóxidos de titanio útiles incluyen fenóxido de titanio, nonilfenóxido de titanio, naftóxido de titanio, y mezclas de los mismos.

Los enolatos de titanio útiles incluyen diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio, diisopropóxido bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) de titanio(IV), 2-etil-1,3-hexanodiolato de titanio(IV), óxido acetilacetato de titanio(IV), y mezclas de los mismos.

Los compuestos de organotitanio útiles incluyen tris(alil) titanio, tris(metalil) titanio, tris(crotil) titanio, bis(ciclopentadienil) titanio, bis(pentametilciclopentadienil) titanio, bis(etilbenceno) titanio, bis(mesitileno) titanio, bis(pentadienil) titanio, bis(2,4-dimetilpentadienil) titanio, bis(alil)tricarbonil titanio, (ciclopentadienil) (pentadienil) titanio, tetra(1-norbornil) titanio, (trimetilenometano)tetracarbonil titanio, bis(butadieno)dicarbonil titanio, (butadieno)tetracarbonil titanio, bis(cicloocta-tetraeno) titanio, y mezclas de los mismos.

Otros compuestos de titanio útiles incluyen bis(amonio lactato)dihidróxido de titanio(IV), nitrato de titanio, oxisulfato de titanio(IV), ftalocianino dicloruro de titanio(IV), y mezclas de los mismos.

La cantidad de compuesto de titanio no está particularmente limitada, pero preferiblemente es desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 20 partes en peso por cien partes en peso de sílice, más preferiblemente desde aproximadamente 0,005 hasta aproximadamente 10 partes en peso por cien partes en peso de sílice, incluso más preferiblemente desde aproximadamente 0,05 hasta aproximadamente 8 y aún más preferiblemente desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 6 partes en peso por cien partes en peso de sílice.

La sílice (dióxido de silicio) incluye procedimientos en húmedo, sílice hidratada producida mediante una reacción química en agua, y precipitada en forma de partículas esféricas ultra-finas. Las sílices útiles tienen preferiblemente un área superficial, medida mediante el procedimiento BET, de aproximadamente 32 hasta aproximadamente 400 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente aproximadamente 100 hasta aproximadamente 250 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente aproximadamente 150 hasta aproximadamente 220 m<sup>2</sup>/g. El pH de la carga de sílice es, generalmente, de aproximadamente 5,5

## ES 2 334 702 T3

hasta aproximadamente 7 y preferiblemente aproximadamente 5,5 hasta aproximadamente 6,8. Las sílices comercialmente disponibles incluyen Hi-Sil™ 215, Hi-Sil™ 233, Hi-Sil™ 255LD, y Hi-Sil™ 190 (PPG Industries; Pittsburgh, Pennsylvania), Zeosil™ 1165MP y 175GRPlus (Rhodia), Vulkasil™ S/kg (Bary AG), Ultrasil™ VN<sub>2</sub>, VN<sub>3</sub> (Degussa), y HuberSil™ 8745 (Huber).

La sílice puede usarse en una cantidad de desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 partes en peso pcc, preferiblemente desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 90 partes en peso pcc, más preferiblemente desde aproximadamente 15 hasta aproximadamente 85 partes pcc, y aún más preferiblemente desde aproximadamente 25 hasta aproximadamente 75 partes en peso pcc.

Otros ingredientes que pueden usarse en las composiciones elastómeras vulcanizables y vulcanizados incluyen carga adicional, adyuvantes de procesamiento, polímeros gomosos adicionales, agentes de curado y aceleradores.

Otras cargas que pueden usarse incluyen negro de humo, alúmina, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, arcillas (silicatos de aluminio hidratados), y almidón. La cantidad total de carga usada es típicamente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 100 ppc, y preferiblemente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 90 partes en peso pcc, y más preferiblemente desde aproximadamente 40 hasta aproximadamente 80 partes en peso pcc.

El negro de humo útil incluye cualquier negro de humo comúnmente disponible, pero se prefieren aquellos que tengan un área superficial (EMSA) de al menos 20 m<sup>2</sup>/g, y más preferiblemente al menos 35 m<sup>2</sup>/g hasta 200 m<sup>2</sup>/g o mayor. Los valores de área superficial usados en esta solicitud son las determinadas mediante el ensayo ASTM D-1765 usando la técnica del bromuro de cetiltrimetilamonio (CTAB).

El negro de humo puede igualmente usarse para soportar cualquiera de los adyuvantes de dispersión que reaccionan con la sílice, ácidos, y agentes de acoplamiento de sílice descritos anteriormente. Si se desea, el negro de humo puede usarse en una cantidad de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 70 partes en peso pcc, preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 50 partes en peso pcc, y lo más preferiblemente desde aproximadamente 2 hasta aproximadamente 40 partes en peso pcc.

La expresión adyuvantes de procesamiento incluye comúnmente una amplia categoría de sustancias que mejoran diversos aspectos del procedimiento de formación de composiciones vulcanizables y vulcanizados. Por ejemplo, los adyuvantes de procesamiento pueden prevenir la aglomeración de la carga y reducir la viscosidad. Los adyuvantes de procesamiento de sílice pueden actuar físicamente recubriendo la partícula de sílice, o pueden interactuar con la partícula de sílice mediante interacción espacial (por ejemplo, unión de hidrógeno, interacción de van der Waals, etc.). Los adyuvantes de procesamiento de la sílice protegen los grupos silanol situados sobre la superficie de las partículas de sílice, para prevenir la re-aglomeración o floculación de las partículas de sílice. Los ejemplos de adyuvantes de procesamiento incluyen ésteres de ácidos grasos de azúcares de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados, derivados polioxietileno de ésteres de ácidos grasos, aminas, aceites, cargas minerales, y cargas no minerales.

Los ejemplos de ésteres de ácidos grasos de azúcares de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados (por ejemplo, sorbosa, mannososa, y arabinosa) que son útiles como adyuvantes de procesamiento de sílice, incluyen los oleatos de sorbitano, tal como monooleato, dioleato, trioleato y sesquioleato de sorbitano, así como ésteres sorbitano de ácidos grasos de laurato, palmitato y estearato. Los ésteres de ácidos grasos de azúcares de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados se encuentran comercialmente disponibles de ICI Specialty Chemicals (Wilmington, Del.) bajo la marca comercial SPAN®. Los productos representativos incluyen SPAN® 60 (estearato de sorbitano), SPAN® 80 (oleato de sorbitano), y SPAN® 85 (trioleato de sorbitano). Otros ésteres de ácidos grasos de sorbitano comercialmente disponibles incluyen los mono-oleatos de sorbitano conocidos como Alkamul® SMO, Capmul® O, Glycomul® O, Arlancel® 80, Emsorb® 2500, y S-Maz®. Cuando se usan con agentes de acoplamiento de sílice de bis(trialcoxisililorgano) polisulfuro, estos ésteres de ácidos grasos están presentes preferiblemente en una cantidad de desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 25% en peso en base al peso de la sílice, más preferiblemente desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 20% en peso de la sílice, incluso más preferiblemente desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 15% en peso en base al peso de la sílice.

Los ejemplos de derivados polioxietileno de ésteres de ácidos grasos de azúcares de C<sub>5</sub> y C<sub>6</sub> hidrogenados y no hidrogenados, incluyen polisorbato y ésteres polioxietileno de sorbitano, los cuales son análogos a los ésteres de ácidos grasos de los azúcares hidrogenados y no hidrogenados indicados anteriormente, excepto que los grupos de óxido de etileno están situados sobre cada uno de los grupos hidroxilo. Los derivados polioxietileno de sorbitano comercialmente disponibles incluyen monooleato de sorbitano POE® (20), Polysorbate®, Tween® 80, Emsorb® 6900, Liposorb® O-20, y T-Maz® 80. Los productos Tween® se encuentran comercialmente disponibles de ICI Specialty Chemicals. Generalmente, una cantidad útil de estos adyuvantes de protección de la sílice opcionales es desde aproximadamente 0,1% hasta aproximadamente 25% en peso en base al peso de la sílice, preferiblemente desde aproximadamente 0,5% hasta aproximadamente 20% en peso, más preferiblemente desde aproximadamente 1% hasta aproximadamente 15% en peso en base al peso de la sílice.

Ciertas cargas adicionales pueden usarse como adyuvantes del procesamiento, incluyendo arcilla (silicato de aluminio hidratado), talco (silicato de magnesio hidratado), hidrato de aluminio [Al(OH)<sub>3</sub>], mica, y sulfato sódico. Las micas preferidas contienen principalmente alúmina y sílice. Cuando se usan, estas cargas pueden presentarse en una cantidad de desde aproximadamente 0,5 hasta aproximadamente 40 pcc, preferiblemente en una cantidad de desde

## ES 2 334 702 T3

aproximadamente 1 hasta aproximadamente 20 pcc, más preferiblemente en una cantidad de desde aproximadamente 1 hasta aproximadamente 10 pcc. Estas cargas adicionales pueden usarse igualmente como soportes para soportar cualquiera de los adyuvantes de dispersión que reaccionan con la sílice, y agentes de acoplamiento de la sílice descritos anteriormente.

En la medida que estos adyuvantes del procesamiento contengan un grupo hidroxilo que sea reactivo frente a las partículas de sílice, el compuesto de titanio podrá actuar para potenciar esta reacción.

Pueden usarse uno o más elastómeros adicionales, a veces denominados elastómeros gomosos o polímeros gomosos. Los elastómeros gomosos que pueden usarse incluyen elastómeros sintéticos y naturales. Los elastómeros sintéticos se obtienen típicamente de la polimerización de monómeros dieno conjugados. Estos monómeros dieno conjugados pueden copolimerizarse con otros monómeros tal como monómeros vinilo aromáticos. Otros elastómeros gomosos pueden obtenerse de la polimerización de etileno conjuntamente con una o más  $\alpha$ -olefinas y, opcionalmente, uno o más monómeros dieno.

Los elastómeros gomosos útiles incluyen caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, poliisobutileno-co-isopreno, neopreno, poli(etileno-co-propileno), poli(estireno-co-butadieno), poli(estireno-co-isopreno), y poli(estireno-co-isopreno-co-butadieno), poli(isopreno-co-butadieno), poli(etileno-co-propileno-co-dieno), caucho de polisulfuro, caucho acrílico, caucho de uretano, caucho de silicona, caucho de epiclorohidrina, y mezclas de los mismos. Estos elastómeros pueden tener una miríada de estructuras macromoleculares, incluyendo la forma lineal, ramificada y de estrella. Los elastómeros preferidos incluyen homopolímeros o copolímeros de dienos de  $C_4$ - $C_{12}$  conjugados, monómeros aromáticos monovinilo de  $C_8$ - $C_{18}$ , y trienos de  $C_6$ - $C_{20}$ .

Preferiblemente, desde aproximadamente 5 hasta aproximadamente 100 por ciento del total de las moléculas elastómeras están funcionalizadas con el grupo funcional que reacciona con la sílice. Más preferiblemente, desde aproximadamente 10 hasta aproximadamente 90 por ciento e incluso más preferiblemente desde aproximadamente 20 hasta aproximadamente 80 por ciento del total de las moléculas elastómeras están funcionalizadas con el grupo funcional que reacciona con la sílice.

Puede usarse una multitud de agentes de curado de caucho, incluyendo sistemas de curado a base de azufre o de peróxido. Los agentes de curado están descritos por Kirk-Othmer, en la *Encyclopedia of Chemical Technology*, vol. 20, págs. 365-468, (3ª ed. 1982), en particular en *Vulcanization Agents and Auxiliary Materials*, págs. 390-402, y por A.Y. Coran, *Vulcanization*, en *Encyclopedia of Polymer Science and Engineering*, (2ª ed. 1989). Los agentes de vulcanización pueden usarse solos o en combinación.

Los aceleradores de vulcanización no están particularmente limitados. Los ejemplos incluyen tiazoles, ditiocarbamatos, ditioposfatos, guanidinas, sulfenamidas, y tiourams. Los ejemplos específicos incluyen 2-mercaptobenzotiazol, disulfuro de dibenzotiazilo, N-ciclohexil-2-benzotiazil-sulfenamida (CBS), N-terc-butil-2-benzotiazil-sulfenamida (TBBS), y 1,3-difenilguanidina. Si se usan, la cantidad de acelerador es preferiblemente de desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 5 pcc, más preferiblemente desde aproximadamente 0,2 hasta aproximadamente 3 pcc.

Igualmente, pueden usarse aceites, ceras, agentes inhibidores del chamuscado, resinas que aportan pegajosidad, resinas reforzantes, ácidos grasos, peptizadores, y óxido de cinc.

La presente invención proporciona un procedimiento para la formación de una mezcla de ingredientes que incluyen carga de sílice, un compuesto que reacciona con la sílice, y un compuesto de titanio. El orden en el cual la carga de sílice, el compuesto que reacciona con la sílice y el compuesto de titanio se agregan, puede variar dentro del ámbito de la invención, sin embargo, se estima que puede ocurrir una interacción incrementada entre la partícula de sílice y el compuesto que reacciona con la sílice, cuando la carga de sílice y el compuesto que reacciona con la sílice se combinan en la presencia del compuesto de titanio.

En una realización, la mezcla es una composición de caucho vulcanizable, tal como un formulación para neumático. Se estima que dentro de las formulaciones para neumáticos, puede ocurrir la unión de hidrógeno o hidrolítica entre las partículas de sílice que causan la aglomeración de la carga. Se estima que igualmente ocurre una interacción espacial entre los grupos funcionales de elastómeros funcionalizados. Se estima que el compuesto de titanio coadyuva en la rotura de estas interacciones espaciales, lo cual incrementa la interacción entre la partícula y el elastómero. Sin embargo, cuando el compuesto de titanio se mezcla justamente con el elastómero funcionalizado, se estima que las interacciones espaciales (por ejemplo, van der Waals o unión hidrógeno) del elastómero funcionalizado se rompen, pero, a continuación, pueden formarse nuevamente si no existen partículas de sílice para interactuar con él. De igual manera, cuando el compuesto de titanio se mezcla justamente con las partículas de sílice, se estima que las uniones hidrolíticas de la carga de sílice se rompen, pero, a continuación, se forman nuevamente si no existe compuesto que reacciona con la sílice para interactuar con él. En una realización, el compuesto de titanio se agrega a una mezcla que contiene carga de sílice y compuesto que reacciona con la sílice.

Generalmente, las formulaciones para neumáticos se preparan mediante un procedimiento multi-etapa. Por ejemplo, las etapas de mezclado múltiple se usan típicamente cuando se preparan composiciones de caucho cargado con sílice, tal como se describe en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.227.425, 5.719.207, 5.717.022, así como en la Patente Europea No. 890.606.

## ES 2 334 702 T3

La composición de caucho vulcanizable puede prepararse mediante la formación de una composición de muestra patrón inicial que incluye elastómero, sílice, y opcionalmente otros ingredientes. Para prevenir la vulcanización prematura, esta composición inicial generalmente excluye cualquier agente vulcanizante. Pueden agregarse uno o más de los ingredientes en porciones.

Una vez que la composición de muestra patrón inicial ha sido procesada, pueden introducirse los agentes vulcanizantes y mezclarse dentro de la muestra patrón inicial para formar una mezcla final. Durante esta fase, pueden agregarse ingredientes adicionales, tales como aceleradores, a la mezcla final. Preferiblemente, la mezcla final se prepara a bajas temperaturas que no inician el procedimiento de vulcanización.

Opcionalmente, pueden usarse fases de mezclado adicionales entre la fase de mezcla inicial y la fase de mezcla final. Las fases de mezclado adicionales, en las cuales no se agregan ingredientes adicionales, pueden denominarse como fases de re-mezcla, en tanto que las fases en las que se agregan ingredientes se denominan fases de muestra patrón, y pueden indicarse además mediante designaciones ordinales, tal como segunda muestra patrón, etc.

Uno o más ingredientes de la formulación para neumático pueden pre-mezclarse con un vehículo. Los vehículos adecuados incluyen cualquier material que no sea perjudicial para la mezcla (es decir, formulación para neumático). Los ejemplos incluyen ácido esteárico, aceite mineral, plásticos, cera y disolventes orgánicos. En una realización, el compuesto de titanio se combina con un vehículo para formar una pre-mezcla. Preferiblemente, la pre-mezcla contiene desde aproximadamente 1 parte en peso de heterociclo por 3 partes en peso de vehículo hasta aproximadamente 1 parte en peso de compuesto de titanio por 1 parte en peso de vehículo.

En una realización, la composición de muestra patrón inicial incluye un elastómero funcionalizado que reacciona con la sílice, sílice, un compuesto de titanio, y opcionalmente otros ingredientes que incluyen elastómero adicional y negro de humo.

Los agentes de acoplamiento de sílice y los agentes de dispersión que reaccionan con la sílice son ingredientes opcionales, y pueden agregarse como parte de la composición inicial, o pueden agregarse a la composición inicial durante una etapa de muestra patrón adicional. En una realización, el compuesto de titanio se agrega preferiblemente antes o al mismo tiempo que el agente de acoplamiento de sílice o el agente de dispersión que reacciona con la sílice.

En la presente memoria se referirán dos tipos de temperaturas. Un tipo, la temperatura del mezclador, se refiere a la temperatura estabilizada del equipo de mezclado antes de la adición de los ingredientes. El segundo tipo se refiere a la temperatura de la superficie de la composición. Salvo que específicamente se refiera como la temperatura del mezclador, cualquier referencia a temperatura en esta memoria descriptiva debería entenderse que significa la temperatura de la superficie de la composición.

Para la etapa de mezclado de la muestra patrón inicial, y cualquier etapa de mezclado de muestra patrón posterior, la temperatura inicial del mezclador es, preferiblemente, desde aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 158°C, y más preferiblemente desde aproximadamente 70 hasta aproximadamente 155°C. Las condiciones de mezclado están controladas, preferiblemente, con el fin de mantener la temperatura de la superficie de la composición dentro del intervalo de aproximadamente 25°C hasta aproximadamente 195°C, más preferiblemente aproximadamente 100°C hasta aproximadamente 185°C, e incluso más preferiblemente aproximadamente 135°C hasta aproximadamente 165°C durante el mezclado. Estas condiciones de mezclado se mantienen durante el tiempo necesario para lograr una buena dispersión de la carga dentro del caucho. Un experto normal en la técnica comprenderá que el tiempo necesario variará dependiendo de factores tales como tamaño del mezclador, cizallador, temperatura, y similares.

Entre cada fase de mezclado, la composición mezclada puede enfriarse hasta una temperatura de la superficie por debajo de la temperatura deseada para la etapa de mezclado siguiente. Esto puede llevarse a cabo mediante la descarga de la composición mezclada, enfriamiento, y recarga del mismo aparato mezclador o transfiriendo la composición a otro mezclador. Como alternativa, la composición mezclada puede enfriarse dentro del mezclador.

Durante las etapas de mezclado del re-molido opcional, las condiciones de mezclado están controladas, preferiblemente, con el fin de lograr una temperatura de la superficie de la composición dentro del intervalo de aproximadamente 70°C hasta aproximadamente 175°C, más preferiblemente aproximadamente 135°C hasta aproximadamente 165°C, e incluso más preferiblemente aproximadamente 140°C hasta aproximadamente 160°C. Estas condiciones de mezclado se mantienen durante el tiempo necesario para reducir la viscosidad y mejorar la dispersión de la carga de dentro del caucho. Un experto normal en la técnica comprenderá que el tiempo necesario variará dependiendo de factores tales como tamaño del mezclador, cizallador, temperatura, y similares. En el mismo mezclador usado para las muestras patrón puede llevarse a cabo una etapa de re-molido, o bien la mezcla puede transferirse a otro mezclador.

La fase de mezclado final, durante la cual se agregan los agentes de curado y los aceleradores, se lleva a cabo a una temperatura por debajo de la temperatura de vulcanización. Más específicamente, las condiciones de mezclado están controladas, preferiblemente, con el fin de lograr una temperatura de la superficie de la composición dentro del intervalo de desde aproximadamente 40°C hasta aproximadamente 120°C, más preferiblemente aproximadamente 60°C hasta aproximadamente 110°C, e incluso más preferiblemente aproximadamente 75°C hasta aproximadamente 100°C. Estas condiciones se mantienen durante el tiempo necesario para lograr un buen mezclado.

## ES 2 334 702 T3

El procedimiento de esta invención es particularmente útil en la preparación de componentes de neumáticos tales como bandas de rodadura, bandas inferiores de rodadura, costados laterales negros, recubrimientos de envolturas de la carcasa, relleno de rebordes, y similares. La construcción y curado del neumático no resulta afectada por la práctica de esta invención. Las técnicas de composición del caucho y los aditivos usados en la presente memoria se describen con más detalle por Stephens, "The Compounding and Vulcanization of Rubber", en *Rubber Technology*, (2ª ed., 1973).

Cuando las composiciones de caucho vulcanizable se usan en la fabricación de neumáticos, estas composiciones pueden transformarse en componentes de neumáticos de acuerdo con las técnicas de fabricación de neumáticos ordinarias, incluyendo las técnicas de conformado, moldeo y curado de caucho normalizadas. Los neumáticos de caucho pueden fabricarse tal como se expone en las Patentes de EE.UU. Nos. 5.866.171, 5.876.527, 5.931.211, y 5.971.046.

En ciertas realizaciones, las composiciones para neumáticos obtenidas mediante el procedimiento de esta invención tienen de manera ventajosa un refuerzo del compuesto de caucho mejorado, lo cual se estima que está causado por el incremento de interacción polímero-carga, lo cual da como resultado una resistencia a la rodadura mejorada, desgaste reducido, y tracción en húmedo mejorada. Se mantiene una excelente capacidad de procesamiento del polímero. Estas composiciones para neumáticos pueden prepararse fácilmente mediante el procedimiento de la invención.

Con el fin de demostrar la práctica de la presente invención, se han preparado y ensayado los ejemplos siguientes. Sin embargo, los ejemplos no deberían observarse como limitativos del ámbito de la invención.

### *Síntesis de polímero SBR funcionalizado con trialcoxisililo*

Se preparó polímero SBR funcionalizado con trialcoxisililo mediante polimerización de semi-lote aniónica convencional, usando n-butil litio como un iniciador y ortosilicato de tetraetilo como un terminador. Se agregaron trioleato de sorbitano y ácido 2-etilhexanoico, y el polímero se estabilizó con 2,6-di-t-butil-p-cresol. El polímero se coaguló y se secó en tambor. El análisis mediante RMN de este polímero base indicó un contenido en estireno de aproximadamente 34 por ciento y aproximadamente 17 por ciento del butadieno en la configuración 1,2. La DSC indicó que el polímero tenía una temperatura de transición vítrea de aproximadamente -45°C, y la GPC usando patrones de poliestireno, indicó un peso molecular promedio en peso de aproximadamente 295 kg/mol con una polidispersión de aproximadamente 1,51.

### *Ejemplo 1*

#### *Preparación de composición elastómera vulcanizable*

El polímero SBR funcionalizado con trialcoxisililo se usó en formulaciones para neumáticos de negro de humo/sílice. En la Tabla I se presentan las formulaciones.

TABLA I

| <b>Ejemplo No.</b>                      | <b>1</b> | <b>2</b> | <b>3</b> |
|-----------------------------------------|----------|----------|----------|
| <b>Inicial (partes en peso)</b>         |          |          |          |
| SBR funcionalizado con trialcoxisililo  | 100      | 100      | 100      |
| 2-etil-1,3-hexanodiolato de titanio(IV) | 0        | 1,2      | 0        |
| Estearilóxido de titanio(IV)            | 0        | 0        | 2,4      |
| Negro de humo (SAF)                     | 40       | 40       | 40       |
| Sílice                                  | 35       | 35       | 35       |
| Cera                                    | 1,5      | 1,5      | 1,5      |
| Antioxidante                            | 0,95     | 0,95     | 0,95     |
| Aceite de procesamiento                 | 29,16    | 29,16    | 29,16    |

## ES 2 334 702 T3

|                                 |      |      |      |
|---------------------------------|------|------|------|
| Otra carga mineral              | 10   | 10   | 10   |
|                                 |      |      |      |
| <b>Segunda (partes en peso)</b> |      |      |      |
| Disulfano                       | 3,15 | 3,15 | 3,15 |
|                                 |      |      |      |
| <b>Final (partes en peso)</b>   |      |      |      |
| Azufre                          | 2,3  | 2,3  | 2,3  |
| Oxido de cinc                   | 1,7  | 1,7  | 1,7  |
| Acido esteárico                 | 0,5  | 0,5  | 0,5  |
| Acelerador 1                    | 1,6  | 1,6  | 1,6  |
| Acelerador 2                    | 0,6  | 0,6  | 0,6  |
| Acelerador 3                    | 1,6  | 1,6  | 1,6  |
| Acelerador 4                    | 1,7  | 1,7  | 1,7  |

Cada compuesto de caucho de negro de humo/sílice se preparó en tres fases denominadas Muestra Patrón Inicial, Muestra Patrón Segunda, y Final. En la primera fase de muestra patrón inicial, el SBR funcionalizado con alcoxisililo se mezcló con sílice, negro de humo, compuesto de titanio y otros ingredientes en un mezclador Banbury de 1.300 g que operaba a 60 rpm a una temperatura inicial del mezclador de aproximadamente 99°C. La composición inicial se mezcló durante 3 minutos. Al final del mezclado, la temperatura de la superficie objetivo del material fue aproximadamente de 155°C. Las muestras se enfriaron a menos de aproximadamente 80°C y se transfirieron a un segundo mezclador.

En la fase de muestra patrón segunda, la composición inicial se mezcló con disulfano a aproximadamente 60 rpm. La temperatura inicial del mezclador fue de aproximadamente 80°C. El material de la muestra patrón segunda se retiró del mezclador después de aproximadamente 2 minutos, cuando la temperatura de la superficie objetivo del material estaba entre 135 y 150°C.

La composición final se mezcló mediante la adición de la composición de muestra patrón segunda, materiales para curado, y otros ingredientes tal como se listan en la Tabla II, al mezclador simultáneamente. La temperatura inicial del mezclador fue de 62°C y estuvo operando a 60 rpm. La composición final se retiró del mezclador después de 1 minuto, cuando la temperatura de la superficie objetivo del material fue aproximadamente de 104°C.

Las muestras de ensayo de cada formulación de caucho se prepararon cortando la masa requerida procedente de una hoja (aproximadamente 2,5 mm a 3,81 mm de espesor) no curada, y se curó dentro de moldes de cavidad cerrada bajo presión durante 15 minutos a 171°C. A continuación, las muestras de ensayo se sometieron a diversos ensayos físicos, y los resultados de estos ensayos se reproducen en la Tabla III. Las propiedades mecánicas de tracción se midieron usando la ASTM-D 412 a 25°C. Los ensayos de tracción se realizaron sobre muestras en forma de anillo y en forma de probeta. Las muestras en anillo fueron de aproximadamente 1,3 mm de anchura y 1,9 mm de espesor, y la longitud de la galga fue de 25,4 mm.

Se tomaron mediciones de viscosidad Mooney del material reciente a 130°C. La muestra se precalentó durante 1 minuto, se puso en marcha un gran rotor, y se midió el par de torsión después de 4 minutos de rotación. Las mediciones de chamuscado Mooney, específicamente el tiempo requerido para un incremento de 5 unidades Mooney (T5), puede indicar la rapidez con que la viscosidad del compuesto se incrementará durante los procedimientos de extrusión. Las características de curado se midieron usando un reómetro Monsanto MD2000, a una frecuencia de 1,67 Hz, 160°C, y una deformación del 7%. La MH y ML son los pares de torsión máximos y mínimos medidos, respectivamente. TS2 es el tiempo requerido para que el par de torsión alcance el 2% de incremento del par de torsión total durante el procedimiento de curado. T90 es el tiempo requerido para que el par de torsión alcance el 90% de incremento del par de torsión total durante el procedimiento de curado.

El ensayo Lambourn se usó para evaluar la resistencia al desgaste de las muestras. Específicamente, las muestras con forma de donuts con un diámetro interior de aproximadamente 28,6 mm, un diámetro exterior de aproximadamente 4,83 cm, y un espesor de aproximadamente 4,95 mm, se colocaron sobre un eje y se hicieron girar a una relación de deslizamiento del 65% contra una superficie abrasiva en movimiento.

## ES 2 334 702 T3

El equipo de ensayo de resiliencia de rebote Zwick mide la resiliencia al rebote como un ensayo dinámico muy básico. La pieza se sujetó a un hemiciclo de deformación. La geometría de la muestra es redonda con una dimensión de 3,81 cm de diámetro y 19,05 mm de espesor. La muestra se deformó haciendo impactar la pieza de ensayo con un indentador que es libre de rebotar después del impacto. La resiliencia al rebote se define como la relación de energías mecánicas antes y después del impacto. Las muestras se precalentaron a una temperatura de interés durante 30 minutos antes del ensayo.

Las propiedades dinámicas se determinaron usando un Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA). La  $\tan \delta$  se obtuvo a partir de experimentos de barrido de temperatura realizados con una frecuencia de 31,4 rad/seg, usando una deformación del 0,5% para temperaturas que variaron desde -100°C hasta -10°C, y con una deformación del 2% para temperaturas que variaron desde -10°C hasta 100°C.

TABLA II

|                                                                | 1     | 2     | 3     |
|----------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|
| <b>Mooney de material reciente y características de curado</b> |       |       |       |
| Mooney @ 130°C                                                 | 69,33 | 73,19 | 71,63 |
| Chamuscado T5 @ 130°C (seg)                                    | 761   | 860   | 780   |
| TS2 @ 160°C (min)                                              | 2,52  | 2,8   | 2,74  |
| T90 @ 160°C (min)                                              | 2,38  | 2,66  | 2,53  |
| MH-ML                                                          | 5,37  | 5,4   | 5,63  |
| <b>Propiedades viscoelásticas dinámicas</b>                    |       |       |       |
| Barrido de temperatura (MPa)                                   |       |       |       |
| G' @ -20°C                                                     | 31,28 | 27,71 | 28,98 |

TABLA II (continuación)

|                      | 1      | 2      | 3      |
|----------------------|--------|--------|--------|
| $\tan \delta$ @ 0°C  | 0,3674 | 0,3729 | 0,3733 |
| $\tan \delta$ @ 50°C | 0,2427 | 0,2187 | 0,2174 |
| Compresión dinámica  |        |        |        |
| $\tan \delta$ @ 0°C  | 0,2749 | 0,3102 | 0,3121 |
| $\tan \delta$ @ 50°C | 0,2155 | 0,2086 | 0,2098 |
| Rebote a 50°C        | 49,60  | 50,20  | 50,40  |

## REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento para la preparación de un neumático, comprendiendo el procedimiento las etapas de:
  - mezclado de los ingredientes que incluyen sílice y al menos un elastómero para formar una primera mezcla, en la que el elastómero incluye opcionalmente elastómero funcionalizado que reacciona con la sílice;
  - enfriamiento de la primera mezcla;
  - mezclado adicional de la primera mezcla, opcionalmente con ingredientes adicionales que incluyen un agente de acoplamiento de sílice, un agente de dispersión que reacciona con la sílice o ambos, para formar una mezcla intermedia, con la condición de que al menos uno de los ingredientes mezclados para formar la primera mezcla o los ingredientes adicionales agregados para formar la mezcla intermedia incluya un compuesto que reacciona con la sílice;
  - adición de ingredientes que incluyen un vulcanizante a la mezcla intermedia para formar una mezcla vulcanizable;
  - mezclado de la mezcla vulcanizable;
  - formación de la mezcla vulcanizable en un componente para neumático;
  - elaboración de un neumático mediante la inclusión del componente para neumático; y
  - curado del neumático,
 en el que se agrega un compuesto de titanio antes o durante dicha etapa de mezclado adicional para formar una mezcla intermedia.
2. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1, en el que se agrega un compuesto de titanio a al menos una de dicha etapa de mezclado de ingredientes para formar una primera mezcla o dicha etapa de mezclado adicional para formar una mezcla intermedia.
3. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 1 ó 2, en el que la etapa de mezclado adicional de la primera mezcla incluye el mezclado con ingredientes adicionales que incluyen al menos uno de un agente de acoplamiento de sílice y un agente de dispersión que reacciona con la sílice.
4. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto que reacciona con la sílice incluye un alcoxisililo, hidroxilo, polialquilenoglicol, haluro de sililo, o grupo funcional epoxi.
5. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el compuesto que reacciona con la sílice incluye un sustituyente alcoxisililo definido por la fórmula:
 
$$-\text{Si}(\text{R}^1)_{3-y}(\text{OR}^2)_y$$
 en la que cada  $\text{R}^1$  es independientemente un átomo de halógeno o un grupo orgánico monovalente, cada  $\text{R}^2$  es independientemente un grupo orgánico monovalente, e  $y$  es un número entero desde 1 hasta 4.
6. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que el compuesto de titanio incluye óxidos de titanio, alcóxidos de titanio, arilóxidos de titanio, enolatos de titanio, y compuestos de organotitanio.
7. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 6, en el que dichos alcóxidos de titanio incluyen metóxido de titanio, etóxido de titanio, isopropóxido de titanio, 2-etilhexóxido de titanio, pentóxido de titanio, butóxido de titanio(IV), terc-butóxido de titanio(IV), 2-etilhexóxido de titanio(IV), isopropóxido de titanio(IV), metóxido de titanio(IV), propóxido de titanio(IV), (trietanolamina)isopropóxido de titanio(IV), bis(etilacetoacetato)diisopropóxido de titanio(IV), nitrato de titanio(IV), tetrahidrofurfurilóxido de titanio(IV), y estearilóxido de titanio(IV), o enolatos de titanio seleccionados entre el grupo constituido por diisopropóxido bis(acetilacetato) de titanio, diisopropóxido bis(2,2,6,6-tetrametil-3,5-heptanodioato) de titanio(IV), 2-etil-1,3-hexanodioato de titanio(IV), óxido acetilacetato de titanio(IV), o compuestos de organotitanio seleccionados entre el grupo constituido por tris(alil) titanio, tris(metalil) titanio, tris(crotil) titanio, bis(ciclopentadienil) titanio, bis(pentametilciclopentadienil) titanio, bis(etilbenceno) titanio, bis(mesitileno) titanio, bis(pentadienil) titanio, bis(2,4-dimetilpentadienil) titanio, bis(alil)tricarbonil titanio, (ciclopentadienil) (pentadienil) titanio, tetra(1-norbornil) titanio, (trimetilenometano)tetracarbonil titanio, bis(butadieno)dicarbonil titanio, (butadieno)tetracarbonil titanio, y bis(ciclooctatetraeno) titanio.
8. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en el que el compuesto que reacciona con la sílice es un elastómero funcionalizado y en el que el elastómero es un homopolímero o copolímero de dienos de  $\text{C}_4$ - $\text{C}_{12}$  conjugados, monómeros monovinilo de  $\text{C}_8$ - $\text{C}_{18}$ , y trienos de  $\text{C}_6$ - $\text{C}_{20}$ .

## ES 2 334 702 T3

9. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la mezcla vulcanizable comprende desde aproximadamente 0,001 hasta aproximadamente 20 partes en peso de compuesto de titanio por cien partes en peso de sílice.

5 10. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en el que la mezcla vulcanizable comprende desde aproximadamente 0,1 hasta aproximadamente 25 partes en peso de agente de dispersión que reacciona con la sílice por cien partes en peso de sílice.

10 11. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicha etapa de adición de compuesto de titanio ocurre antes o durante dicha etapa de mezclado de ingredientes que incluye sílice y al menos un elastómero.

15 12. Un procedimiento tal como se reivindica en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en el que dicha etapa de adición de compuesto de titanio ocurre antes o durante dicha etapa de mezclado adicional de la composición inicial.

13. Un procedimiento tal como se reivindica en la reivindicación 12, en el que dicha etapa de adición de compuesto de titanio ocurre después de dicha etapa de enfriamiento.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65