



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

⑪ Número de publicación: **2 269 832**

⑮ Int. Cl.:

C08K 5/17 (2006.01)

C08K 5/544 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑯ Número de solicitud europea: **03000034 .3**

⑯ Fecha de presentación : **07.01.2003**

⑯ Número de publicación de la solicitud: **1329479**

⑯ Fecha de publicación de la solicitud: **23.07.2003**

⑭ Título: **Composición elastomérica con cargas minerales.**

⑯ Prioridad: **17.01.2002 CA 2368363**

⑯ Titular/es: **Lanxess Inc.**
1265 Vidal Street South
Sarnia, Ontario N7T 7M2, CA

⑯ Fecha de publicación de la mención BOPI:
01.04.2007

⑯ Inventor/es: **Resendes, Rui**

⑯ Fecha de la publicación del folleto de la patente:
01.04.2007

⑯ Agente: **Carpintero López, Francisco**

ES 2 269 832 T3

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

DESCRIPCIÓN

Composición elastomérica con cargas minerales.

5 **Campo de la invención**

La presente invención se refiere a elastómeros de butilo halogenados con carga mineral, 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 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 interactúan 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.

30 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). El documento EP-A-0 857 751 enseña una composición de goma que comprende 35 un agente de acoplamiento de silano específico.

Sumario de la invención

40 La presente invención proporciona un procedimiento para preparar composiciones que contienen elastómeros de halobutilo, al menos una carga mineral y una mezcla de al menos un compuesto de silazano y un aditivo que contiene un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene una amina básica como se define en la reivindicación 1.

45 La invención también proporciona composiciones de elastómero de halobutilo cargadas que comprenden elastómeros de halobutilo, al menos una carga mineral y una mezcla de al menos un compuesto de silazano y dicho aditivo.

En particular, proporciona un medio para producir tales composiciones cargadas sin la evolución de alcohol, y a un coste significativamente reducido, en comparación con los procedimientos conocidos en la técnica.

50 Sorprendentemente, se ha descubierto que las mezclas de compuestos de silazano y dicho aditivo que contiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene una amina básica estimulan la interacción de elastómeros de halobutilo con cargas minerales, lo que resulta en propiedades de compuesto mejoradas tales como resistencia a la tracción y a la abrasión (DIN). Se cree que los compuestos de silazano dispersan y unen sílice a los elastómeros halogenados.

55 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, en presencia de una mezcla de al menos un compuesto de silazano y dicho aditivo que contiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene una amina básica y curar el elastómero de halobutilo con carga resultante. La composición resultante, que posee propiedades mejoradas, forma otro aspecto de la invención.

60 Además, se ha encontrado que mezclas de compuestos de silazano y dicho aditivo que contiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene una amina básica estimulan la interacción de elastómeros de halobutilo con cargas minerales, lo que tiene como resultado en propiedades de compuesto mejoradas tales como resistencia a la tracción y a la abrasión (DIN).

65 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, en presencia de una mezcla de al menos un compuesto de

silazano y un aditivo que contiene al menos un grupo hidroxilo y un grupo funcional que contiene una amina básica, y curar el elastómero de halobutilo con carga resultante. La composición resultante, que posee propiedades mejoradas, forma otro aspecto de la invención.

5 El elastómero de halobutilo que se mezcla con la carga mineral y el compuesto de silazano o mezcla de compuesto de silazano y aditivo que contiene hidroxilo y amina 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. En algunos 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 10 elastómero puede ser, por ejemplo, goma natural, polibutadieno, estireno-butadieno o poli-cloropreno o un compuesto elastomérico que contiene uno o más de estos elastómeros.

15 El elastómero de halobutilo con carga 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 20 Technology", 3^a edición, publicada por Chapman & Hall, 1995, cuya descripción se incorpora por referencia en relación a las jurisdicciones que permiten este procedimiento.

25 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 dieneofilos (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.

30 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. Esto se discute más adelante en la presente.

30 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.

40 Por tanto, los elastómeros de halobutilo adecuados para usar en la práctica de esta invención incluyen, entre otros, elastómeros de butilo bromados. Tales elastómeros 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 45 pueden usarse comonómeros distintos a las diolefinas conjugadas, y se hace mención a los comonómeros aromáticos de vinilo sustituidos con alquilo tales como estireno sustituido 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.

50 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.

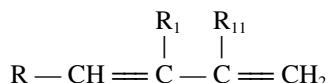
55 Para usar en la presente invención, el elastómero de butilo bromado preferentemente contiene en el intervalo de 0,5 a 5 porcentaje en peso de unidades repetidas derivadas de isopreno (sobre la base del contenido en hidrocarburos del polímero) y en el intervalo de 95 a 99,5 porcentaje en peso de unidades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

60 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).

65 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 Mooney (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 preparar tales copolímeros injertados mediante la mezcla de goma 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. 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:

10



15

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.

35

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

| | |
|---------|--|
| BR | polibutadieno |
| 40 ABR | butadieno/copolímeros de acrilato de alquilo C ₁ -C ₄ |
| CR | policloropreno |
| IR | poliisopreno |
| 45 SBR | estireno/copolímeros de butadieno con contenido en estireno de 1 a 60, preferentemente de 20 a 50% |
| IIR | copolímeros de isobutileno/isopreno |
| 50 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 |
| 55 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.

60 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 téreo como

ES 2 269 832 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;

5

- Fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (mantas, extruidos) o microesferas de vidrio;

- Óxidos metálicos, tales como óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de magnesio y óxido de aluminio;

10

- 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.

15

Estas partículas minerales poseen grupos hidroxilo en su superficie, lo que las convierte en hidrófilas y oleófobas. 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.

20

Las partículas de sílice amorfica 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 amorfica 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.

30

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;

35

o

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

40

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.

45

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.

50

Ejemplos de aditivos que proporcionan propiedades físicas aumentadas a las mezclas de elastómeros de halobutilo, carga y silazanos orgánicos incluyen proteínas, ácido aspártico, ácido 6-aminocaproico, dietanolamina y trietanolamina. Dicho aditivo que contiene hidroxilo u amina esencialmente presente contiene un grupo alcohol primario y un grupo amina separados por puentes de metileno, que pueden ser ramificados. Los compuestos tienen la fórmula general HO-A-NH₂; en la que A representa un grupo alquílico de C1 a C20, que puede ser lineal o ramificado.

55

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-dimetilaminoalcohol.

60

La cantidad de carga a incorporar en el elastómero de halobutilo puede variar entre amplios límites. Las cantidades típicas de 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. La cantidad de compuesto silazano normalmente está en el intervalo de 0,5 a 10 partes por cien partes de elastómero, preferentemente de 1 a 6, más preferentemente de 2 a 5 partes por cien partes de elastómero. La cantidad de aditivo que contiene hidroxilo y amina usada junto con el compuesto silazano 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.

Además, puede haber hasta 40 partes de aceite de procesamiento, preferentemente de 5 a 20 partes, por cien partes de elastómero. 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.

5 El/los elastómero(s), carga(s) y silazano(s) o mezclas de aditivo que contiene silazano/hidroxilo y amina 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 10 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 15 etapa se puede llevar a cabo en un mezclador interno y otra en un extrusor.

15 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 20 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 farmacéuticos.

25 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, 30 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 tensión/deformación y que puede procesarse con facilidad más en un triturador templado con la adición de agentes polimerizantes.

35 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. Las características importantes de una composición de bandas de rodadura de neumáticos son que debe tener una baja resistencia a la rodadura, buena tracción, particularmente en húmedo, y buena resistencia a la abrasión de forma que sea resistente al desgaste. Las composiciones de la invención exhiben estas propiedades deseables. Por tanto, un indicador de tracción es tan δ a 0°C, con un tan δ elevado a 0°C que correlaciona con una buena tracción. Un 40 indicador de la resistencia a la rodadura es tan δ a 60°C, con un tan δ bajo a 60°C que correlaciona con una resistencia a la rodadura baja. La resistencia a la rodadura es una medida de la resistencia al movimiento hacia delante de la rueda, y se desea una resistencia baja a la rodadura para reducir el consumo de combustible. Los valores bajos del módulo de pérdidas a 60°C también son indicativos de baja resistencia a la rodadura. Como se demuestra en los ejemplos que se 45 indican más adelante, las composiciones de la invención muestran una tan δ elevada a 0°C, una tan δ baja a 60°C y un módulo de pérdidas bajo a 60°C.

La invención además se ilustra en los siguientes ejemplos.

Ejemplos

50 *Descripción de los análisis*

Resistencia a la abrasión

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

Pruebas de propiedad dinámica

60 Las pruebas dinámicas (tan δ a 0°C y 60°C, módulo de pérdida a 60°C) se llevaron a cabo usando el GABO. El GABO es un analizador mecánico dinámico para caracterizar las propiedades de materiales elastoméricos vulcanizados. Las propiedades mecánicas dinámicas dan una medida de la tracción y la mejor tracción se suele obtener con valores elevados de tan δ a 0°C. Los valores bajos de tan δ a 60°C, y en particular los módulos de pérdida bajos a 60°C son indicadores de una resistencia a la rodadura baja. 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 65 se midieron a deformaciones de 0,1, 0,2, 0,5, 1, 2, 5, 10, 20, 50 y 90°.

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*

Hi-Sil® 233-sílice-producto de PPG

10 Sunpa® 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 15,24 cm X 30,48 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 Ejemplo 1

(Comparación)

30 El efecto de la incorporación de silazano en compuestos de elastómero de butilo halogenado/sílice se investigó a través de la formulación de varios compuestos de los cuales se incorporó hexametildisilazano (HMDZ) como el compuesto silazano. Para comparar también como compuesto control se preparó un compuesto de elastómero de butilo halogenado/sílice sin silazano.

35 La goma de isobutileno isopreno bromado (BIIR) se mezcló con el silazano y 60 partes por cien de goma (phr) de carga de sílice (HiSil® 233) en un mezclador tangencial Banbury en las condiciones de mezclado descritas anteriormente. A continuación, a cada uno de los compuestos se añadieron agentes polimerizantes idénticos (1 phr de ácido esteárico, 0,5 phr de azufre y 1,5 phr de ZnO) en un triturador frío. Después los compuestos se polimerizaron para t_c (90) + 10 minutos a 170°C (para la prueba de abrasión DIN) o para t_c (90) + 5 minutos a 170°C y se analizaron. Las

40 Tablas 1 y 2 proporcionan las composiciones del producto y datos de la propiedad física para los compuestos que contienen HMDZ y para un compuesto que no contiene ningún agente ligante de la carga.

45 Los datos de la Tabla 1 muestran con claridad el efecto de añadir HDMZ para ayudar en el ligado y dispersión de la carga sílica en el elastómero de butilo bromado. La proporción M300/M100 normalmente se usa como una medida relativa del grado de refuerzo de la carga en un compuesto elastomérico (cuanto más elevada sea la proporción mayor es el refuerzo). Mientras que el M300/M100 para el compuesto 1d sin HMDZ (el ejemplo 1d se usará en la presente memoria descriptiva como el compuesto control para el resto de los ejemplos) es 1,97, los valores de M300/M100 para los compuestos que contienen HMDZ varían de 3,76 a 4,13 (véase la figura 1). El valor del módulo complejo (G^* , MPa) a deformaciones bajas obtenido de las mediciones de RPA normalmente se usa como medida relativa del 50 grado de refuerzo de la carga en un compuesto elastomérico (cuanto menor sea el valor de G^* , mayor será el grado de dispersión de la carga). De los datos de la Tabla 1 queda claro que se observa una mejora significativa en la dispersión de la carga sobre la adición de HMDZ a los compuestos de goma de butilo bromado/sílice. Específicamente, para el compuesto control, el valor G^* es 2934 MPa, mientras que para los compuestos que contienen HMDZ este valor varía de 365 a 631 MPa (véase la Figura 2).55 Es importante el hecho de que los datos de la Tabla 1 también muestran que la mejora en la dispersión y ligado de la carga no afecta a la procesabilidad global del compuesto resultante. Al examinar los datos de Vulcanización de Mooney presentados en la Tabla 1 y la Figura 3, se puede observar que la incorporación de HMDZ en estos compuestos de goma de butilo bromado/sílice mejora significativamente la seguridad frente a la vulcanización (es decir, incrementa en los tiempos t_{03}).60 En relación con el rendimiento de estos compuestos en bandas de rodadura de neumáticos, se indican los valores tan δ a 0°C y 60°C así como los valores del módulo de pérdida (G'' , MPa) a 60°C. Específicamente, los valores tan δ elevados a 0°C son indicativos de buena tracción, mientras que los valores tan δ bajos a 60°C y los valores bajos de G'' a 60°C son indicativos de una resistencia a la rodadura baja. De los datos presentados en la Tabla 2 se observan los efectos positivos de HMDZ sobre el valor tan δ a 0°C y el valor G'' a 60°C. Mientras que el compuesto control posee un tan δ (0°C) de 0,23 y G'' (60°C) de 3,33 MPa, los compuestos que contienen HDMZ poseen valores de tan δ (0°C) variables de 0,49 a 0,88 y valores de G'' (60°C) variables de 0,93 a 1,98 MPa.

Ejemplo 2

La solicitud de patente canadiense en tramitación con la presente 2.339.080 ilustra la utilidad de los aditivos que contienen al menos un grupo hidroxilo y al menos un sustituyente que lleva un grupo de amina básica en la dispersión y refuerzo de la sílice en los compuestos elastoméricos de butilo halogenados. Dado el efecto positivo observado con la introducción de HMDZ en los compuestos de elastómero de butilo halogenados/sílice se analizaron las mezclas de HMDZ y aditivos que contienen hidroxilo y amina del tipo descrito anteriormente. Este ejemplo investiga el efecto de la incorporación de mezclas de HMDZ y monoetanolamina (MEA) EN compuestos elastoméricos de butilo halogenados/sílice preparados en un mezclador interno Banbury.

La goma de isobutileno isopreno bromado (BIIR) se mezcló con los aditivos y 60 partes por cien de goma (phr) de la carga de sílice (HiSil®233) en un mezclador tangencial Banbury en las condiciones de mezclado descritas anteriormente. A continuación se añadieron a cada uno de los compuestos ingredientes polimerizantes idénticos (1 phr de ácido esteárico, 0,5 phr de azufre y 1,5 phr de ZnO) en un triturador frío. Después los compuestos se polimerizaron para $t_c(90) + 10$ minutos a 170°C (para la prueba de abrasión DIN) o para $t_c(90) + 5$ minutos a 170°C y se analizaron. Las Tablas 3 y 4 proporcionan las composiciones del producto y datos de la propiedad física para los compuestos que contienen HMDZ/MEA y para un compuesto que contiene sólo MEA.

Los datos de la Tabla 3 muestran con claridad el efecto de añadir HMDZ y MEA para ayudar en el ligado y dispersión de la carga silícea en el elastómero de butilo bromado. Mientras que el M300/M100 para el compuesto control ES 1,97, los compuestos que contienen HMDZ y MEA poseen valores de M300/M100 variables de 2,79 a 4,30 (véase la figura 4). Además, se observa una mejora significativa de la dispersión de la carga tras la adición de HMDZ y MEA a los compuestos de goma de butilo bromado/sílice. Específicamente, para el compuesto control, el valor G^* es 2934 MPa, mientras que para los compuestos que contienen HMDZ y MEA, este valor varía de 304 a 1609 MPa (véase la Figura 5). Se ha observado que la incorporación de 2,9 phr y 2,2 phr de MEA o 2,9 phr de HMDZ y 1,1 phr de MEA mejora el grado de dispersión de la carga por encima de lo observado para el compuesto que contiene únicamente MEA.

Aunque los datos de la Tabla 3 sugieren que la adición de HMDZ en compuestos de elastómero de butilo halogenado/sílice/MEA disminuye los valores de M300/M100 e incrementa la pérdida de volumen por abrasión DIN, es importante destacar la mejora significativa en la seguridad frente a la vulcanización como muestra los tiempos t_{03} aumentados.

De los datos presentados en la Tabla 4 se observan los efectos positivos de HMDZ y MEA sobre el valor tan δ a 0°C y el valor G'' a 60°C. Mientras que el compuesto control posee un valor tan δ (0°C) de 0,23 y G'' (60°C) de 3,33, MPa, los compuestos que contienen HMDZ y MEA poseen valores de tan δ variables de 0,43 a 0,85 y valores de G'' (60°C) variables de 1,10 a 2,39 MPa. Además, los compuestos que contienen 2,9 phr de HMDZ y 2,2 phr de MEA y los compuestos que contienen 2,9 phr de HMDZ y 1,1 phr de MEA poseen valores de tan δ (0°C) y G'' (60°C) superiores a los que posee el compuesto elastómero de butilo halogenado/sílice que sólo contiene MEA.

Ejemplo 3

Este ejemplo investiga el efecto de incorporar mezclas de HMDZ y monoetanolamina (MEA) en compuestos de elastómero de butilo halogenado/sílice preparados en un triturador de 15,24 x 30,48.

Goma de isobutileno isopreno bromado (BIIR) se mezcló con los aditivos y 60 partes por cien de goma (phr) de carga de sílice (HiSil® 233) en un triturador de 15,24 x 30,48 en las condiciones de mezclado descritas anteriormente. A continuación, a cada uno de estos compuestos se añadieron idénticos agentes de curado (1 phr de ácido esteárico, 0,5 phr de azufre y 1,5 phr de ZnO) en un triturador frío. Después, los compuestos se polimerizaron durante $t_c(90) + 10$ minutos a 170°C (para la prueba de abrasión DIN) o $t_c(90) + 5$ minutos a 170°C y se analizaron. Las Tablas 5 y 6 indican las composiciones del producto y los datos de propiedades físicas para los compuestos que contienen HMDZ/MEA y para un compuesto que contiene únicamente MEA.

Los datos de la Tabla 5 muestran con claridad el efecto de añadir HMDZ y MEA para ayudar en el ligado y dispersión de la carga en el elastómero de butilo bromado. Aunque la M300/M100 para el compuesto control es 1,97, los compuestos que contienen HMDZ y MEA poseen valores de M300/M100 que varían de 4,02 a 6,00 (véase la figura 6). Además, al añadir HMDZ y MEA a los compuestos de goma de butilo bromado/sílice se observa una mejora significativa en la dispersión de la carga. Específicamente, para el compuesto control, el valor G^* es 2934 MPa, mientras que para los compuestos que contienen HMDZ y MEA este valor varía de 256 a 538 MPa (véase la Figura 7). Se ha observado que la incorporación de HMDZ junto con MEA mejora tanto el grado de refuerzo (M300/M100) y de la dispersión de la carga (G^* a deformaciones bajas) sobre lo observado para el compuesto que sólo contiene MEA.

Los datos de la Tabla 5 también sugieren que la adición de HMDZ en compuestos de elastómero de butilo halogenado/sílice/MEA disminuye la pérdida de volumen por abrasión cuando se compara con el compuesto control y con el compuesto que sólo contiene MEA.

De los datos presentados en la Tabla 6 se observan los efectos positivos de HMDZ y MEA sobre el valor tan δ a 0°C y el valor G'' a 60°C. Mientras que el compuesto control posee un tan δ (0°C) de 0,23 y un G'' (60°C) de 3,33 MPa,

los compuestos que contienen HMDZ y MEA poseen valores de tan δ (0°C) variables de 0,50 a 0,86 y valores de G" (60°C) variables de 0,69 a 1,78 MPa. Además, los compuestos que contienen HMDZ y MEA poseen valores de tan δ (0°C) y G" (60°C) superiores a los que posee el compuesto elastómero de butilo halogenado/sílice que sólo contiene MEA.

5

Ejemplo 4

Este ejemplo investiga el efecto de incorporar mezclas de HMDZ y N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) en compuestos de elastómero de butilo halogenado/sílice preparados en un Banbury.

10

Goma de isobutileno isopreno bromado (BIIR) se mezcló con los aditivos y 60 partes por cien de goma (phr) de carga de sílice (HiSil® 233) en un mezclador tangencial Banbury en las condiciones de mezclado descritas anteriormente. A continuación, a cada uno de estos compuestos se añadieron idénticos agentes polimerizantes (1 phr de ácido esteárico, 0,5 phr de azufre y 1,5 phr de ZnO) en un triturador frío. Después, los compuestos se polimerizaron durante $t_c(90) + 10$ minutos a 170°C (para la prueba de abrasión DIN) o $t_c(90) + 5$ minutos a 170°C y se analizaron. Las Tablas 7 y 8 indican las composiciones del producto y los datos de propiedades físicas para los compuestos que contienen HMDZ/MEA y para un compuesto que contiene únicamente DMAE.

Los datos de la Tabla 7 muestran con claridad el efecto de añadir HMDZ y DMAE para ayudar en el ligado y dispersión de la carga en el elastómero de butilo bromado. Aunque la M300/M100 para el compuesto control es 1,97, los compuestos que contienen HMDZ y DMAE poseen valores de M300/M100 que varían de 2,93 a 4,27 (véase la figura 8). Además, al añadir HMDZ y DMAE a los compuestos de goma de butilo bromado/sílice se observa una mejora significativa en la dispersión de la carga. Específicamente, para el compuesto control, el valor G* es 2934 MPa, mientras que para los compuestos que contienen HMDZ y DMAE este valor varía de 227 a 1056 MPa (véase la Figura 9). Se ha observado que la incorporación de 2,9 phr de HMDZ y de 3,2 de DMAE o 2,9 de HMDZ y de 1,6 de DMAE mejora el grado de dispersión de la carga sobre lo observado para el compuesto que sólo contiene DMAE.

Aunque los datos de la Tabla 7 sugieren que la adición de HMDZ en compuestos de elastómero de butilo halogenado/sílice/DMAE disminuye los valores de M300/M100 e incrementa la pérdida de volumen por abrasión DIN, es importante destacar la mejora significativa en la seguridad frente a la vulcanización como muestra los tiempos t03 aumentados que poseen estos compuestos.

De los datos presentados en la Tabla 8 se observan los efectos positivos de HMDZ y DMAE sobre el valor tan δ a 0°C y el valor G" a 60°C. Mientras que el compuesto control posee un tan δ (0°C) de 0,23 y un G" (60°C) de 3,33 MPa, los compuestos que contienen HMDZ y DMAE poseen valores de tan δ (0°C) variables de 0,45 a 0,82 y valores de G" (60°C) variables de 0,48 a 2,31 MPa. Además, los compuestos que contienen 2,9 phr de HMDZ y de 3,2 phr de DMAE o 2,9 phr de HMDZ y de 1,6 phr de DMAE poseen valores tan δ (0°C) y G" (60°C) superiores a los que posee el compuesto de elastómero de butilo halogenado/sílice que sólo contiene DMAE.

Ejemplo 5

Este ejemplo investiga el efecto de incorporar mezclas de HMDZ y N,N-dimetilaminoetanol (DMAE) en compuestos de elastómero de butilo halogenado/sílice preparados en un triturador de 15,24 x 30,48 cm.

Goma de isobutileno isopreno bromado (BIIR) se mezcló con los aditivos y 60 partes por cien de goma (phr) de carga de sílice (HiSil® 233) en un triturador de 15,24 x 30,48 en las condiciones de mezclado descritas anteriormente. A continuación, a cada uno de estos compuestos se añadieron idénticos agentes de curado (1 phr de ácido esteárico, 0,5 phr de azufre y 1,5 phr de ZnO) en un triturador frío. Después, los compuestos se polimerizaron durante $t_c(90) + 10$ minutos a 170°C (para la prueba de abrasión DIN) o $t_c(90) + 5$ minutos a 170°C y se analizaron. Las Tablas 9 y 10 indican las composiciones del producto y los datos de propiedades físicas para los compuestos que contienen HMDZ/DMAE y para un compuesto que contiene únicamente DMAE.

Los datos de la Tabla 9 muestran con claridad el efecto de añadir HMDZ y DMAE para ayudar en el ligado y dispersión de la carga en el elastómero de butilo bromado. Aunque la M300/M100 para el compuesto control es 1,97, los compuestos que contienen HMDZ y DMAE poseen valores de M300/M100 que varían de 4,41 a 6,55 (véase la figura 10). Además, al añadir HMDZ y DMAE a los compuestos de goma de butilo bromado/sílice se observa una mejora significativa en la dispersión de la carga. Específicamente, para el compuesto control, el valor G* es 2934 MPa, mientras que para los compuestos que contienen HMDZ y MEA este valor varía de 245 a 742 MPa (véase la Figura 11). Se ha observado que la incorporación de 2,9 phr de HMDZ y de 3,2 phr de DMAE o 2,9 phr de HMDZ y de 1,6 phr de DMAE mejora tanto el grado de refuerzo (M300/M100) como el de la dispersión de la carga (G* a deformaciones bajas) sobre lo observado para el compuesto que sólo contiene DMAE.

Los datos de Vulcanización de Mooney que se presentan en la Tabla 9 también ilustran el impacto positivo sobre los tiempos t03 (mayores tiempos t03 implican una procesabilidad mejorada) observado al añadir HMDZ a los compuestos de elastómero de butilo halogenado/sílice/DMAE.

De los datos presentados en la Tabla 10 se observan los efectos positivos de HMDZ y DMAE sobre el valor tan δ a 0°C y el valor G" a 60°C. Mientras que el compuesto control posee un tan δ (0°C) de 0,23 y un G" (60°C) de 3,33

ES 2 269 832 T3

MPa, los compuestos que contienen HDMZ y DMAE poseen valores de tan δ (0°C) variables de 0,56 a 0,86 y valores de G" (60°C) variables de 0,42 a 1,61 MPa. Además, los compuestos que contienen 2,9 phr de HMDZ y de 3,2 phr de DMAE o 2,9 phr de HMDZ y de 1,6 phr de DMAE poseen valores tan δ (0°C) y G" (60°C) superiores a los que posee el compuesto de elastómero de butilo halogenado/sílice que sólo contiene DMAE.

5

TABLA 1

| Ejemplo | 1a | 1b | 1c | 1d |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Aditivos | HMDZ | HMDZ | HMDZ | Control |
| Aditivos(phr) | 5,8 | 2,9 | 1,45 | 0 |
| TENSION DEFORMACIÓN (PESAS Die C. polimerizado para tc90 + 5 min, analizado a 23°C) | | | | |
| Hard. Shore A2 Inst. (pts.) | 51 | 60 | 67 | 80 |
| Tracción última (MPa) | 18,27 | 18,7 | 17,76 | 11,22 |
| Elongación última (%) | 876 | 800 | 752 | 894 |
| Deformación (%) Elongación) | Tensión (MPa) | Tensión (MPa) | Tensión (MPa) | Tensión (MPa) |
| 25 | 0,6 | 0,86 | 1,2 | 2,1 |
| 50 | 0,77 | 1 | 1,25 | 2,02 |
| 100 | 1,05 | 1,28 | 1,48 | 1,97 |
| 200 | 2,02 | 2,49 | 2,79 | 2,62 |
| 300 | 4,07 | 5,28 | 5,56 | 3,89 |
| 300/100 | 3,88 | 4,13 | 3,76 | 1,97 |
| ABRASIÓN DIN (polimerizado para tc90 + 10 min, analizado a 170°C) | | | | |
| Pérdida de volumen por abrasión (mm ³) | 282 | 190 | 189 | 283 |
| VULCANIZACIÓN COMPUESTA DE MOONEY (rotor pequeño, analizado a 130°C) | | | | |
| Valor t t03 (min) | 10,26 | 15,23 | 11,89 | 2,52 |
| Valor t t18 (min) | 24,21 | 22,23 | 14,78 | 9,34 |
| Valor t t18-t03 (min) | 13,95 | 7 | 2,89 | 6,82 |
| Características de polimerización MDR (analizado a 170°C, 1 arco, 1,7 Hz) | | | | |
| MH (dN.m) | 18,08 | 24,27 | 28,77 | 32,04 |
| ML (dN.m) | 3,71 | 5,12 | 8,28 | 17,86 |
| Delta t'50-t'10 | 4,36 | 3,92 | 3,19 | 8,33 |
| Efecto Payne RPA (analizado a 100°C, 30 cpm) | | | | |
| Deformación % | G* kPa | G* kPa | G* kPa | G* kPa |
| 0,28 | 365,97 | 466,02 | 631,4 | 2934 |
| 0,98 | 413,78 | 520,18 | 721,14 | 3134 |

60

65

ES 2 269 832 T3

TABLA 2

| Ejemplo | 1a | 1b | 1c | 1d |
|--|------|------|------|---------|
| Aditivos | HMDZ | HMDZ | HMDZ | Control |
| Aditivos(phr) | 5,8 | 2,9 | 1,45 | 0 |
| GABO (polimerizado para tc90 + 5 a 170°C, análisis realizado de -100 °C a 100 °C).... | | | | |
| Tan δ a 0°C | 0,88 | 0,68 | 0,49 | 0,23 |
| Tan δ a 60°C | 0,23 | 0,21 | 0,17 | 0,08 |
| G" a 60 °C (MPa) | 0,93 | 1,37 | 1,98 | 3,33 |

TABLA 3

| Ejemplo | 2a | 2b | 2c | 2d | 2e |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Aditivos | MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA |
| Aditivos(phr) | 2,2 | 2,9/2,2 | 2,9/1,1 | 1,45/1,1 | 1,45/0,55 |
| TENSIÓN DEFORMACIÓN (PESAS Die C. polimerizado para tc90 + 5 min, analizado a 23°C) | | | | | |
| Hard. Shore A2 Inst. (pts.) | 71 | 56 | 53 | 70 | 70 |
| Tracción última (MPa) | 14,88 | 15,91 | 15,66 | 16,29 | 16,05 |
| Elongación última (%) | 340 | 567 | 821 | 909 | 1036 |
| Deformación (%) Elongación) | Tensión (MPa) |
| 25 | 1,46 | 0,773 | 0,689 | 1,3 | 1,34 |
| 50 | 1,75 | 0,999 | 0,854 | 1,34 | 1,3 |
| 100 | 2,71 | 1,63 | 1,13 | 1,58 | 1,4 |
| 200 | 6,66 | 4,08 | 2,14 | 2,79 | 2,23 |
| 300 | 12,79 | 7,01 | 3,89 | 4,73 | 3,91 |
| 300/100 | 4,72 | 4,30 | 3,44 | 2,99 | 2,79 |
| ABRASIÓN DIN (polimerizado para tc90 + 10 min, analizado a 170°C) | | | | | |
| Pérdida de volumen por abrasión (mm ³) | 232 | 303 | 341 | 292 | 291 |
| VULCANIZACIÓN COMPUESTA DE MOONEY (rotor pequeño, analizado a 130°C) | | | | | |
| Valor t t03 (min) | 0,09 | 3,02 | 7,14 | 6,27 | 11,35 |
| Valor t t18 (min) | 1,71 | 4,38 | 11,89 | 10,81 | 21,92 |
| Valor t t18-t03 (min) | 1,62 | 1,36 | 4,75 | 4,54 | 10,57 |
| Características de polimerización MDR (analizado a 170°C, 1 arco, 1,7 Hz) | | | | | |
| MH (dN.m) | 34,61 | 21,64 | 18,67 | 32,74 | 31,44 |

ES 2 269 832 T3

| | | | | | |
|---|--------|--------|--------|--------|--------|
| ML (dN.m) | 9,24 | 3,71 | 3,35 | 6,63 | 7,4 |
| Delta t'50- t'10 | 2,64 | 4,3 | 5,98 | 3,51 | 4,04 |
| Efecto Payne RPA (analizado a 100°C, 30 cpm) | | | | | |
| Deformación | G* | G* | G* | G* | G* |
| % | kPa | kPa | kPa | kPa | kPa |
| 0,28 | 676,38 | 304,68 | 374,25 | 1555 | 1609,9 |
| 0,98 | 717,37 | 346,05 | 381,16 | 1691,1 | 1720,9 |

TABLA 4

| Ejemplo | 2a | 2b | 2c | 2d | 2e |
|--|------|----------|----------|----------|-----------|
| Aditivos | MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA |
| Aditivos(phr) | 2,2 | 2,9/2,2 | 2,9/1,1 | 1,45/1,1 | 1,45/0,55 |
| GABO (polimerizado para tc90 + 5 a 170°C, análisis realizado de -100 °C a 100 °C).... | | | | | |
| Tan δ a 0°C | 0,50 | 0,82 | 0,85 | 0,45 | 0,43 |
| Tan δ a 60°C | 0,11 | 0,20 | 0,23 | 0,14 | 0,14 |
| G" a 60 °C (MPa) | 1,61 | 1,13 | 1,10 | 2,32 | 2,39 |

TABLA 5

| Ejemplo | 3a | 3b | 3c | 3d | 3e |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Aditivos | MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA |
| Aditivos(phr) | 2,2 | 2,9/2,2 | 2,9/1,1 | 1,45/1,1 | 1,45/0,55 |
| TENSIÓN DEFORMACIÓN (PESAS Die C. polimerizado para tc90 + 5 min, analizado a 23°C) | | | | | |
| Hard. Shore A2 Inst. (pts.) | 80 | 55 | 55 | 67 | 65 |
| Tracción última (MPa) | 17,4 | 17,45 | 20,5 | 17,57 | 20,63 |
| Elongación última (%) | 405 | 387 | 498 | 588 | 624 |
| Deformación (%) Elongación) | Tensión (MPa) |
| 25 | 2,42 | 0,8 | 0,79 | 1,28 | 1,21 |
| 50 | 3,04 | 1,2 | 1,09 | 1,41 | 1,37 |
| 100 | 5,54 | 2,28 | 1,92 | 1,88 | 1,79 |
| 200 | 10,78 | 6,69 | 5,69 | 3,98 | 3,77 |
| 300 | 14,86 | 13,07 | 11,52 | 7,56 | 7,75 |
| 300/100 | 2,68 | 5,73 | 6,00 | 4,02 | 4,33 |
| ABRASIÓN DIN (polimerizado para tc90 + 10 min, analizado a 170°C) | | | | | |
| Pérdida de volumen por abrasión (mm³) | 263 | 181 | 159 | 213 | 174 |

| VULCANIZACIÓN COMPUESTA DE MOONEY (rotor pequeño, analizado a 130°C) | | | | | |
|---|--|--------|--------|--------|--------|
| 5 | Valor t t03 (min) | 3,9 | 0,09 | 3,47 | 4,13 |
| 10 | Valor t t18 (min) | 5,32 | 0,95 | 6,71 | 6,34 |
| 15 | Valor t t18-t03 (min) | 1,42 | 0,86 | 3,24 | 2,21 |
| 20 | Características de polimerización MDR (analizado a 170°C, 1 arco, 1,7 Hz) | | | | |
| | MH (dN.m) | 45,93 | 17,5 | 20,06 | 32,39 |
| | ML (dN.m) | 12,83 | 4,86 | 4,52 | 7,18 |
| | Delta t'50-t'10 | 1,21 | 3,4 | 3,42 | 2,45 |
| | Efecto Payne RPA (analizado a 100°C, 30 cpm) | | | | |
| | Deformación | G* | G* | G* | G* |
| | % | kPa | KPa | kPa | kPa |
| | 0,28 | 1577,2 | 256,55 | 255,86 | 590,43 |
| | | | | | 537,89 |

TABLA 6

| Ejemplo | 3a | 3b | 3c | 3d | 3e |
|--|------|----------|----------|----------|-----------|
| Aditivos | MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA | HMDZ/MEA |
| Aditivos(phr) | 2,2 | 2,9/2,2 | 2,9/1,1 | 1,45/1,1 | 1,45/0,55 |
| GABO (polimerizado para tc90 + 5 a 170°C, análisis realizado de -100 °C a 100 °C).... | | | | | |
| Tan δ a 0°C | 0,28 | 0,84 | 0,86 | 0,50 | 0,56 |
| Tan δ a 60°C | 0,08 | 0,16 | 0,18 | 0,14 | 0,14 |
| G" a 60 °C (MPa) | 2,91 | 0,69 | 0,88 | 1,78 | 1,59 |

TABLA 7

| Ejemplo | 4a | 4b | 4c | 4d | 4e |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Aditivos | DMAE | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA |
| | | E | E | E | E |
| Aditivos(phr) | 3,2 | 2,9/3,2 | 2,9/1,6 | 1,45/1,6 | 1,45/0,8 |
| TENSION DEFORMACIÓN (PESAS Die C. polimerizado para tc90 + 5 min, analizado a 23°C) | | | | | |
| Hard. Shore A2 Inst. (pts.) | 64 | 54 | 54 | 69 | 70 |
| Tracción última (MPa) | 20,73 | 18,26 | 17,79 | 17,45 | 15,97 |
| Elongación última (%) | 428 | 585 | 715 | 756 | 924 |
| Deformación (%) | Tensión (MPa) |

ES 2 269 832 T3

| Elongación) | | | | | |
|--|--------|--------|--------|--------|--------|
| 25 | 1,13 | 0,734 | 0,74 | 1,26 | 1,32 |
| 50 | 1,47 | 1,05 | 1 | 1,36 | 1,34 |
| 100 | 2,48 | 1,73 | 1,5 | 1,7 | 1,54 |
| 200 | 7,29 | 4,42 | 3,39 | 3,37 | 2,6 |
| 300 | 13,91 | 8,21 | 6,41 | 5,96 | 4,51 |
| 300/100 | 5,61 | 4,21 | 4,27 | 3,51 | 2,93 |
| ABRASIÓN DIN (polimerizado para tc90 + 10 min, analizado a 170°C) | | | | | |
| Pérdida de volumen por abrasión (mm ³) | 156 | 161 | 204 | 236 | 243 |
| VULCANIZACIÓN COMPUESTA DE MOONEY (rotor pequeño, analizado a 130°C) | | | | | |
| Valor t t03 (min) | 0,32 | 4,86 | 7,17 | 7,85 | 13,6 |
| Valor t t18 (min) | 4,7 | 7,4 | 12,93 | 13,13 | 25,93 |
| Valor t t18- t03 (min) | 4,38 | 2,54 | 5,76 | 5,28 | 12,33 |
| Características de polimerización MDR (analizado a 170°C, 1 arco, 1,7 Hz) | | | | | |
| MH (dN.m) | 29,01 | 22,74 | 21,3 | 32,91 | 32,19 |
| ML (dN.m) | 8,91 | 5,17 | 4,38 | 5,79 | 5,74 |
| Delta t'50- t'10 | 2,08 | 3,06 | 4,87 | 3,72 | 4,67 |
| Efecto Payne RPA (analizado a 100°C, 30 cpm) | | | | | |
| Deformación % | G* | G* | G* | G* | G* |
| | kPa | kPa | kPa | kPa | kPa |
| 0,28 | 504,7 | 227,53 | 267,66 | 806,94 | 1056,2 |
| 0,98 | 531,22 | 266,22 | 280,89 | 901,32 | 1149,6 |

TABLA 8

| Ejemplo | 4a | 4b | 4c | 4d | 4e |
|--|------|----------|----------|----------|----------|
| Aditivos | DMAE | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA |
| | | E | E | E | E |
| Aditivos(phr) | 3,2 | 2,9/3,2 | 2,9/1,6 | 1,45/1,6 | 1,45/0,8 |
| GABO (polimerizado para tc90 + 5 a 170°C, análisis realizado de -100 °C a 100 °C).... | | | | | |
| Tan δ a 0°C | 0,70 | 0,82 | 0,84 | 0,56 | 0,45 |
| Tan δ a 60°C | 0,10 | 0,11 | 0,14 | 0,14 | 0,14 |
| G'' a 60 °C (MPa) | 0,80 | 0,48 | 0,66 | 1,61 | 2,31 |

TABLA 9

| Ejemplo | 5a | 5b | 5c | 5d | 5e |
|--|---------------|---------------|---------------|---------------|---------------|
| Aditivos | DMAE | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA |
| | | E | E | E | E |
| Aditivos(phr) | 3,2 | 2,9/3,2 | 2,9/1,6 | 1,45/1,6 | 1,45/0,8 |
| TENSIÓN DEFORMACIÓN (PESAS Die C. polimerizado para tc90 + 5 min, analizado a 23°C) | | | | | |
| Hard. Shore A2 Inst. (pts.) | 68 | 53 | 53 | 67 | 65 |
| Tracción última (MPa) | 20,81 | 22,32 | 21,53 | 20,96 | 20,26 |
| Elongación última (%) | 494 | 552 | 559 | 569 | 614 |
| Deformación (%) Elongación) | Tensión (MPa) |
| 25 | 1,36 | 0,73 | 0,75 | 1,33 | 1,24 |
| 50 | 1,61 | 1,04 | 1,04 | 1,58 | 1,4 |
| 100 | 2,52 | 1,74 | 1,73 | 2,39 | 1,89 |
| 200 | 7,03 | 5,25 | 5,15 | 5,76 | 4,09 |
| 300 | 13,04 | 11,4 | 10,97 | 10,96 | 8,33 |
| 300/100 | 5,17 | 6,55 | 6,34 | 4,59 | 4,41 |
| ABRASIÓN DIN (polimerizado para tc90 + 10 min, analizado a 170°C) | | | | | |
| Pérdida de volumen por abrasión (mm ³) | 171 | 218 | 245 | 161 | 154 |
| VULCANIZACIÓN COMPUESTA DE MOONEY (rotor pequeño, analizado a 130°C) | | | | | |
| Valor t ₀₃ (min) | 0,12 | 11,5 | 20,18 | 8,89 | 26,49 |
| Valor t ₁₈ (min) | 5,23 | 23,24 | >30 | 20,97 | 30 |
| Valor t _{18-t₀₃} (min) | 5,11 | 11,74 | NR | 12,08 | NR |
| Características de polimerización MDR (analizado a 170°C, 1 arco, 1,7 Hz) | | | | | |
| MH (dN.m) | 35,72 | 19,81 | 19,55 | 34,52 | 30,34 |
| ML (dN.m) | 10,39 | 5,81 | 5,12 | 9,17 | 9,09 |
| Delta t _{50-t₁₀} | 2,61 | 8,09 | 8,49 | 3,79 | 3,98 |
| Efecto Payne RPA (analizado a 100°C, 30 cpm) | | | | | |
| Deformación % | G* | G* | G* | G* | G* |
| | kPa | kPa | kPa | kPa | kPa |
| 0,28 | 672,69 | 245,56 | 270,49 | 646,73 | 742,46 |
| 0,98 | 724,12 | 251,58 | 275,81 | 769,07 | 842,28 |

ES 2 269 832 T3

TABLA 10

| Ejemplo | 5a | 5b | 5c | 5d | 5e |
|--|------|----------|----------|----------|----------|
| Aditivos | DMAE | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA | HMDZ/DMA |
| | | E | E | E | E |
| Aditivos(phr) | 3,2 | 2,9/3,2 | 2,9/1,6 | 1,45/1,6 | 1,45/0,8 |
| GABO (polimerizado para tc90 + 5 a 170°C, análisis realizado de -100 °C a 100 °C).... | | | | | |
| Tan δ a 0°C | 0,55 | 0,86 | 0,86 | 0,56 | 0,56 |
| Tan δ a 60°C | 0,11 | 0,11 | 0,13 | 0,13 | 0,15 |
| G" a 60 °C (MPa)... | 1,40 | 0,42 | 0,53 | 1,46 | 1,61 |

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 1. Un procedimiento para preparar un elastómero de halobutilo con carga que comprende mezclar al menos un elastómero de halobutilo, al menos una carga mineral y una mezcla de al menos un compuesto de silazano y un aditivo que contiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo funcional que posee un grupo amina básico, en el que el aditivo posee una fórmula de HO-A-NH₂, en la que A es un grupo alquíleno de C₁-C₂₀ lineal o ramificado, y polimerizar el elastómero de halobutilo con carga resultante.
- 10 2. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el compuesto silazano es un compuesto silazano orgánico.
- 15 3. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, en el que el compuesto silazano es un compuesto de disilazano.
- 20 4. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que la carga mineral se selecciona del grupo constituido por sílice, silicatos, arcilla (tal como bentonita), yeso, alúmina, dióxido de titanio, talco regulares o altamente dispersos, y mezclas de los mismos.
- 25 5. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elastómero de butilo halogenado es un elastómero de butilo bromado.
- 30 6. Un procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1-5, en el que la cantidad de silazano se encuentra en el intervalo de 0,5 a 10 partes por cien partes de elastómero.
- 35 7. Un procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, en el que el elastómero de butilo con carga se mezcla con otro elastómero o compuesto elastomérico antes de someterlo a polimerización.
- 40 8. Una composición de elastómero de halobutilo con carga que comprende al menos un elastómero de halobutilo, al menos una carga mineral y una mezcla de al menos un compuesto de silazano y un aditivo que contiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo funcional que posee un grupo amina básico, en el que el aditivo posee una fórmula de HO-A-NH₂, en la que A es un grupo alquíleno de C₁-C₂₀ lineal o ramificado.
- 45 9. Una composición de elastómero de halobutilo polimerizado con carga que comprende al menos un elastómero de halobutilo, al menos una carga mineral y una mezcla de al menos un compuesto de silazano y un aditivo que contiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo funcional que posee un grupo amina básico, en el que el aditivo posee una fórmula de HO-A-NH₂, en la que A es un grupo alquíleno de C₁-C₂₀ lineal o ramificado.
- 50 10. Una composición de elastómero polimerizado con carga de acuerdo con la reivindicación 9 en forma de una banda de rodadura para una rueda de vehículo.
11. Una composición de elastómero polimerizado con carga de acuerdo con la reivindicación 9 en forma de un forro zona interior para una rueda de vehículo.
- 45 12. Procedimiento de mejora de la resistencia a la abrasión de una composición de elastómero de halobutilo polimerizado con carga que comprende al menos un elastómero de halobutilo, en el que el procedimiento comprende mezclar dicho elastómero de butilo halogenado con al menos una carga mineral en presencia de una mezcla de al menos un compuesto de silazano y un aditivo que contiene al menos un grupo hidroxilo y al menos un grupo funcional que posee un grupo amina básico, en el que el aditivo posee una fórmula de HO-A-NH₂, en la que A es un grupo alquíleno de C₁-C₂₀ lineal o ramificado.

ES 2 269 832 T3

FIGURA 1

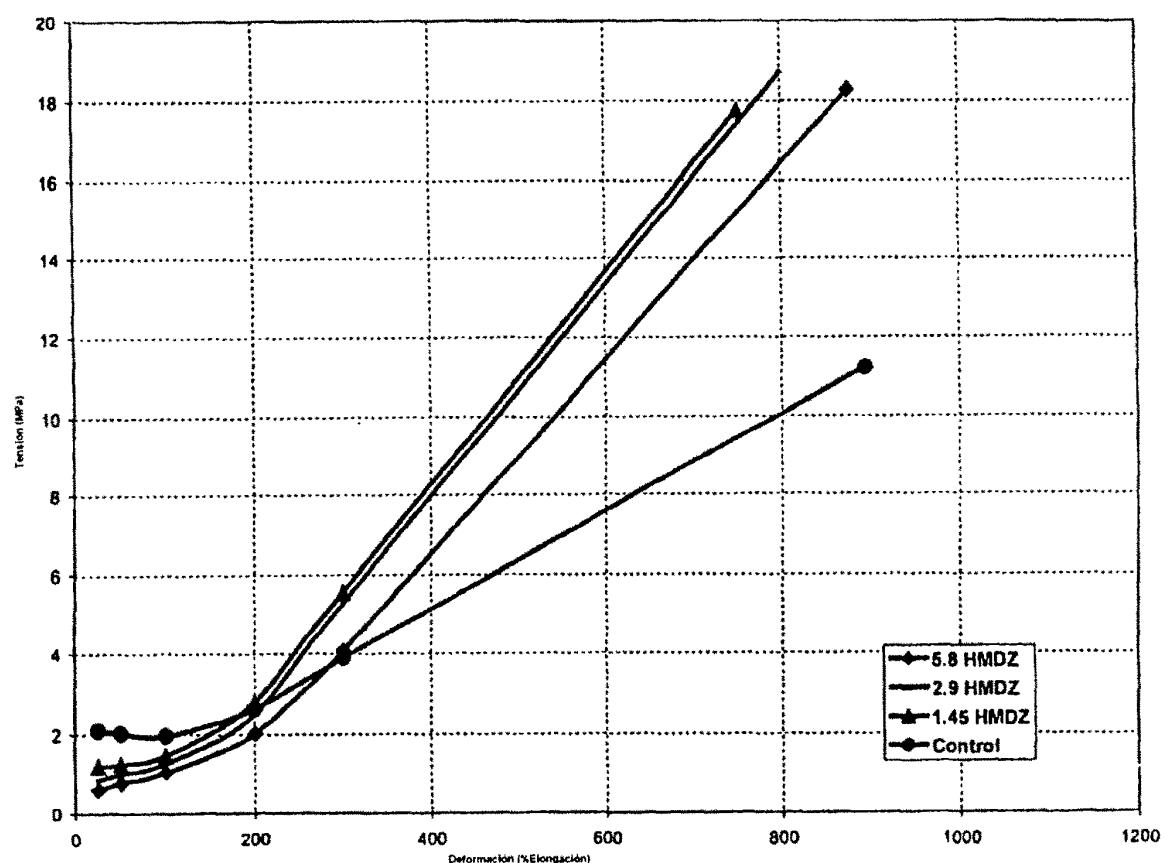
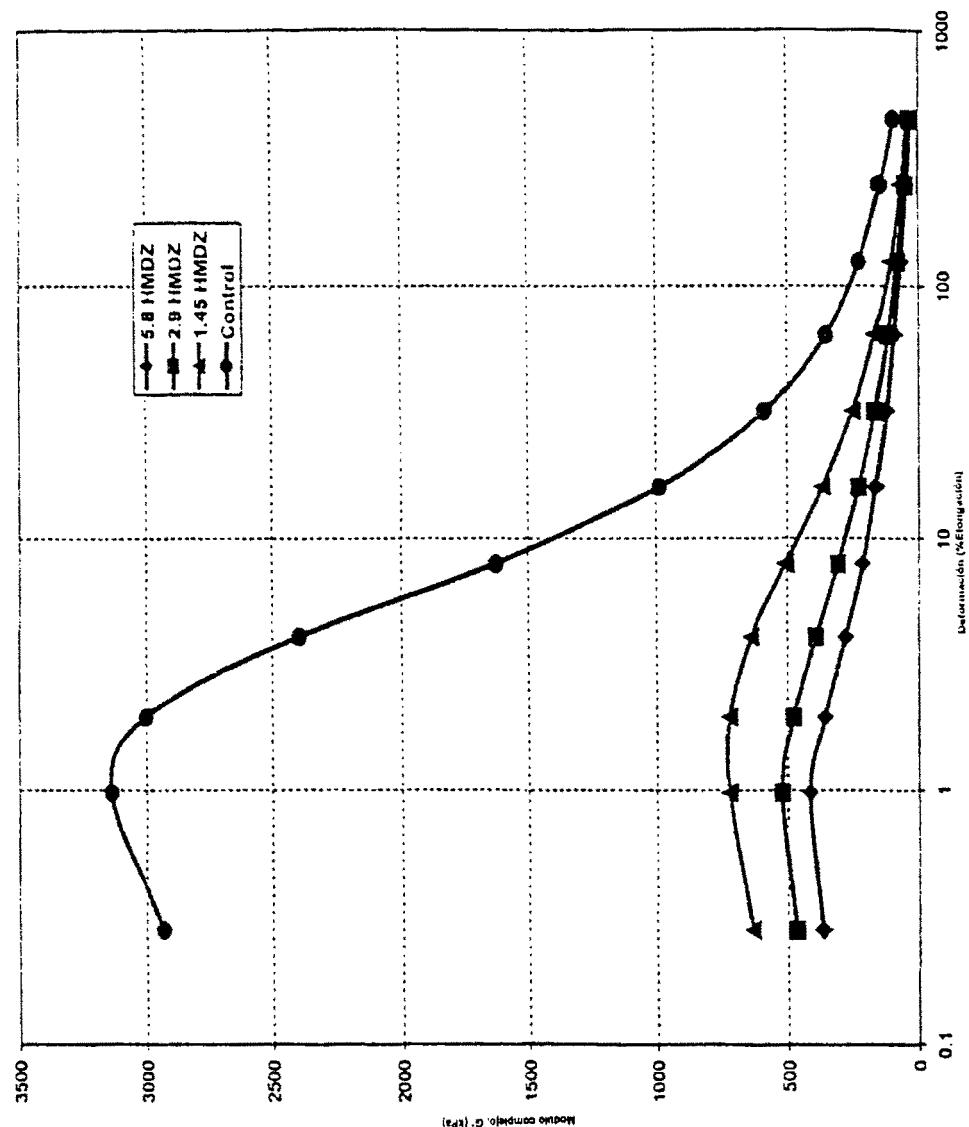


FIGURA 2



ES 2 269 832 T3

FIGURA 3

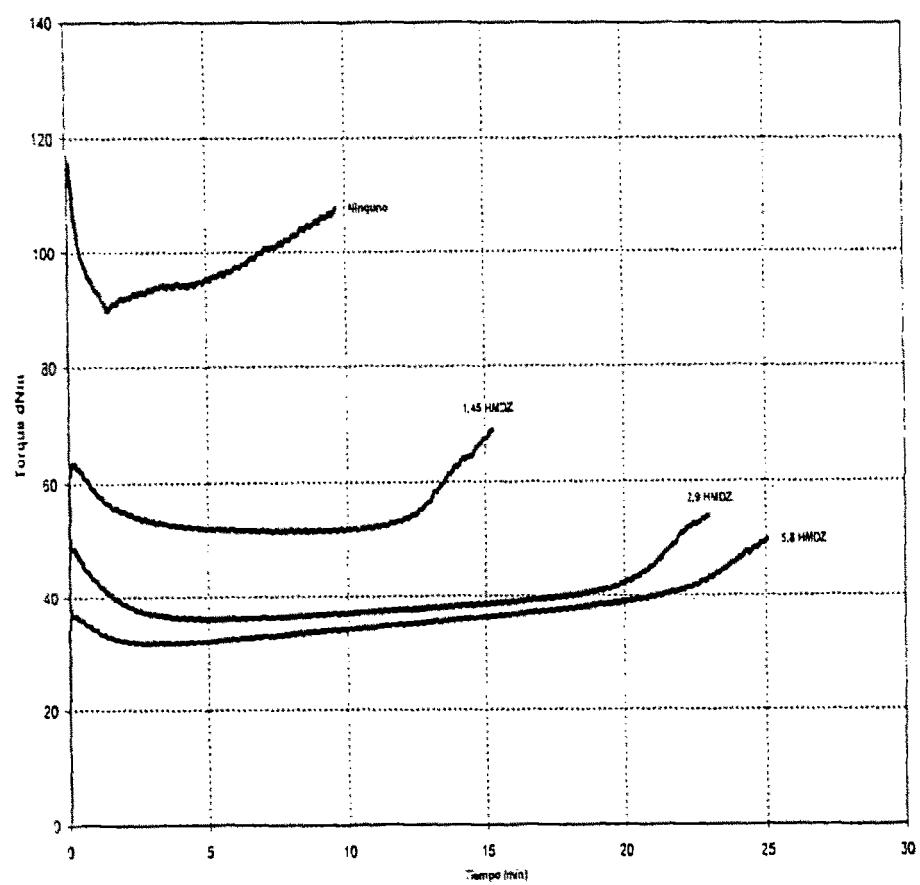


FIGURA 4

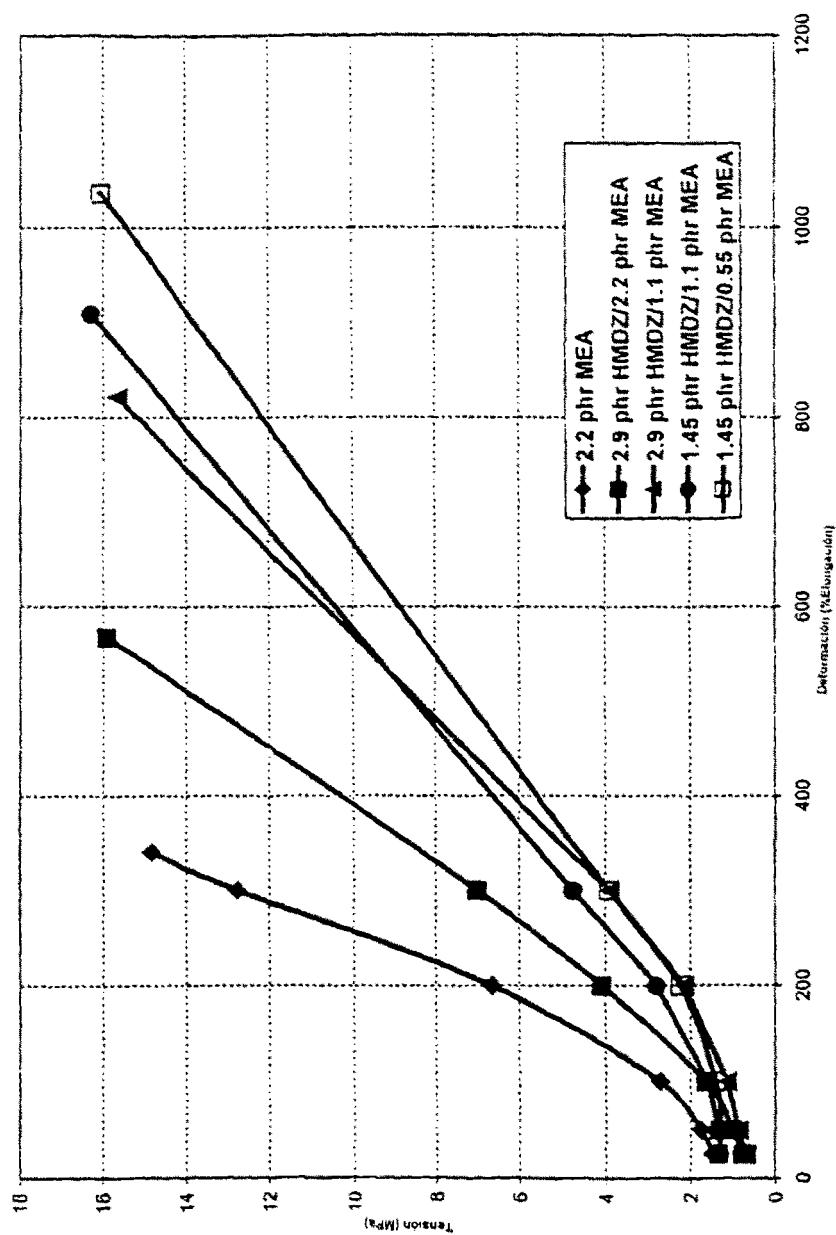


FIGURA 5

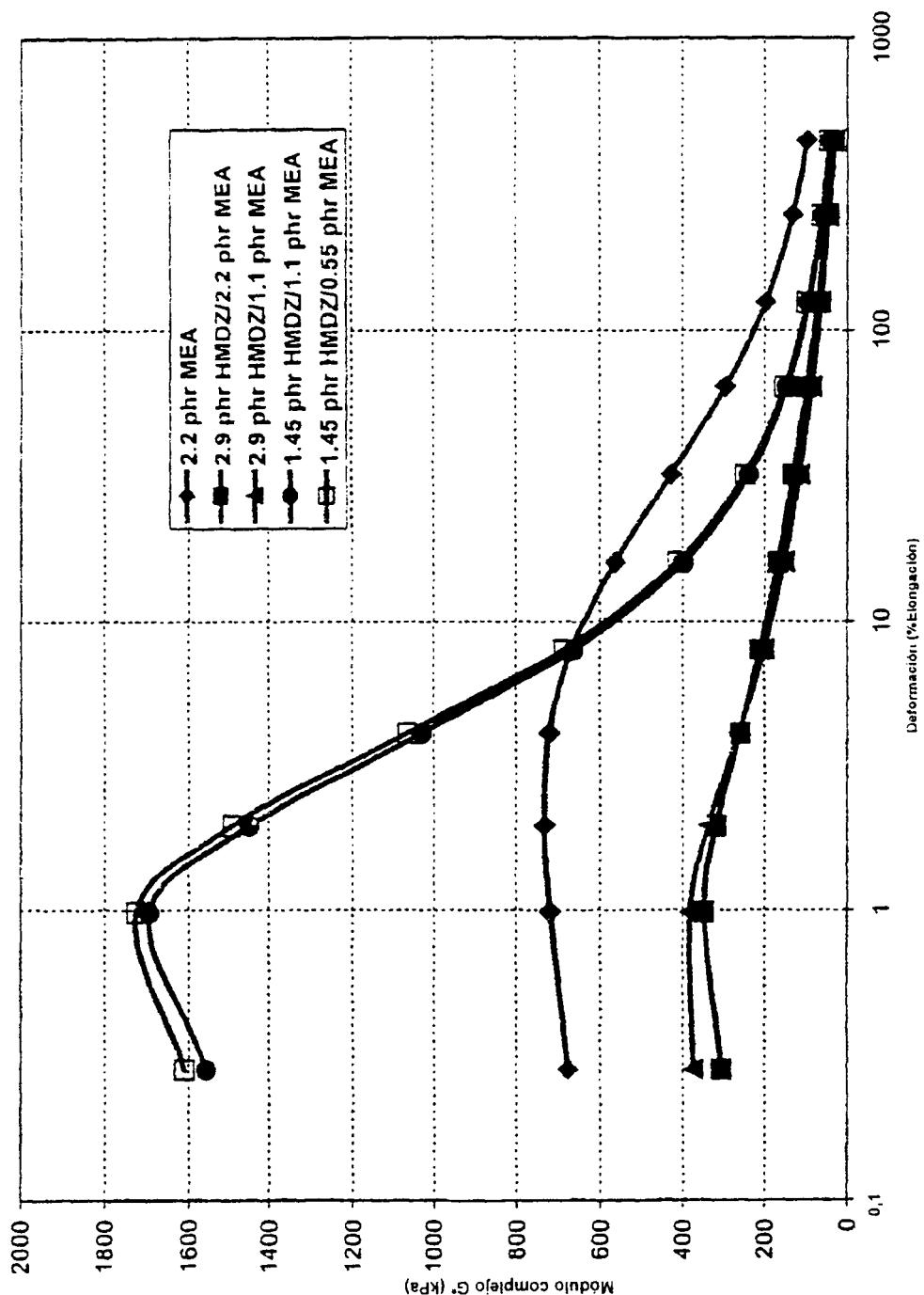


FIGURA 6

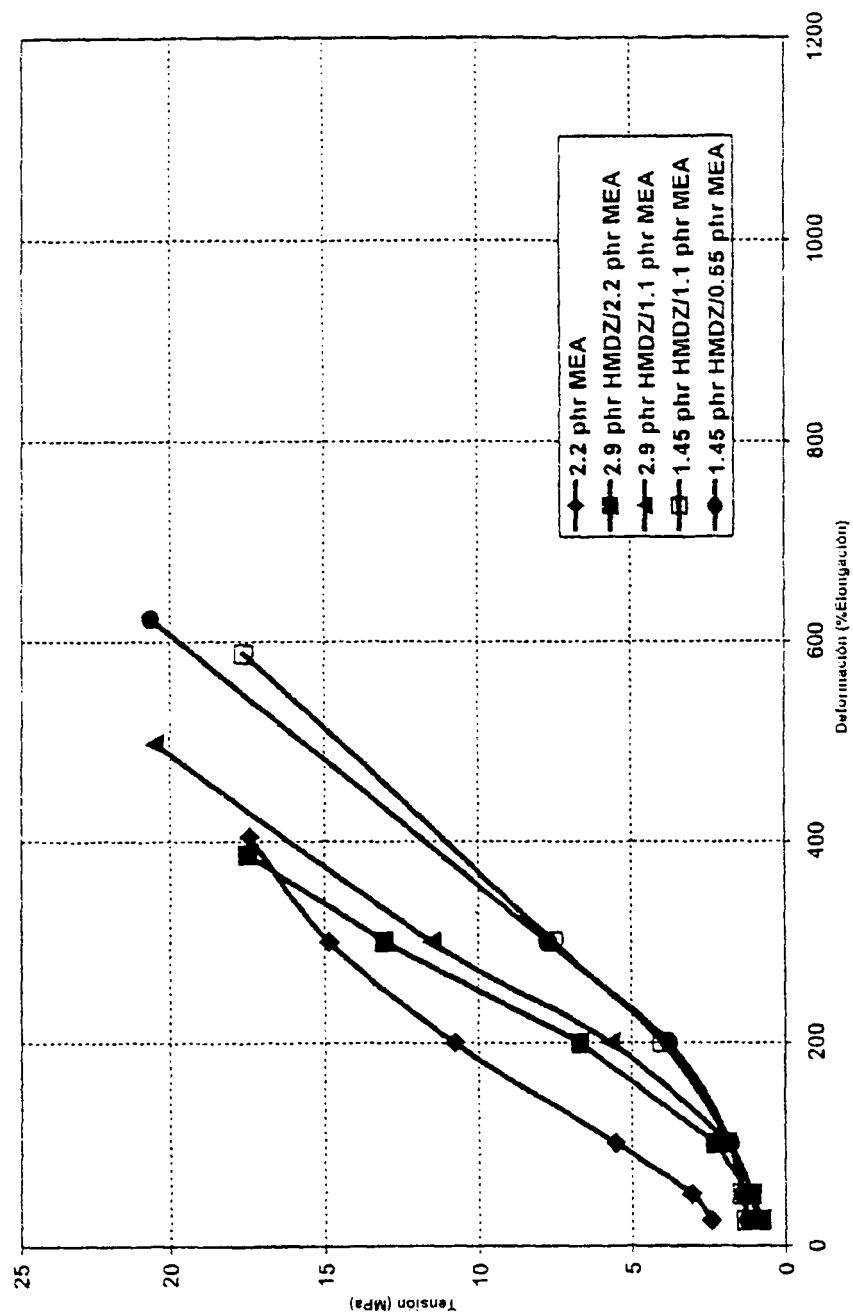


FIGURA 7

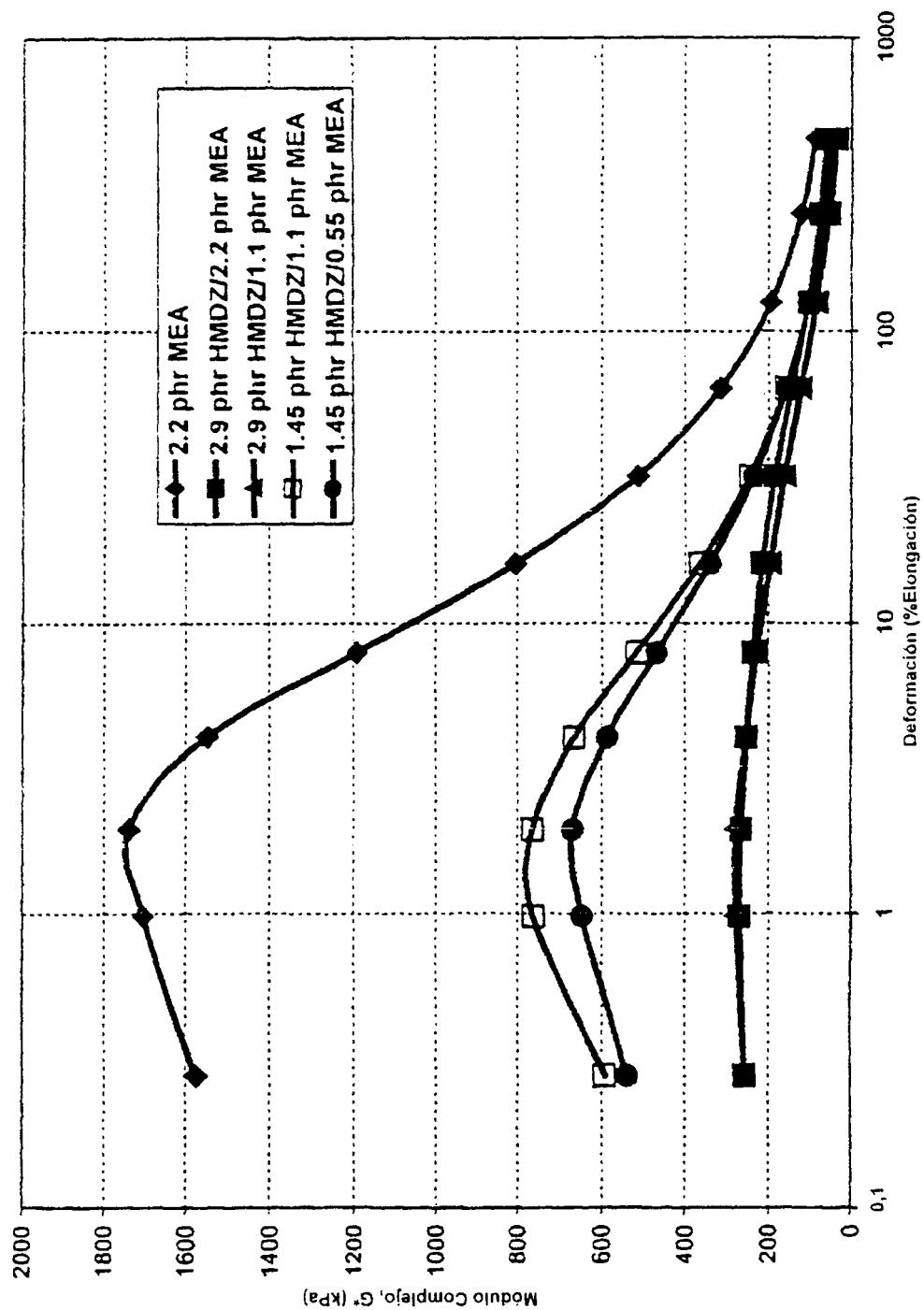


FIGURA 8

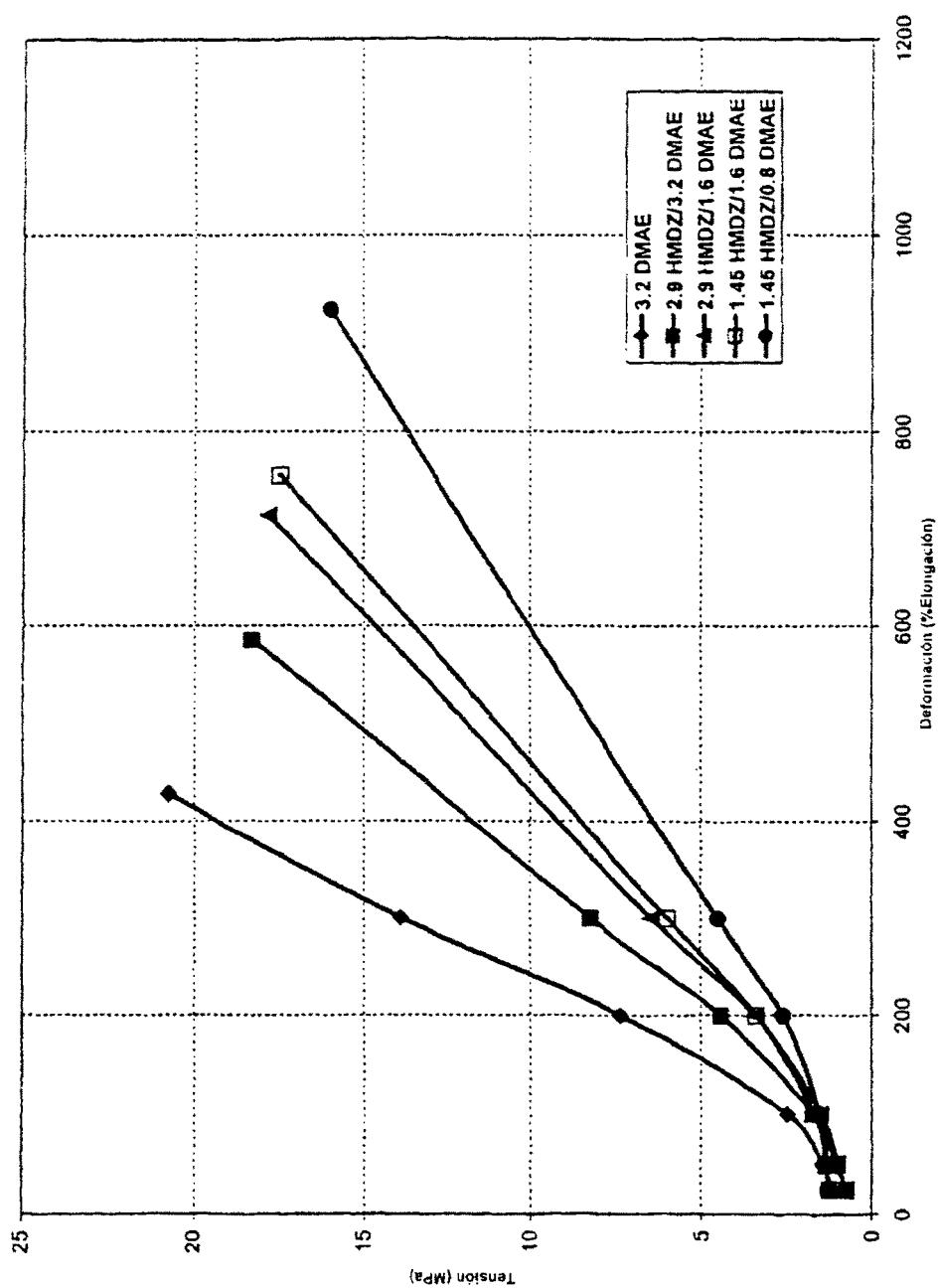


FIGURA 9

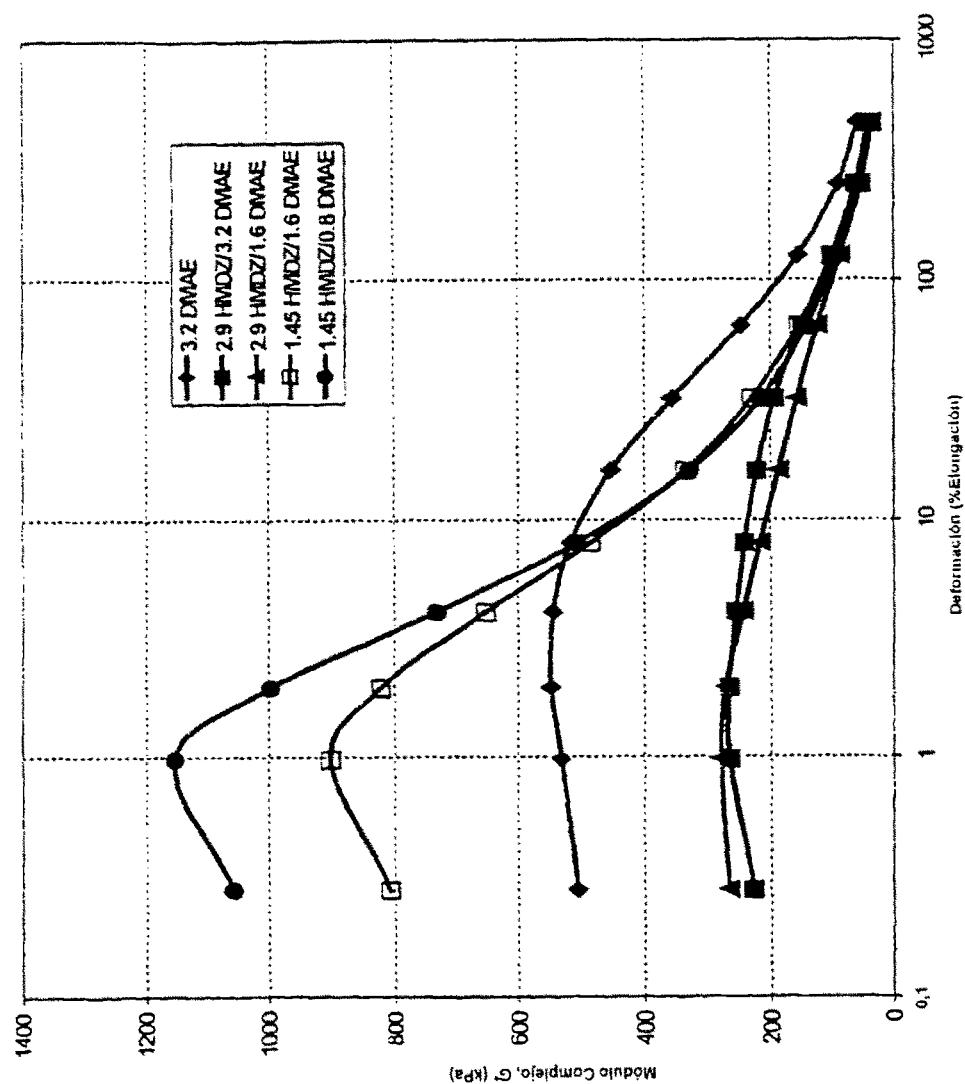


FIGURA 10

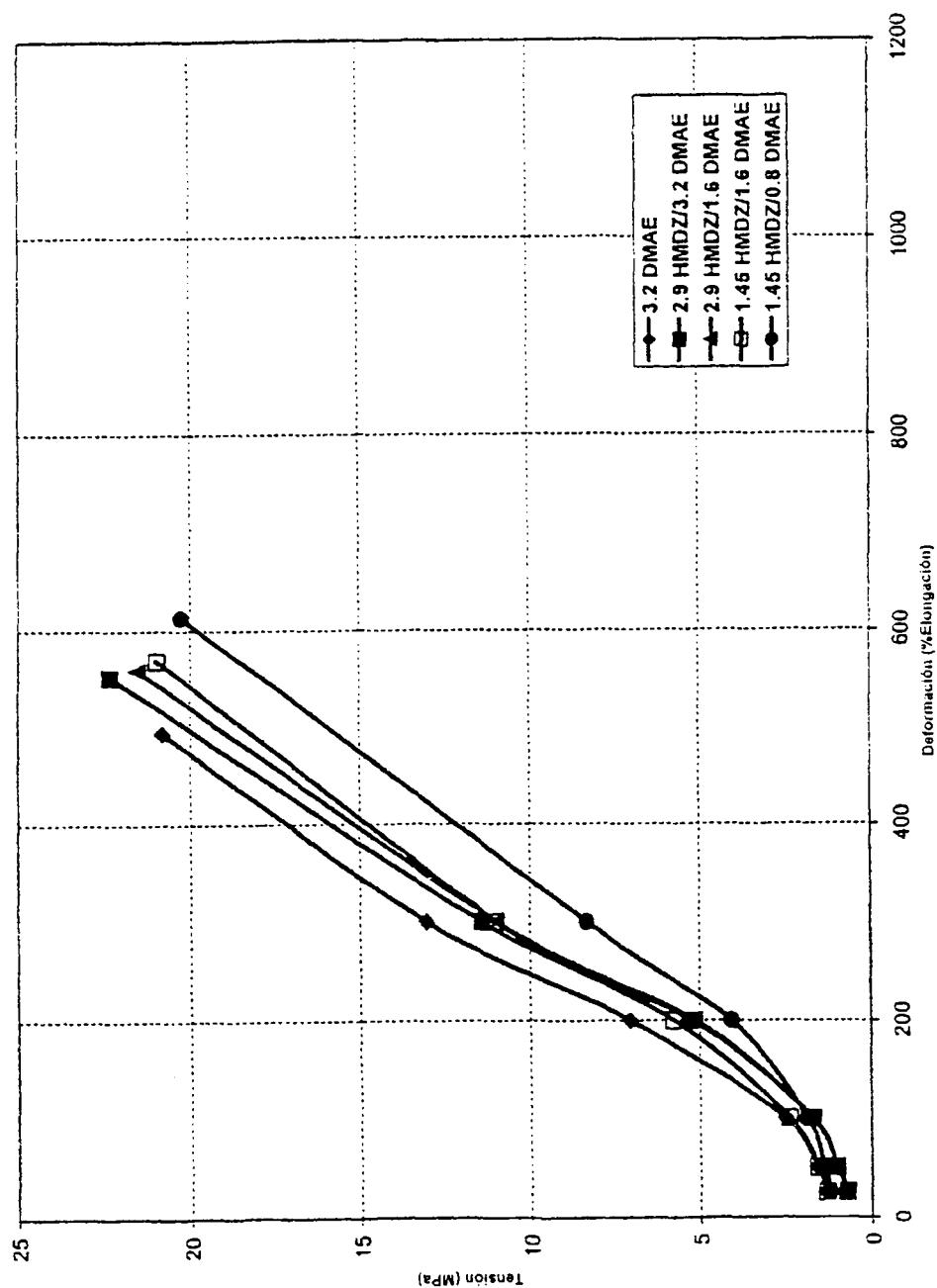


FIGURA 11

