



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS  
ESPAÑA



⑪ Número de publicación: **2 999 338**

⑮ Int. Cl.:

**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08J 3/22** (2006.01)  
**C08J 3/24** (2006.01)  
**C08K 5/39** (2006.01)  
**C08K 5/47** (2006.01)  
**C08L 29/04** (2006.01)  
**C08L 71/02** (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.01.2019 PCT/IB2019/050218**  
⑧7 Fecha y número de publicación internacional: **01.08.2019 WO19145808**  
⑨6 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.01.2019 E 19704044 (7)**  
⑨7 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.07.2024 EP 3743469**

---

⑮ Título: **Composiciones de vulcanización basadas en polímero y método para preparar las composiciones**

⑩ Prioridad:

**24.01.2018 NL 2020311**

⑭ Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.02.2025**

⑯ Titular/es:

**RUBBER NANO PRODUCTS (PROPRIETARY) LIMITED (100.00%)  
34 Bird Street, Central  
6001 Port Elizabeth, ZA**

⑰ Inventor/es:

**BOSCH, ROBERT MICHAEL y  
WILLIAMS, DAMIAN**

⑲ Agente/Representante:

**ARIAS SANZ, Juan**

**ES 2 999 338 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

Composiciones de vulcanización basadas en polímero y método para preparar las composiciones

5 **Introducción**

Esta invención se refiere a una composición que es adecuada para su uso en la vulcanización del caucho. La composición es una composición no acuosa basada en polímero soluble en agua que comprende un componente de silicato catiónico, en particular, pero no exclusivamente, la composición puede incluir además un segundo componente catiónico deseable en un proceso de vulcanización de caucho. La invención se refiere además a un método para preparar las composiciones.

10 **Antecedentes**

15 Los activadores y aceleradores desempeñan una parte importante en la vulcanización de caucho y, junto con los demás componentes en el paquete de curado específico, el activador y acelerador determina, en gran medida, la cinética de reacción del proceso de vulcanización. El activador y acelerador específico, o combinación de estos compuestos, usado en la vulcanización de caucho confiere al producto final las propiedades específicas que se requieren para la aplicación prevista particular.

20 El acelerador 2-mercaptobenzotiazol de sodio (NaMBT) se usa actualmente en la vulcanización de caucho de látex. El material de 2-mercaptobenzotiazol de sodio (NaMBT) usado en este proceso es un líquido a temperatura ambiente y es muy soluble en agua. Este material líquido también es cáustico y, por tanto, es difícil de manipular en un entorno de mezclado con caucho en estado sólido.

25 Aunque líquidos conocidos son solubles en agua y cáusticos, otros aceleradores de clases de acelerador bien conocidas tales como ditiocarmatos, sulfuros de tiuram, ditiofosfatos, están disponibles en formas en polvo sólido. Sin embargo, un inconveniente conocido de estos materiales es que son extremadamente higroscópicos, conduciendo por tanto a dificultades en la manipulación, almacenamiento y uso de los mismos. Los ejemplos particulares de estos aceleradores incluyen dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), dialquilditiofosfato de cinc (ZBOP) y tiuramdisulfuro de tetrabencilo (TBzTD).

30 El documento WO 2016/042524 del propio solicitante aborda estos inconvenientes particulares dando a conocer composiciones no cáusticas y no higroscópicas que comprenden una sal de un material acelerador de la vulcanización, un sustrato particulado sólido y un material portador hidrófobo.

35 El inventor ha encontrado ahora sorprendentemente que un componente de silicato catiónico en un polímero soluble en agua tiene un rendimiento de vulcanización inesperado en cuanto a la tasa de curado y propiedades de caucho en la fabricación de caucho. Se ha encontrado además que la composición de silicato catiónico/polímero actúa como sistema portador para la incorporación de materiales catiónicos adicionales, por ejemplo nanopolvos o complejos de sal de acelerador, proporcionando estos sistemas efectos sinérgicos inesperados en la vulcanización de caucho.

**Sumario de la invención**

40 Según un primer aspecto de la presente invención, se proporciona una composición, adecuada para su uso en la vulcanización de caucho, en la que la composición comprende una disolución basada en polímero de un componente de silicato catiónico, y en la que el polímero es un polímero soluble en agua.

45 En otra realización, la composición comprende además un componente de aditivo catiónico.

50 En una realización, el componente de aditivo catiónico es una sal de un acelerador de la vulcanización.

55 En una realización preferida, el acelerador de la vulcanización se selecciona de un grupo de clases de acelerador que incluye tiazoles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos, sulfenamidas, sulfuros de tiuram, xantatos, guanidinas, aminas de aldehído o combinaciones de los mismos.

60 Preferiblemente, el acelerador de la vulcanización se selecciona de un grupo de clases de acelerador que incluye tiazoles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos, sulfuros de tiuram o combinaciones de los mismos.

65 En una realización, la sal de un acelerador de la vulcanización es una sal de 2-mercaptobenzotiazol (MBT), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), dialquilditiofosfato de cinc (ZBOP), tiuramdisulfuro de tetrabencilo (TBzTD), disulfuro de di-isopropil-xantógeno (DIXD) o polisulfuro (AS100) o combinaciones de los mismos.

66 En una realización, la sal del acelerador de la vulcanización es una sal de sodio o potasio del mismo.

67 En una realización, el catión del componente de silicato catiónico es un catión de sodio o potasio.

En una realización preferida, el catión del componente de silicato catiónico y el componente de aditivo catiónico es el mismo.

En una realización, el polímero soluble en agua es un polímero de óxido de etileno o polímero de alcohol polivinílico.

5 En una realización preferida, el polímero soluble en agua es polietilenglicol.

En otra realización, el polímero soluble en agua tiene un peso molecular de entre 300 g/mol y 10.000.000 g/mol, preferiblemente entre 500 y 20.000 g/mol, más preferiblemente entre aproximadamente 1.000 y 10.000 g/mol.

10 Según un segundo aspecto de la presente invención, se proporciona un método de preparación de una composición adecuada para su uso en la vulcanización de caucho, comprendiendo el método las etapas de:

15 a1) proporcionar una disolución que comprende un componente de silicato catiónico,

b) añadir un polímero soluble en agua a la disolución de la etapa (a1) para proporcionar una mezcla, y

c) secar la mezcla, para proporcionar de ese modo una composición basada en polímero soluble en agua que comprende el componente de silicato catiónico.

20 En una realización, el método comprende además las etapas de:

a2) proporcionar una disolución de un componente de aditivo catiónico, y

25 a3) mezclar las disoluciones de las etapas (a1) y (a2) juntas para proporcionar una mezcla, antes de proceder con las etapas (b) y (c), o añadir la disolución de la etapa (a2) a la mezcla preparada en la etapa (b) antes de proceder a la etapa (c).

30 En una realización, el componente de aditivo catiónico es una sal de un acelerador de la vulcanización seleccionado de un grupo de clases de acelerador que incluye tiazoles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos, sulfenamidas, sulfuros de tiuram, xantatos, guanidinas, aminas de aldehído o combinaciones de los mismos.

35 En una realización, el acelerador de la vulcanización se selecciona de un grupo de clases de acelerador que incluye tiazoles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos, sulfuros de tiuram o combinaciones de los mismos.

Preferiblemente, la sal de un acelerador de la vulcanización es una sal de 2-mercaptopbenzotiazol (MBT), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), dialquilditiofosfato de cinc (ZBOP), tiuramdisulfuro de tetrabencilo (TBzTD), disulfuro de di-isopropil-xantógeno (DIXD) o polisulfuro (AS100) o combinaciones de los mismos.

40 En una realización, la sal del acelerador de la vulcanización es una sal de sodio o potasio del mismo.

En una realización, el catión del componente de silicato catiónico es un catión de sodio o potasio.

45 En una realización preferida, el catión del componente de silicato catiónico y el componente de aditivo catiónico es el mismo.

En una realización, el polímero soluble en agua es un polímero de óxido de etileno o polímero de alcohol polivinílico.

50 En una realización preferida, el polímero soluble en agua es polietilenglicol.

En otra realización, el polímero soluble en agua tiene un peso molecular de entre 300 g/mol y 10.000.000 g/mol, preferiblemente entre 500 y 20.000 g/mol, más preferiblemente entre aproximadamente 1.000 y 10.000 g/mol.

55 Según otro aspecto de la presente invención, se proporciona el uso de una composición según la presente invención como coactivador de curado de formulación de caucho.

#### Breve descripción de los dibujos

60 Ahora se describirá la invención en más detalle haciendo referencia a las siguientes realizaciones no limitativas y figuras en las que:

la figura 1 muestra gráficos de curado total y de tasa de curado para una muestra de control y una mezcla madre de NR a la que se le ha añadido 1 phr de NaSil-PEG;

65 la figura 2 muestra gráficos de curado total y de tasa de curado para una muestra de control y una mezcla madre de SBR a la que se le ha añadido 1 phr de NaMBT-NaSil-PEG;

la figura 3 muestra gráficos de curado total y de tasa de curado para una muestra de control y una mezcla madre de SBR a la que se le añadió un óxido de grafeno que contenía complejo de NaMBT-NaSil-PEG a 1 phr; y

la figura 4 muestra gráficos de curado total y de tasa de curado para una muestra de control y una mezcla madre de SBR a la que se le ha añadido 1 phr de NaBEC-NaSil-PEG.

#### Descripción detallada de una realización preferida

Ahora se describirá la presente invención más completamente a continuación en el presente documento haciendo referencia a las figuras adjuntas, en las que se muestran algunas de las realizaciones no limitativas de la invención.

No debe interpretarse que la invención tal como se describe a continuación en el presente documento se limite a las realizaciones específicas dadas a conocer, pretendiéndose que ligeras modificaciones y otras realizaciones estén incluidas dentro del alcance de la invención.

Aunque se emplean términos específicos en el presente documento, se usan únicamente en un sentido genérico y descriptivo y no con fines de limitación.

Tal como se usan en el presente documento, a lo largo de esta memoria descriptiva y en las reivindicaciones que siguen, las formas en singular "un", "una" y "el/la" incluyen la forma en plural, a menos que el contexto indique claramente lo contrario.

La terminología y expresiones usadas en el presente documento son con fines de descripción y no deben considerarse como limitativas. Se pretende que el uso de los términos "que comprende", "que contiene", "que tiene", "que incluye" y variaciones de los mismos usados en el presente documento, abarque los elementos indicados a continuación y equivalentes de los mismos así como elementos adicionales.

Tal como se usa en esta memoria descriptiva, debe entenderse que el término "polímero soluble en agua" significa un polímero que se disuelve, se dispersa o se hincha en agua incluyendo polímeros que comprenden grupos hidroxilo, por ejemplo un polímero de tipo óxido de etileno o un polímero de alcohol polivinílico.

La presente invención proporciona una composición basada en polímero soluble en agua que comprende un componente de silicato catiónico que puede usarse en la vulcanización de caucho. La composición puede comprender además un segundo componente catiónico que es un componente de aditivo catiónico, disuelto en, y estabilizado por, la composición de silicato catiónico-polímero. Estas composiciones han mostrado resultados sorprendentes e inesperados en la vulcanización de diversos sistemas de caucho.

El segundo componente catiónico, o componente de aditivo catiónico, puede ser cualquier material catiónico conocido usado en la vulcanización de caucho, por ejemplo una sal de metal de óxido de metal, tal como óxido de cinc, la sal catiónica de un acelerador conocido de la vulcanización, o nanopolvos catiónicos, tales como óxido de grafeno reducido.

La sal del acelerador de la vulcanización puede seleccionarse de un grupo de clases de acelerador que incluye tiazoles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos, sulfenamidas, sulfuros de tiuram, xantatos, guanidinas, aminas de aldehído o combinaciones de los mismos.

La composición según la presente invención proporciona un material compuesto basado en polímero no acuoso que da como resultado un material o bien de aceite o bien de cera congelada que es adecuado para su adición directa a materiales de tipo caucho en equipos de mezclado normales en un entorno de fabricación de caucho convencional. El polímero es un polímero soluble en agua, por ejemplo un polímero de tipo óxido de etileno, un polímero de alcohol polivinílico o cualquier otro polímero que comprende grupos hidroxilo. Por tanto, la composición según la presente invención permite la dosificación de materiales de sal de acelerador polar esencialmente cáustico de una manera sencilla y segura.

Además, los inventores han mostrado que la sinergia del sistema portador puede demostrarse con cinética de vulcanización de caucho, teniendo un impacto significativo sobre la cinética de curado y las propiedades de los materiales producidos cuando se usa la composición. Tal como se demuestra mediante las realizaciones comentadas en más detalle a continuación, la adición de un segundo componente de aditivo catiónico a la composición de silicato catiónico-polímero, que ahora actúa en parte como sistema portador líquido iónico, tiene un efecto sinérgico o aditivo inesperado sobre los parámetros de curado en formulaciones de mezcla madre de caucho convencionales.

Ahora puede describirse adicionalmente la invención haciendo referencia a las etapas principales de preparación de la composición basada en polímero soluble en agua de vulcanización. Una disolución adecuada de componente de silicato catiónico se sintetiza disolviendo polvo de sílice en una disolución básica, por ejemplo hidróxido de sodio o

hidróxido de potasio. El componente de silicato catiónico resultante puede añadirse a un polímero soluble en agua, por ejemplo un polímero de óxido de etileno incluyendo polietilenglicol, y secarse para producir una disolución iónica estable o líquido iónico del componente de silicato catiónico particular.

5 La combinación particular del componente de silicato catiónico y el polímero, por ejemplo polietilenglicol, como sustitución para el entorno acuoso, permite una disolución iónica adecuadamente estable. Esto tiene la implicación de permitir una mayor capacidad de reacción y potencial como medio de disolvente reactivo y estabilizador para componentes de aditivos catiónicos adicionales que son deseables en las formulaciones de caucho a las que puede añadirse.

10 Se prevé que estas disoluciones de silicato catiónico y las composiciones o complejos de silicato catiónico-polímero resultantes pueden prepararse haciendo reaccionar diferentes razones del catión seleccionado con respecto a sílice, modificando de ese modo la química de superficie y la naturaleza iónica de la disolución y las composiciones resultantes. En una realización de la invención, puede usarse una razón estequiométrica de catión con respecto a sílice. Alternativamente, esta razón puede hacerse variar dependiendo de los requisitos del sistema de vulcanización particular. La composición de silicato catiónico-portador polimérico puede ser adecuada para la disolución y estabilización de varios materiales iónicos que puede saberse que son útiles o beneficiosos en la vulcanización de caucho, por ejemplo diversas sales o nanopolvos, tales como óxido de grafeno u óxido de cinc, o cualquier otro material iónico que puede disolverse o dispersarse en la composición de silicato catiónico-polímero, siendo, por ejemplo, un silicato de sodio o silicato de potasio no acuoso en polietilenglicol.

15 El componente de silicato catiónico puede prepararse en agua o en un azeótropo adecuado de agua y alcohol, preferiblemente agua y alcohol isopropílico.

20 25 En una realización de la invención, la composición puede comprender además, como aditivo catiónico, la sal de un acelerador de la vulcanización disuelta en el componente de silicato catiónico y portador polimérico. El complejo de sal de acelerador puede prepararse en una disolución acuosa acústica, por ejemplo una disolución de hidróxido de sodio o hidróxido de potasio. El complejo de sal de acelerador puede prepararse disolviendo hidróxido de sodio o hidróxido de potasio en agua antes de la reacción con el fragmento acelerador.

25 30 El complejo de sal de acelerador también puede prepararse en un azeótropo adecuado de agua y alcohol. En un método preferido de la presente invención, el complejo de sal de acelerador se prepara en una mezcla azeotrópica de agua y alcohol isopropílico.

35 35 El componente de acelerador puede seleccionarse de uno cualquiera de los aceleradores conocidos en la técnica, en particular el acelerador puede seleccionarse de un grupo de clases de acelerador que incluye tiazoles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos, sulfenamidas, sulfuros de tiuram, xantatos, guanidinas, aminas de aldehído o combinaciones de los mismos.

40 45 40 En una realización, el acelerador puede seleccionarse de un grupo de clases de acelerador que incluye tiazoles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos, sulfuros de tiuram o combinaciones de los mismos. Preferiblemente, la sal de un acelerador de la vulcanización es una sal de sodio o potasio de 2-mercaptopbenzotiazol (MBT), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), dialquilditiofosfato de cinc (ZBOP), tiuramdisulfuro de tetrabencilo (TBzTD), disulfuro de di-isopropil-xantógeno (DIXD) o polisulfuro (AS100) o combinaciones de los mismos.

50 55 50 La disolución de sal de acelerador, o cualquier otro material iónico adecuado, tal como sales de metal, óxidos de metal o nanopolvos, se añade a la disolución de silicato catiónico para preparar una mezcla de reacción a la que se le añade el polímero basado en agua. Después se seca la mezcla de reacción resultante para retirar el medio de disolución, en particular para retirar cualquier agua del sistema. En una realización, la mezcla puede secarse a vacío, por ejemplo a 100 mBar o menos, para retirar el medio de disolución. La composición resultante es una composición no acuosa que está basada en el polímero soluble en agua, por ejemplo polietilenglicol. Esta composición no acuosa es adecuada para una simple adición directa a sistemas de caucho no polares sólidos. La composición comprende una única fase sin capas de separación (orgánica o acuosa).

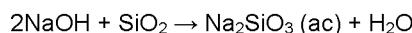
55 60 55 En una realización, la combinación del segundo componente de aditivo catiónico, por ejemplo el complejo de sal de acelerador, y el componente de silicato catiónico puede seleccionarse de modo que la porción de catión del componente de aditivo y el componente de silicato de la composición son la misma, aunque también pueden seleccionarse combinaciones diferentes.

60 65 60 El componente de aditivo catiónico y el componente de silicato catiónico pueden comprender aproximadamente el 50% de la masa total de la composición basad en polímero, constituyendo el componente de polímero basado en agua el resto de la composición.

65 Ahora se describirá la invención en más detalle haciendo referencia a los siguientes ejemplos no limitativos y resultados experimentales.

Ejemplo 1: Complejo de silicato de sodio/polietilenglicol y uso del mismo en una composición de caucho NR

En un recipiente adecuado, se añadieron 10 g de NaOH a 40 ml de agua. A esta disolución, se le añadieron 7,5 g de polvo de sílice mientras se agitaba. Se calentó la disolución hasta 60°C y se observó que la disolución era rápida (la reacción es exotérmica de modo que no se requiere mucho calentamiento). Se agitó la disolución durante 5 minutos a 60°C. Esta disolución es transparente una vez completada la reacción de NaOH y SiO<sub>2</sub>.



10 También puede prepararse la disolución de silicato de sodio en un azeótropo adecuado, por ejemplo una mezcla de agua y alcohol isopropílico.

15 Se añadieron 15 g de polietilenglicol a esta disolución en la que la cantidad de PEG es normalmente la misma masa que el contenido en silicato. Se agitó la disolución durante 5 minutos a 60°C hasta que se disolvió todo el PEG en la disolución. Se secó la disolución a 105°C, a menos de 100 mBar dando como resultado una composición de silicato de sodio-PEG transparente de color ámbar.

20 Se sometió a prueba la composición frente a una muestra de control añadiendo 1 phr de la composición de silicato de sodio-PEG a una mezcla madre de NR de 155 phr (NR SMR GP, negro de carbón n330, aceite). Tal como puede observarse a partir de la figura 1, este ejemplo muestra que una dosificación de 1 phr de la composición de silicato de sodio-PEG redujo el TC<sub>90</sub> desde aproximadamente 4,7 minutos hasta aproximadamente 2,4 minutos.

Compuesto	Serie	Lote	Observación	S' máx	S' mín	Tiempo de prevulcanización (TS1)	Tiempo de prevulcanización (TS2)	TC 10	TC 90	Tiempo hasta tasa pico (S')	Tasa pico (S'/min)	Tasa pico (S'/s)
COA 150	NaSIL-PEG	1 phr	Control	14,55	1,42	2,43	2,65	2,52	4,67	2,85	8,66	0,14
COA 150	NaSIL-PEG	1 phr	1 phr	15,50	1,03	0,75	0,89	0,82	2,40	1,05	13,08	0,22

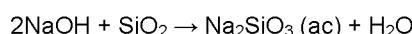
Ejemplo 2: Mercaptobenzotiazol de sodio (NaMBT), silicato de sodio, polietilenglicol

25 En un recipiente adecuado, se añadieron 10 g de NaOH en 20 ml de agua. En una realización alternativa, se usaron 100 ml de una disolución azeotrópica de IPA al 87,7% en peso. Se añadieron 41,8 g de polvo de mercaptobenzotiazol (MBT) en la disolución acuosa a una temperatura de 50°C. Se formó un líquido de color ámbar transparente.



Síntesis de NaMBT		masa	razón molar
NaOH	39,9997	10,00	1
MBT	167,25	41,81	1
Agua	18,02	20,00	1
NaMBT	189,2297	20,16	1

35 En un recipiente adecuado, se añadieron 10 g de NaOH en 40 ml de agua. A esta disolución, se le añadieron 7,5 g de polvo de sílice mientras se agitaba. Se calentó la disolución hasta 60°C y se observó que la disolución era rápida (la reacción es exotérmica de modo que no se requiere mucho calentamiento). Se agitó la disolución durante 5 minutos a 60°C. Esta disolución es transparente una vez completada la reacción de NaOH y SiO<sub>2</sub>.



Síntesis de silicato de Na				
	PM	Masa	Razón molar	moles
NaOH	39,997	10,00	2	0,2500
SiO <sub>2</sub>	60,08	7,51	1	0,1250
Agua	18,02	40,00		
NaSILIC	122,06	15,26	1	0,1250

40 Se combinaron las disoluciones de silicato de sodio y NaMBT con mezclado antes de añadir 30,4 g de polietilenglicol (PEG 1000) a la mezcla. Se agitó la mezcla a 105°C, 100 mBar, dando como resultado una composición de silicato de sodio-NaMBT-PEG transparente de color ámbar.

45 La figura 2 muestra un gráfico de perfil reológico que demuestra el efecto de añadir 1 phr de la composición de NaMBT-

NaSil-PEG a una mezcla madre de SBR curada usando ZBEC. Se realizó el análisis con un dispositivo Montech MDR3000 Professional usando condiciones convencionales de 0,5 de arco y 1,67 Hz. SBR (170,3 phr de MBT total, negro de carbón, SBR 1502, aceite), paquete de curado (1,2 de ZBEC, 1,6 de S8, 1,0 de ZnO), adición de 1 phr de composición de NaMBT-NaSil-PEG.

5 Tal como puede observarse a partir de la figura 2, la introducción de 1 phr de la composición de NaMBT-NaSil-PEG a una mezcla madre de SBR típica proporciona una mejora significativa del rendimiento de curado. El valor de  $TC_{90}$  disminuyó desde aproximadamente 7,2 minutos en la muestra de control hasta aproximadamente 1,5 minutos, mientras que el tiempo hasta tasa pico ( $S'$ ) disminuyó desde aproximadamente 1,6 minutos hasta aproximadamente 0,44 minutos.

Compuesto	Serie	Lote	Observaciones	$S'$ máx	$S'$ mín	Tiempo de prevulcanización (TS1)	Tiempo de prevulcanización (TS2)	TC 10	TC 90	Tiempo hasta tasa pico ( $S'$ )	Tasa pico ( $S'/min$ )	Tasa pico ( $S'/s$ )
SBR 170	SBR Sava	Control	ZBEC	11,33	1,56	1,29	1,58	1,28	7,18	1,62	3,84	0,06
SBR 170	SBR Sava	A	NaMBT añadido	11,58	1,89	0,35	0,41	0,34	1,47	0,44	20,87	0,35

Ejemplo 3: Dibencil-ditiocarbamato de sodio (NaBEC), silicato de sodio, polietilenglicol

15 La reacción global se realiza en dos partes. En primer lugar, se disuelve ZBEC en una disolución de NaOH en exceso, después se equilibra con sílice. En segundo lugar, se añade la disolución a una disolución de silicato de sodio/PEG y se seca.

20 En un recipiente adecuado, se disuelve NaOH en 30 ml de agua (o en un volumen mayor de disolución azeotrópica de agua/IPA), se añaden las dos porciones (10 g y 20 g) de NaOH juntas (se requiere NaOH en exceso para disolver el ZBEC).

25 Después, con mezclado, se añade polvo de ZBEC en la disolución acuosa. Preferiblemente, la adición se realiza con mezclado por cizalladura. Se formará un polvo blanco sólido (ZnO) y puede formarse una capa de NaBEC aceitoso en la superficie de la disolución.

Una vez disuelto todo el ZBEC, se añade la sílice residual a la disolución.



Síntesis de NaBEC		razón molar	Mol	masa
NaOH	39,9997	2	0,25	10,00
ZBEC	610	1	0,13	76,25
Agua	18,02	1	0,13	30,00
NaBEC	295,2857	2	0,25	73,82
ZnO	81,408	1	0,13	10,18
NaOH adicional	39,9997	4	0,50	20,00
Resto de sílice adicional	60,08	2	0,25	15,02
Silicato de Na adicional	122,06	2,00	0,25	30,52

30 Para la formación de una disolución de silicato de sodio, se añadieron 10 g de NaOH en 40 ml de agua. Se añadió el polvo de sílice (7,5 g) gradualmente con mezclado por cizalladura. Se calentó la disolución a [añadir temperatura] durante [añadir tiempo], observándose que la disolución era rápida. La disolución es transparente cuando se completa.



Síntesis de silicato de Na				
	PM	Masa	Razón molar	moles
NaOH	39,997	10,00	2	0,2500
SiO <sub>2</sub>	60,08	7,51	1	0,1250
Agua	18,02	40,00		
NaSILIC	122,06	15,26	1	0,1250

40 Se combinaron las disoluciones de silicato de sodio y NaBEC con mezclado antes de añadir 119,6 g de polietilenglicol (PEG 1000) a la mezcla. Se agitó la mezcla a 110°C, 100 mBar, dando como resultado una disolución de composición

de silicato de sodio-NaBEC-PEG transparente de color ámbar (aceite) que se endurecerá para dar una cera de PEG a lo largo del tiempo.

	masa	porcentaje
NaSIL	45,77	19,14%
NaBEC	73,82	30,86%
PEG 1000	119,6	50,00%
	239,1917	

5 Ejemplo 4: Mercaptobenzotiazol de potasio (KMBT), silicato de potasio, polietilenglicol

En un recipiente adecuado, se añadieron 6 g de KOH en 20 ml de agua. En una realización alternativa, se usaron 100 ml de una disolución azeotrópica de IPA al 88% en peso. Se añadieron 17,9 g de polvo de mercaptobenzotiazol (MBT) en la disolución acuosa a una temperatura de 50°C con agitación por cizalladura. Se formó un líquido transparente de color ámbar.



Síntesis de KMBT		
KOH	56,1056	6,00
MBT	167,25	17,89
Agua	18,02	20,00
KMBT	205,3356	21,88

15 En un recipiente adecuado, se añadieron 10 g de NaOH en 40 ml de agua. A esta disolución, se le añadieron 7,5 g de polvo de sílice mientras se agitaba. Se calentó la disolución hasta 60°C y se observó que la disolución era rápida (la reacción es exotérmica de modo que no se requiere mucho calentamiento). Se agitó la disolución durante 5 minutos a 60°C. Esta disolución es transparente una vez completada la reacción de NaOH y SiO<sub>2</sub>.



Síntesis de silicato de K			
	PM	Masa	Ratio
KOH	56,1056	10,00	2
SiO <sub>2</sub>	60,08	5,35	1
Agua	18,02	100,00	1
KSil	154,28	13,75	1

25 Se combinaron las disoluciones de silicato de potasio y KMBT con mezclado antes de añadir 35,6 g de polietilenglicol (PEG 1000) a la mezcla. Se agitó la mezcla a 105°C, 100 mBar, dando como resultado una composición de silicato de sodio-NaMBT-PEG transparente de color ámbar.

	masa	porcentaje
KSil	13,75	19,30%
KMBT	21,88	30,70%
PEG 1000	35,63	50,00%
	71,26	100,00%

30 Ejemplo 5: Complejo de mercaptobenzotiazol de sodio (NaMBT), silicato de sodio, polietilenglicol que comprende polvo de óxido de grafeno reducido (rGO)

30 Se disolvió polvo de óxido de grafeno reducido (rGO) en una composición de NaMBT-NaSil-PEG según la presente invención.

35 Se proporciona óxido de grafeno reducido (rGO) a partir de fabricantes como polvo seco o en suspensión acuosa. Se añadió tal como se proporciona a la disolución de la disolución de NaMBT-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-PEG antes de secarse. La cantidad de rGO usado se elige para permitir una cierta cantidad del PEG-Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> activo, es decir el 10% de la mezcla activa con respecto al 90% en masa de rGO.

40 La figura 3 muestra un gráfico del efecto del rendimiento de curado cuando se dosifica una composición de rGO-NaMBT-NaSil-PEG a 1 phr en una formulación de mezcla madre de SBR. Mezcla madre: SBR (170,3 phr de MBT total, negro de carbón, SBR 1502, aceite), paquete de curado: (1,2 de ZBEC, 1,6 de S8, 1,0 de ZnO), adición de 1 phr de complejo de rGO-NaBEC. Esta reacción funciona tanto con la forma de NaMBT como de NaBEC.

El efecto de rGO es que un mayor módulo resulta evidente en el sistema de curado. En los siguientes datos puede

observarse fácilmente que  $S'$  máx (par de torsión del compuesto) es sustancialmente superior en la formulación con rGO activo ( $14,92 > 10,51$ ) y esto es un aumento bastante grande del módulo. Ensayos físicos adicionales demostrarán algunas de las mejoras del módulo.

Compuesto	Serie	Lot e	Obser-vaciones	$S'$ máx	$S'$ mín	Tiempo de prevulca-nización (TS1)	Tiempo de prevulca-nización (TS2)	TC 10	TC 90	Tiempo hasta tasa pico (S')	Tasa pico (S'/ min)	Tasa pico (S'/s)
COA 150	Com-puesto activo 8 rGO	dev	compues-tos activos	14,92	0,69	1,45	1,62	1,53	3,33	1,80	11,45	0,19
COA 150	7 com-puestos activos	Oct	Control	10,51	1,71	3,38	4,23	3,24	11,59	4,60	1,42	0,02

5

Ejemplo 6: El uso de complejo de dibencil-ditiocarbamato de sodio (NaBEC), silicato de sodio, polietilenglicol en composición de caucho que no comprende acelerador de tipo de BEC

10 En este experimento, se sometió a prueba una composición de NaBEC-NaSil-PEG de la invención en un sistema de SBR de cinta transportadora que no contiene un acelerador de tipo de BEC. Se mostró que la combinación de NaBEC y silicato de sodio tiene un impacto de activación incluso en un sistema de curado que no contiene un acelerador de tipo de BEC. Este es un efecto nuevo y, por tanto, ya no hay necesidad de hacer coincidir el sistema de acelerador con el otro fragmento de reactor. Por tanto, los efectos sinérgicos observados con las composiciones de la presente invención están presentes independientemente del uso de tipo de agente de curado.

15

15 La figura 4 muestra el efecto de 1 phr de composición de NaBEC-NaSil-PEG en un sistema de cinta transportadora que usa SBR. La mezcla madre de SBR tiene 170,3 phr y el paquete de curado tiene 4 phr ZnO, 2 de TBBS, 0,9 de DPG y 1,8 de azufre. Tal como puede observarse a partir de la figura 4, la introducción de 1 phr de esta composición en una mezcla madre de SBR que no contiene un acelerador de tipo de BEC proporcionó un efecto significativo e inesperado sobre el rendimiento de curado. El valor de  $TC_{90}$  disminuyó desde aproximadamente 7,2 minutos en la muestra de control hasta aproximadamente 2,1 minutos, mientras que el tiempo hasta tasa pico (S') disminuyó desde aproximadamente 1,6 minutos hasta aproximadamente 0,8 minutos.

20

Compuesto	Serie	Lote	Obser-vaciones	$S'$ máx	$S'$ mín	Tiempo de prevulca-nización (TS1)	Tiempo de prevulca-nización (TS2)	TC 10	TC 90	Tiempo hasta tasa pico (S')	Tasa pico (S'/ min)	Tasa pico (S'/s)
SBR 170	SBR Sava	Contr ol	ZBEC	11,33	1,56	1,29	1,58	1,28	7,18	1,62	3,84	0,06
SBR 170	SBR Sava	A	NaBEC	12,24	1,60	0,61	0,70	0,61	2,14	0,79	14,76	0,25

## REIVINDICACIONES

1. Composición de vulcanización de caucho, en la que la composición es una disolución basada en polímero que comprende un componente de silicato catiónico, y en la que el polímero es un polímero soluble en agua.
5. 2. Composición según la reivindicación 1, en la que la composición comprende un componente de aditivo catiónico.
10. 3. Composición según la reivindicación 2, en la que el componente de aditivo catiónico es una sal de un acelerador de la vulcanización.
15. 4. Composición según la reivindicación 3, en la que el acelerador de la vulcanización se selecciona de un grupo de clases de acelerador que incluye tiazoles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos, sulfenamidas, sulfuros de tiuram, xantatos, guanidinas, aminas de aldehído o combinaciones de los mismos.
20. 5. Composición según las reivindicaciones 3 o 4, en la que la sal de un acelerador de la vulcanización es una sal de 2-mercaptobenzotiazol (MBT), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), dialquilditiofosfato de cinc (ZBOP), tiuramdisulfuro de tetrabencilo (TBzTD), disulfuro de di-isopropil-xantógeno (DIXD) o polisulfuro (AS100) o combinaciones de los mismos, y en la que la sal del acelerador de la vulcanización es una sal de sodio o potasio del mismo.
25. 6. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el catión del componente de silicato catiónico es un catión de sodio o potasio.
30. 7. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones 2 a 6, en la que el catión del componente de silicato catiónico y el componente de aditivo catiónico es el mismo.
35. 8. Composición según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el polímero soluble en agua es un polímero de óxido de etileno o polímero de alcohol polivinílico, preferiblemente el polímero soluble en agua es polietilenglicol.
40. 9. Método de preparación de una composición de vulcanización de caucho, comprendiendo el método las etapas de:
  - a1) proporcionar una disolución que comprende un componente de silicato catiónico,
  - b) añadir un polímero soluble en agua a la mezcla preparada en la etapa (a1), y
  - c) secar la mezcla, para proporcionar de ese modo una composición basada en polímero soluble en agua que comprende el componente de silicato catiónico.
45. 10. Método según la reivindicación 9, comprendiendo el método las etapas adicionales de:
  - a2) proporcionar una disolución de un componente de aditivo catiónico, y
  - a3) mezclar las disoluciones de las etapas (a1) y (a2) juntas para proporcionar una mezcla, antes de proceder con las etapas (b) y (c), o añadir la disolución de la etapa (a2) a la mezcla preparada en la etapa (b) antes de proceder a la etapa (c).
50. 11. Método según la reivindicación 9 o 10, en el que el componente de aditivo catiónico es una sal de un acelerador de la vulcanización seleccionado de un grupo de clases de acelerador que incluye tiazoles, ditiocarbamatos, ditiofosfatos, sulfenamidas, sulfuros de tiuram, xantatos, guanidinas, aminas de aldehído o combinaciones de los mismos.
55. 12. Método según la reivindicación 11, en el que la sal de un acelerador de la vulcanización es una sal de 2-mercaptobenzotiazol (MBT), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), dialquilditiofosfato de cinc (ZBOP), tiuramdisulfuro de tetrabencilo (TBzTD), disulfuro de di-isopropil-xantógeno (DIXD) o polisulfuro (AS100) o combinaciones de los mismos, y en el que la sal del acelerador de la vulcanización es una sal de sodio o potasio del mismo.
60. 13. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 12, en el que el catión del componente de silicato catiónico es un catión de sodio o potasio, y/o en el que los cationes del componente de silicato catiónico y componente de aditivo catiónico son el mismo.
65. 14. Método según una cualquiera de las reivindicaciones 9 a 13, en el que el polímero es un polímero de óxido de etileno o polímero de alcohol polivinílico, preferiblemente el polímero soluble en agua es polietilenglicol.

15. Uso de una composición según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8 como coactivador de curado de formulación de caucho.

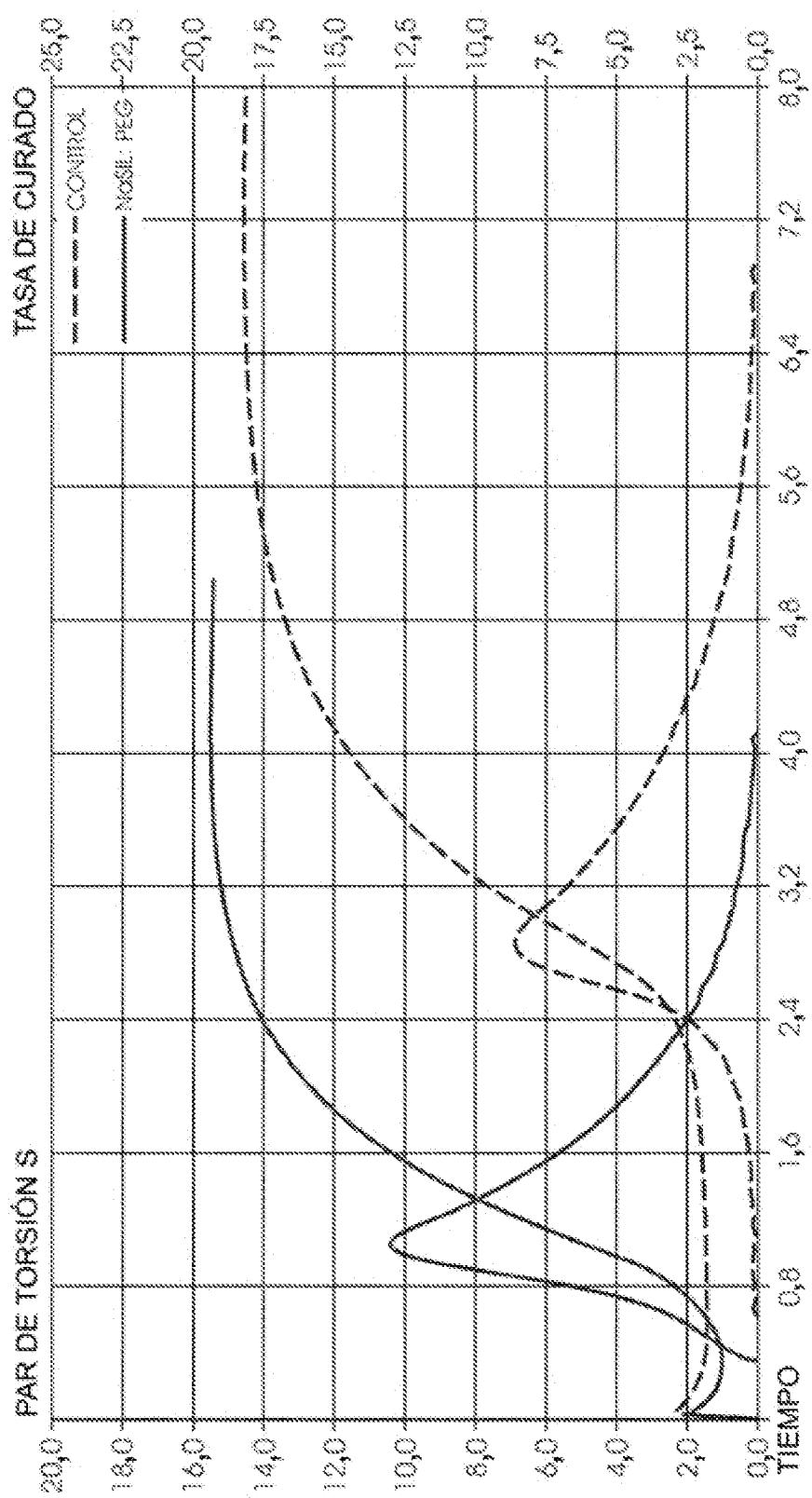


Fig. 1

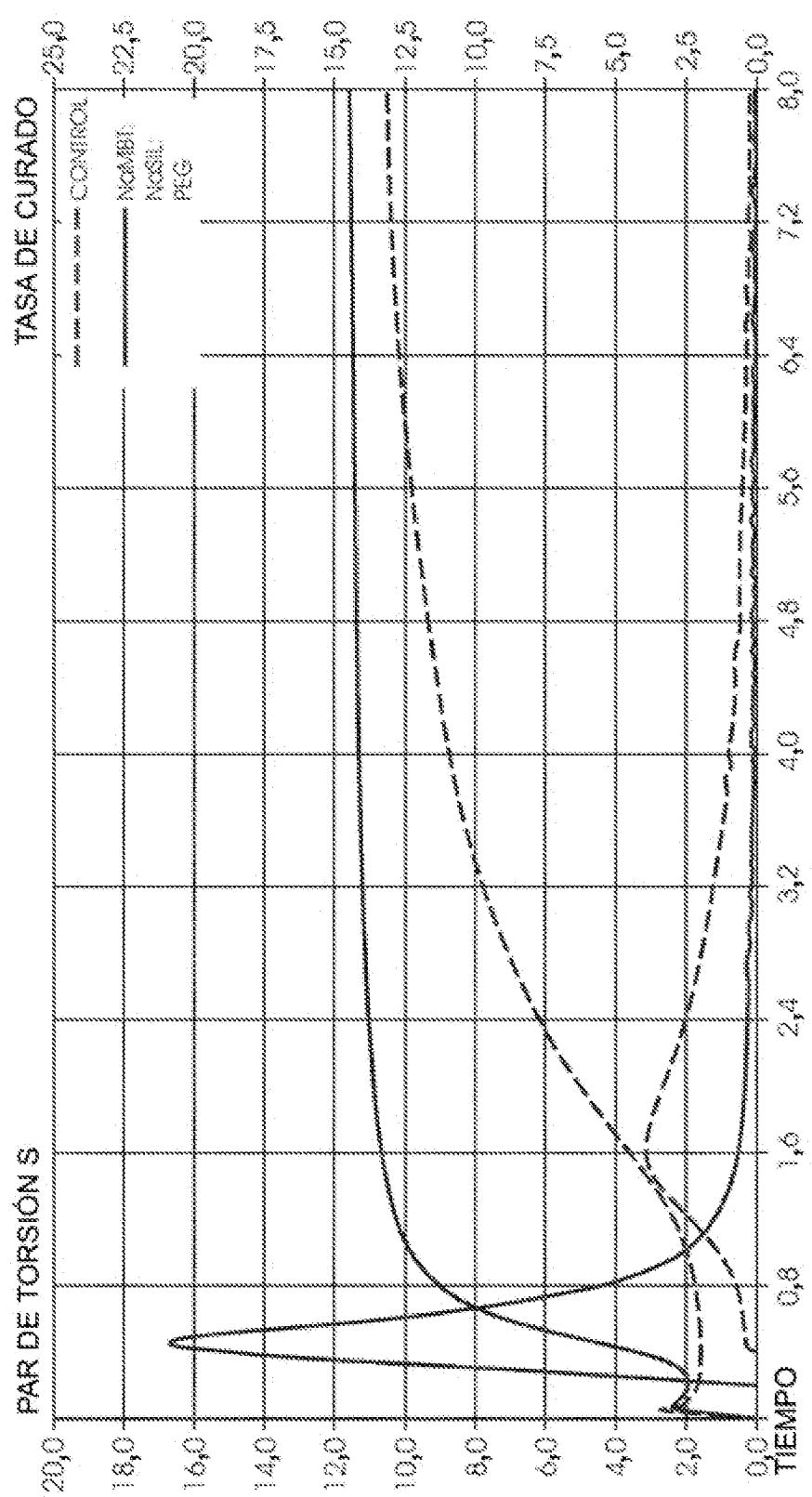


Fig. 2

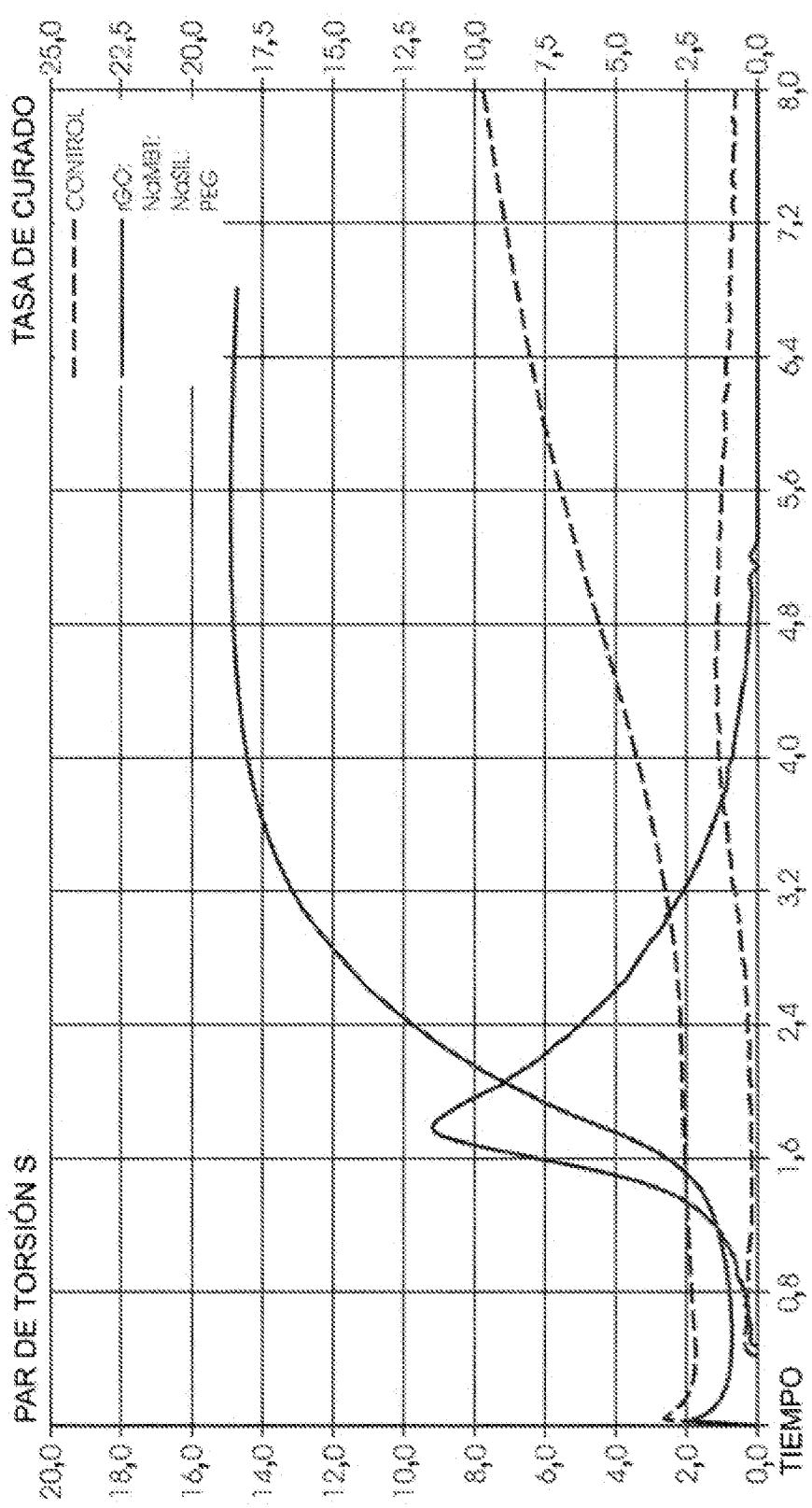


FIG. 3

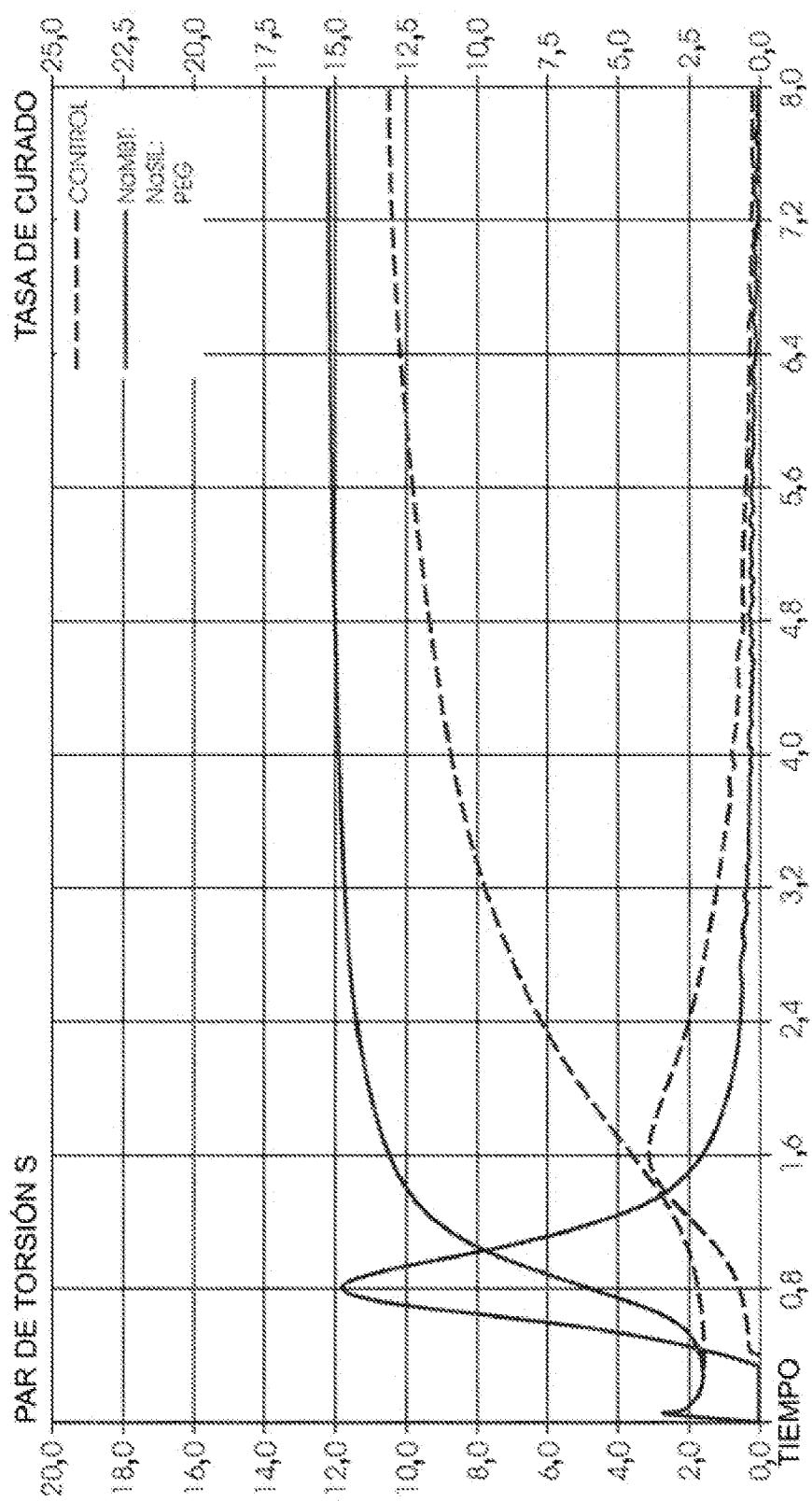


FIG. 4