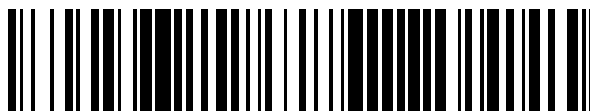


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 736 107**

51 Int. Cl.:

B29D 30/06 (2006.01)

B29C 33/40 (2006.01)

C08L 23/16 (2006.01)

C08L 23/22 (2006.01)

C08L 23/28 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.03.2016** **PCT/EP2016/056339**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.10.2016** **WO16156139**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.03.2016** **E 16711291 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.05.2019** **EP 3277488**

54 Título: **Composición de caucho curable**

30 Prioridad:

30.03.2015 EP 15161598

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.12.2019

73 Titular/es:

ARLANXEO NETHERLANDS B.V. (100.0%)
Urmonderbaan 24
6167 RD Geleen, NL

72 Inventor/es:

HOUGH, PHILIP

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 736 107 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 de caucho curable

- 5 La invención se refiere a una composición de caucho curable, a sus cámaras de caucho expansibles curadas y a un método de curado de neumáticos de caucho utilizando tal cámara de curado de neumáticos de caucho expansible en una prensa de curado de neumáticos.

Antecedentes de la invención

- 10 Desde una perspectiva histórica, los neumáticos de vehículos de caucho se producen convencionalmente moldeando y curando un neumático verde o no curado, y no conformado, con la ayuda de una cámara de curado de caucho expansible, en una prensa de moldeo. El neumático verde se presiona hacia fuera contra una superficie de
15 molde por medio de una cámara de curado de neumáticos expansible con fluido interno. Mediante este método, el neumático verde se conforma contra la superficie de molde interna que define el patrón de dibujo del neumático y la configuración de las paredes laterales del neumático. Inflando la cámara de curado de neumáticos por medio de gases y fluidos a presión, calientes, se aplica calor y presión al interior del neumático verde, forzándolo a adaptarse a la forma del molde de neumático y a alcanzar la temperatura necesaria para que tenga lugar el curado. El
20 neumático se moldea y se cura dentro del molde de neumático adecuado a temperaturas elevadas. El inflado de la cámara de curado de neumáticos para conformar el neumático verde provoca que la cámara de curado de neumáticos experimente una flexión localizada, particularmente en la zona en la que se sujeta en su posición dentro del molde. Por tanto, es importante que las cámaras de caucho de curado de neumáticos expansibles tengan una resistencia a la fatiga por flexión De Mattia muy alta con el fin de usarse en tantos ciclos de curado como sea posible, antes de que un daño por fatiga por flexión haga necesaria una sustitución de la cámara de curado de
25 neumáticos.

- Convencionalmente, una cámara de curado de neumáticos está compuesta por una composición de caucho de butilo. Incluso combinaciones de caucho de butilo con cantidades bastante altas de EPDM con una cantidad de ENB
30 alta ejemplificada del 8% en peso se han descrito en el documento US2006125146. Sin embargo, tanto las cámaras de curado a base de caucho de butilo puro como las combinaciones IIR/EPDM conocidas por el documento US2006125146 tiene una vida útil limitada en la fabricación de neumáticos. Por tanto, un objeto era mejorar aun adicionalmente la fatiga por flexión De Mattia y la resistencia al envejecimiento por calor de cámaras de curado de neumáticos.

- 35 En el documento US-B2-6403713 se dan a conocer mezclas de EPDM/IIR para cámaras de curado, que requieren un cierto triazol como agente de curado. El documento CN-103694581 usa este sistema de curado para otros propósitos.

- 40 El documento JP-B-2012232517 da a conocer mezclas de EPDM/IIR que tienen una cantidad bastante alta de EPDM y que se curan con un sistema de resina/azufre. El documento JP-B-2012232517 muestra también que o bien reduciendo la cantidad de EPDM o bien mediante el uso de un único sistema de curado los compuestos resultantes perderían rendimiento.

- 45 Por el documento SU 681076A se conoce que mezclas de caucho de butilo que contienen EPDM muy especiales aumentan la duración operacional de los cauchos. La cantidad de EPDM de tales mezclas está limitada a de 5 a 30 phr y la viscosidad de Mooney ML (1+4) a 100°C es de desde 30 hasta 50.

- Sin embargo, la enseñanza es muy limitada para este propósito en cuanto a la viscosidad y la cantidad de EPDM, dado que las mezclas con otras cantidades/viscosidades no tienen un buen rendimiento.

- 50 Por tanto, la invención se refiere a una composición de caucho que contiene, basándose en partes en peso por 100 partes en peso de caucho (phr):

- 55 (A) de 20 a 50, preferiblemente 31 - 50, en particular de 35 a 45 phr de un copolímero de etileno, al menos una α -olefina C3 a C23 y al menos un monómero de polieno, con lo que la unidad de copolímero derivada del polieno es del 1 al 5% en peso, preferiblemente del 2 al 2,9% en peso, en particular del 2 al 2,7% en peso del copolímero (A) y tiene una viscosidad de Mooney ML (1+4) a 100°C de desde 51 o más, en particular desde 55 hasta 100 a 100°C, preferiblemente desde 55 hasta 90 a 100°C, lo más preferiblemente desde 55 hasta 80 a 100°C.

- 60 (B) de 50 a 80 phr, en particular 50 - 61 phr, en particular de 55 a 65 phr de caucho de tipo butilo seleccionado preferiblemente de al menos un caucho de butilo o caucho de halobutilo, en particular copolímero clorado o bromado de isobutileno y para-metilestireno y

- 65 (C) un agente de curado a base de resina, que contiene un agente de reticulación de resina de fenol-formaldehído como único agente de curado y un paquete activador compuesto por óxido de metal y un donador de halógeno

en el que un componente halogenado (B) o agente de reticulación halogenado como parte del componente (C) no está todavía presente.

Sorprendentemente, se encontró que vulcanizados obtenidos de composiciones de la presente invención muestran una menor pérdida de resistencia a la tracción tras envejecimiento en comparación con los respectivos compuestos con EPDM que tienen un mayor contenido en ENB tal como se conoce por el documento US2006/125146 así como por las mezclas de caucho con cauchos de EPDM de menores viscosidades de Mooney como las calidades usadas en el documento SU 681076A.

Componente (A)

Copolímeros preferidos de etileno, al menos una α -olefina C3 a C23 y al menos un monómero de polieno etileno, son aquellos en los que las α -olefinas C3 a C23 son propileno, 1-buteno, 1-penteno, 1-hexeno, 1-octeno y estireno, α -olefinas de cadena ramificada tales como 4-metilbuteno-1,5-metilpent-1-eno, 6-metilhept-1-eno, o mezclas de dichas α -olefinas. El propileno es la α -olefina preferida.

El monómero de polieno se selecciona preferiblemente de dienos y trienos no conjugados. La copolimerización de monómeros de dieno o trieno permite la introducción de uno o más enlaces insaturados.

El monómero de dieno no conjugado tiene preferiblemente desde 5 hasta 14 átomos de carbono. Preferiblemente, el monómero de dieno se caracteriza por la presencia de un grupo vinilo o norborneno en su estructura y puede incluir compuestos cíclicos y bicíclicos. Los monómeros de dieno representativos incluyen 1,4-hexadieno, 1,4-ciclohexadieno, 1,5-hexadieno, 1,6-heptadieno, 1,7-octadieno, dicitropentadieno, 5-etiliden-2-norborneno, 5-vinil-2-norborneno, 5-metileno-2-norborneno, 1,5-heptadieno y 1,6-octadieno. El copolímero puede comprender una mezcla de más de un monómero de dieno. Monómeros de dieno no conjugado preferidos para preparar un copolímero son 1,4-hexadieno (HD), dicitropentadieno (DCPD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 5-vinil-2-norborneno (VNB). Se prefiere en particular 5-etiliden-2-norborneno (ENB) o una combinación de 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 5-vinil-2-norborneno (VNB).

El monómero de trieno tendrá al menos dos dobles enlaces no conjugados y hasta aproximadamente 30 átomos de carbono. Monómeros de trieno típicos útiles en el copolímero de la invención son 1-isopropiliden-3,4,7,7-tetrahidroindeno, 1-isopropiliden-dicitropentadieno, dihidro-isodicitropentadieno, 2-(2-metilen-4-metil-3-pentenil)-[2.2.1]-biciclo-5-hepteno, 5,9-dimetil-1,4,8-decatrieno, 6,10-dimetil-1,5,9-undecatrieno, 4-etiliden-6,7-dimetil-1,6-octadieno, 7-metil-1,6-octadieno y 3,4,8-trimetil-1,4,7-nonatrieno.

El contenido en etileno preferidos, o más precisamente, el contenido en unidades etileno del copolímero de componente (A) es del 48 al 70% en peso del polímero. En este caso, la "unidad" significa una unidad de monómero polimerizada. Por ejemplo, la "unidad de etileno" significa una unidad de etileno polimerizada.

En particular, el contenido en α -olefina es el resto con respecto a etileno y el dieno. Preferiblemente la relación de C_2/α -olefina es de desde 73/27 hasta 40/60.

El copolímero (A) tiene preferiblemente un peso molecular promedio en peso (Mw) medido mediante GPC a alta temperatura de al menos 150.000 g/mol, preferiblemente al menos 180.000 g/mol, en particular desde 180.000 hasta 500.000 g/mol, más preferiblemente de 180.000 a 260.000 g/mol. La viscosidad intrínseca, medida en decalina a 135°C, estará preferiblemente en el intervalo de 1 a 5, preferiblemente en el intervalo de 1,5 a 2.

La polidispersidad, concretamente, peso molecular promedio en peso/peso molecular promedio en número, medida mediante cromatografía de permeación en gel a alta temperatura del copolímero de etileno- α -olefina-dieno no conjugado (A) está preferiblemente en el intervalo de 2 a 6, preferiblemente de 2 a 4.

Caucho de tipo butilo (B)

El caucho de butilo se usa convencionalmente para composiciones de caucho para cámaras de curado de neumáticos. El término "caucho de butilo" tal como se usa en el presente documento se refiere a un copolímero de isobutileno y preferiblemente pequeñas cantidades, en particular desde el 1 hasta el 20% en peso, más preferiblemente desde el 1 hasta el 10% en peso, en particular del 1 al 5% en peso de monómeros de dieno conjugado, preferiblemente isopreno, para proporcionar insaturación suficiente en el caucho de butilo para permitir que se reticule a través de los dobles enlaces resultantes, a menos que se indique lo contrario.

Tal como se usa en el presente documento, el término caucho "de tipo butilo" se refiere a tal caucho de butilo e incluye también caucho de butilo halogenado que se ha halogenado con cloro o bromo tal como por ejemplo, caucho de clorobutilo y caucho de bromobutilo, y copolímeros bromados de isobutileno y para-metilestireno, a menos que se indique lo contrario.

En la descripción de esta invención el término "phr" se usa en ocasiones para hacer referencia a "partes por cien partes en peso de caucho" para diversos componentes en una composición de caucho. Los términos "curar" y "vulcanizar" pretender ser términos intercambiables a menos que se indique lo contrario.

Un caucho de tipo butilo (B) preferido es caucho de butilo que es el tipo de caucho sintético elaborado copolimerizando una iso-olefina con una proporción menor de un polieno que tiene desde 4 hasta 14 átomos de carbono por molécula. Las iso-olefinas tienen generalmente desde 4 hasta 7 átomos de carbono y se prefieren iso-olefinas tales como isobutileno o etilmetiletileno. El polieno es habitualmente una diolefina conjugada alifática que tiene desde 4 hasta 6 átomos de carbono, y es preferiblemente isopreno o butadieno.

Preferiblemente, dicho caucho de tipo butilo (B) es un copolímero de isobutileno e isopreno, que contiene de 1 a aproximadamente 5 unidades porcentuales en peso derivadas de isopreno.

Agente de curado a base de resina (C)

El agente de reticulación de resina de fenol-formaldehído también puede denominarse resina fenólica, agente de reticulación de resina o resol, que tendrán todos significados idénticos dentro de esta solicitud y designan un producto de condensación a base de fenol y formaldehído usado como agente de curado de caucho.

El agente de reticulación de resina de fenol-formaldehído del componente (C) puede estar presente en la composición según la invención como tal, o can puede formarse en la composición mediante un proceso *in situ* a partir de fenol y derivados de fenol con aldehídos y derivados de aldehído. Los ejemplos adecuados de derivados de fenol incluyen fenoles alquilados, cresoles, bisfenol A, resorcinol, melamina y formaldehído, particularmente en forma con extremos ocupados tal como paraformaldehído y como hexametilentetramina, así como aldehídos superiores, tales como butiraldehído, benzaldehído, salicilaldehído, acroleína, crotonaldehído, acetaldehído, ácido glioxílico, ésteres glioxílicos y glioxal.

Los resoles a base de fenol alquilado y/o resorcinol y formaldehído son particularmente adecuados.

Ejemplos de resina fenólicas adecuadas son resinas de curado de octil-fenolformaldehído. Resinas comerciales de esta clase son, por ejemplo, Ribetak R7530E, suministrada por Arkema, o SP1045, suministrada por SI Group.

En otra realización preferida de la invención, el agente de reticulación de resina de fenol-formaldehído está halogenado. Tal resina halogenada representa la funcionalidad combinada de la resina fenólica anterior y el compuesto orgánico halogenado tal como se describe más adelante. Se prefieren resinas fenólicas bromadas. Una resina comercial de esta clase es, por ejemplo, SP1055 (suministrada por SI Group).

Se obtienen productos de caucho buenos si están presentes 0,5 - 20 partes del agente de reticulación de resina de fenol-formaldehído por 100 partes de caucho. Preferiblemente están presentes 1 - 15 partes, más preferiblemente 2 - 10 partes de agente de curado a base de resina.

Con respecto al paquete activador como parte del componente de curado a base de resina (C), el paquete activador puede comprender uno o más aceleradores o catalizadores para trabajar junto con la resina fenólica.

La función principal de un acelerador en una composición de caucho es aumentar la velocidad de curado. Tales agentes pueden afectar también a la densidad de reticulación y las propiedades físicas correspondientes de la composición de caucho vulcanizada, de modo que cualquier aditivo acelerador debe tender a mejorar tales propiedades.

Con respecto al donador de halógeno, no se requiere cuando ya no esté presente un componente halogenado (B) o agente de reticulación halogenado como parte del componente (C). Pero ciertamente puede estar presente además del mismo.

En una realización preferida de la invención, el paquete activador comprende un haluro de metal como donador de halógeno.

Los aceleradores de haluro de metal de la invención se ejemplifican mediante haluros ácidos conocidos tales como cloruro de estaño, cloruro de cinc, cloruro de aluminio y, en general, haluros de los diversos metales del grupo 3 o superior del sistema periódico de elementos. Esta clase incluye, entre otros, cloruro ferroso, cloruro de cromo y cloruro de níquel, así como cloruro de cobalto, cloruro de manganeso y cloruro de cobre. Los cloruros de metal constituyen una clase preferida de aceleradores en la composición de la invención. Sin embargo, la aceleración puede obtenerse con sales metálicas de otros haluros tales como bromuro de aluminio y yoduro estánnico. Los fluoruros de metal tales como fluoruro de aluminio pueden acelerar, aunque el fluoruro de aluminio no es particularmente deseable. De los cloruros de metal, los más preferidos son los de estaño, cinc y aluminio.

Los haluros de metal pesado son eficaces independientemente del estado de oxidación del metal, y son eficaces incluso si el haluro está parcialmente hidrolizado, o es solo un haluro parcial, tal como en el oxiclورو de cinc.

Con el fin de mejorar la preparación de la composición de caucho, es deseable que el haluro de metal esté coordinado adicionalmente con agentes complejantes tales como agua, alcoholes y éteres. Tales haluros de metal complejados tienen una solubilidad y dispersabilidad mejoradas en las composiciones de caucho. Un ejemplo preferido es dicloruro de estaño dihidratado. La cantidad preferida de un haluro de metal como paquete activador es de 0,25 - 5,0 partes, preferiblemente de 0,5 a 2 partes por 100 partes de componentes de caucho (A) y (B).

En otra realización preferida de la invención, el paquete activador comprende como donador de halógeno un compuesto orgánico halogenado.

Compuestos orgánicos halogenados adecuados son aquellos compuestos de los que se separa haluro de hidrógeno en presencia de un compuesto metálico.

Los compuestos orgánicos halogenados incluyen, por ejemplo, polímeros o copolímeros de cloruro de vinilo y/o cloruro de vinilideno, otros compuestos polimerizables, plásticos que contienen halógeno, por ejemplo policloropreno; caucho de butilo halogenado, por ejemplo, clorado o bromado; productos halogenados o clorosulfonados de polietileno de alta densidad o baja densidad o poliolefinas superiores; mezclas coloidales de poli(cloruro de vinilo) con un copolímero de acrilonitrilo-butadieno; hidrocarburos halogenados que contienen átomos de halógeno que pueden separarse o que pueden separar haluro de hidrógeno, por ejemplo productos de cloración líquidos o sólidos de hidrocarburos parafínicos de origen natural o sintético; facticio que contiene halógeno, ácidos acéticos clorados; haluros de ácido, por ejemplo, cloruros o bromuros de lauroílo, oleílo, estearílo o benzoílo, o compuestos tales como, por ejemplo, N-bromosuccinimida o N-bromoftalimida.

Si se usa policloropreno como agente de curado conjunto de polímero halogenado, denominado en ocasiones "caucho de neopreno", que actúa como donador de halógeno para activar el sistema de curado de resina, concretamente una forma de una fuente de cloro, junto con un agente de curado conjunto de resina de fenol-formaldehído, preferiblemente el caucho de policloropreno se usa en una cantidad de 2 a 10 phr.

La cantidad preferida de un compuesto orgánico halogenado usado como paquete activador es de 0,5 - 10,0 partes, preferiblemente de 2 a 5 partes por 100 partes de componentes de caucho (A) y (B).

En una realización de la invención, el paquete activador c) comprende además un óxido de metal pesado. En el contexto de la presente invención, se considera que un metal pesado es un metal con un peso atómico de al menos 46 g/mol. Preferiblemente, el óxido de metal pesado es óxido de cinc, óxido de plomo u óxido estannoso.

Se reconoce que tal óxido de metal pesado es especialmente útil en combinación con el compuesto orgánico halogenado y/o la resina fenólica halogenada mencionados anteriormente. Una ventaja adicional descrita en los experimentos de la presente solicitud es la moderación de la velocidad de curado, por ejemplo, el retardo del quemado y la estabilización de los compuestos vulcanizados contra el envejecimiento térmico.

Una ventaja del óxido de metal pesado en la composición según la presente invención es un rendimiento de envejecimiento térmico mejorado de la composición de caucho vulcanizada reflejado por la conservación de propiedades de tracción tras el envejecimiento térmico.

Se obtienen buenos resultados con 0,5 - 10,0 partes de óxido de metal pesado por 100 partes de componentes de caucho (A) y (B). Preferiblemente con 0,5 - 5,0, más preferiblemente con 1 - 2 partes de óxido de metal pesado. Se prefiere usar una cantidad suficiente de óxido de metal pesado, para conseguir un tiempo de quemado aceptable y una buena estabilidad térmica del compuesto vulcanizado.

Componentes adicionales

Preferiblemente, la composición de caucho de la presente invención contiene desde 0 hasta 15 phr, en particular desde 0,1 hasta 15 phr de al menos un aceite y/o cera de procesamiento. En particular, el aceite es al menos uno seleccionado del grupo que consiste en aceite de ricino, aceite de maíz y aceite de soja. Los aceites incluyen también, por ejemplo, tipos alifáticos, parafínicos, nafténicos y aromáticos. Pueden usarse diversas ceras en la composición de caucho de cámara de curado de la presente invención dependiendo de la compatibilidad de los aceites y ceras con los cauchos de la composición y los demás componentes de la formulación de caucho. Preferiblemente, las ceras incluyen, por ejemplo, cera microcristalina y cera parafínica. Las ceras pueden usarse en cantidades individuales convencionales tales como, por ejemplo, desde 1 hasta 10, preferiblemente de 1 a 10 phr. Pueden considerarse habitualmente plastificantes y modificadores de módulo.

Además, ácidos grasos tales como ácido esteárico, ácido palmítico y ácido oleico pueden usarse en cantidades de desde 0,1 hasta 7 phr, siendo más preferible en ocasiones un intervalo de aproximadamente 0,2 a 6 phr.

También se prefiere el uso de antidegradantes en la composición de cámara de curado según la presente invención para retardar o prevenir la reticulación oxidativa o escisión de cadena oxidativa de modo que el módulo y las propiedades de fractura del caucho permanezcan inalteradas durante la exposición a oxidación, especialmente a temperaturas elevadas. Pueden usarse antidegradantes preferidos, como antioxidantes y antiozonantes, por ejemplo, en cantidades que oscilan entre aproximadamente 0,1 y 5 phr. Los antidegradantes pueden incluir, por ejemplo, diversos monofenoles, bisfenoles, tiofenoles, polifenoles, derivados de hidroquinona, fosfitos, combinaciones de fosfato, tioésteres, naftilaminas, difenolaminas así como otros derivados de diarilamina, para-fenilenos, diaminas, quinolinas, y aminas combinados que tienen un efecto antidegradante.

También pueden incorporarse cargas a la composición de cámara de curado según la presente invención. Pueden usarse, por ejemplo, en cantidades de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 phr. Una carga de refuerzo preferida es negro de carbón. Si se desea, puede usarse sílice además del negro de carbón. Las sílices se describen generalmente como sílices amorfas, particularmente sílices precipitadas. Representantes de los diversos negros de carbón de refuerzo de caucho son, por ejemplo, según las designaciones de la norma ASTM, negro de acetileno (por ejemplo, N990), N110, N121, N220, N231, N234, N242, N293, N299, N326, N330, N332, N339, N343, N347, N351, N358, N375, N472, N539, N550, N683, N754 y N765, aunque habitualmente se prefieren el negro de acetileno y los negros de carbón N347 y/o N220. Preferiblemente, una parte principal del negro de carbón es negro de acetileno.

La invención también se refiere a un artículo curado de la composición de caucho de la presente invención, en particular a una cámara de curado de neumáticos expansible de la composición de caucho mencionada anteriormente curada.

La invención también se refiere a un método de conformación y curado de un neumático de caucho no curado en un molde usando una cámara de caucho expansible para conformar y curar dicho neumático de caucho no curado, compuesto por las etapas secuenciales de:

(A) insertar un neumático de caucho no curado en una prensa de curado compuesta por un molde rígido que tiene una cámara de curado de neumáticos expansible situada dentro del mismo, teniendo dicho molde rígido al menos una superficie de moldeo,

(B) expandir dicha cámara de caucho expansible llenando la parte interna de dicha cámara de caucho de curado de neumáticos expansible con un fluido para provocar que la cámara de caucho expansible se expanda hacia fuera contra una superficie interna de dicho neumático de caucho no curado para forzar dicho neumático no curado contra dicha(s) superficie(s) de moldeo de dicho molde;

(C) curar dicho neumático de caucho dentro de dicho molde en condiciones de calor, preferiblemente una temperatura elevada en un intervalo de 150 a 180°C y presión, preferiblemente una presión mayor que la presión atmosférica, y

(D) desinflar dicha cámara de curado de neumáticos expansible y retirar dicho neumático de caucho curado de dicho molde;

en el que dicha cámara de curado de neumáticos expansible usada en este proceso es dicha cámara de curado de neumáticos expansible de la presente invención.

La invención puede entenderse mejor haciendo referencia a los siguientes ejemplos, en lo que las partes y porcentajes son en peso a menos que se indique lo contrario.

Ejemplos

Los compuestos descritos en los ejemplos se mezclaron en un mezclador interno Harburg Freudenberger de 1,5 litros que tenía una configuración de rotor engranado, y usando un factor de carga del 68%. Para conseguir la mejor dispersión posible, al tiempo que se controla la seguridad de curado, se empleó un proceso de mezclado de dos etapas. En la primera etapa de mezclado se introdujeron los polímeros (caucho de butilo, EPDM y, si se usa, policloropreno como parte del paquete de curado) en el mezclador a una temperatura de cuerpo de mezclador inicial de 40°C y se combinaron juntos durante 30 segundos usando una velocidad de rotor de 45 rpm. Entonces se añadieron cargas y opcionalmente aceite, y se aumentó la velocidad de rotor tras 30 segundos adicionales de una manera gradual, en primer lugar hasta 70 rpm, entonces tras 20 segundos adicionales hasta 150 rpm. Se permitió que avanzara el mezclado hasta alcanzar una temperatura de lote de 170°C, tardando aproximadamente 2½ minutos, cuando los lotes se retiraron del mezclador y se transfirieron a un molino de dos cilindros (Troester® WNU 2) para su enfriamiento y laminación.

Tras enfriarse los lotes hasta 23°C (temperatura ambiente), se devolvieron al mezclador interno y se mezclaron usando una velocidad de rotor de 45 rpm hasta que se alcanzó una temperatura de 70°C, cuando se añadió la resina de curado opcionalmente como mezcla madre con algo de caucho de butilo adicional como Rhenogran® PCZ-

70/IIR. El mezclado continuó hasta que los lotes alcanzaron una temperatura de 100°C, cuando se añadió ácido esteárico. Entonces se redujo la velocidad de rotor (aproximadamente 30 rpm) para mantener una temperatura de lote de 100°C durante un minuto más antes de retirar los lotes y transferirlos al molino de dos cilindros para su enfriamiento y laminación.

5 Se llevó a cabo un análisis de curado usando un reómetro de troqueles móviles (MDR2000E) con condiciones de prueba de 60 minutos a 180°C, según la norma ISO 6502:1999. Se usaron los datos del reómetro para establecer los tiempos de curado para producir láminas de prueba de tracción de 2 mm moldeadas de cada lote, siendo equivalentes a $2 \times t'c(90)$ a 180°C.

10 Se midió la resistencia a la formación de grietas debido a fatiga por flexión usando una máquina de flexión DeMattia según la norma ASTM D430 - 06, método B. Según la norma, se registró el número de ciclos a niveles progresivos de gravedad de grietas tal como se describe mediante la norma, es decir

15 Grado 0 No se ha producido agrietado.

Grado 1 Las grietas en esta fase aparecen como pinchazos a simple vista. Clasificar como 1 si los pinchazos son menos de 10 en número y tienen menos de 0,5 mm de longitud.

20 Grado 2 Evaluar como grado 2 si es aplicable cualquiera de lo siguiente:

(1) Los pinchazos son más de 10 en número, o

25 (2) El número de grietas es menor de 10, pero una o más grietas se han desarrollado más allá de la fase de pinchazo, es decir, tienen una longitud perceptible sin mucha profundidad, pero su longitud es todavía menor de 0,5 mm.

Grado 3 Evaluar como grado 3 si uno o más de los pinchazos han pasado a ser grietas obvias con una longitud mayor de 0,5 mm pero no mayor de 1,0 mm.

30 Grado 4 La longitud de la grieta más grande es mayor de 1,0 mm pero no mayor de 1,5 mm (0,06 pulgadas).

Grado 5 La longitud de la grieta más grande es mayor de 1,5 mm pero no mayor de 3,0 mm (0,12 pulgadas).

35 Grado 6 La longitud de la grieta más grande es mayor de 3,0 mm pero no mayor de 5,0 mm (0,20 pulgadas).

Grado 7 La longitud de la grieta más grande es mayor de 5,0 mm pero no mayor de 8,0 mm (0,31 pulgadas).

Grado 8 La longitud de la grieta más grande es mayor de 8,0 mm pero no mayor de 12,0 mm (0,47 pulgadas).

40 Grado 9 La longitud de la grieta más grande es mayor de 12,0 mm pero no mayor de 15,0 mm (0,60 pulgadas).

Grado 10 La longitud de la grieta más grande es mayor de 15,0 mm. Esto indica un fallo completo de la muestra.

45 Cuanto menor sea el grado observado, más ciclos de curado pueden esperarse en el funcionamiento de las cámaras de curado.

Ejemplo 1

50 La tabla 1 muestra el experimento comparativo A, una formulación de butilo curada con resina típica que es representativa del tipo de formulación usada en la fabricación de cámaras de curado de neumáticos. Los ejemplos 1, 3 y 5 así como los ejemplos comparativos 2, 4 y 6 introducen EPDM 1 y EPDM 2 (véase la tabla 2) reemplazando respectivamente butilo 1 a diferentes niveles.

Tabla 1

Ejemplo/Experimento comparativo	Exp. comp. A	Ej. 1	Ej. comp. 2	Ej. 3	Ej. comp. 4	Ej. 5	Ej. comp. 6
EPDM 1		20		30		40	
EPDM 2			20		30		40
Neopreno WRT*	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Butilo 1*	89	69	69	59	59	49	49
Butilo 1 (como parte de mezcla madre de resina)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
ZnO	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Negro de carbón N-339*	55	55	55	55	55	55	55
Aceite de ricino	5	5	5	5	5	5	5
Tudalen B-8014*							
Resina *	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Total	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4	177,4
phr							
*Detalles de los componentes; EPDM 1 y EPDM 2 véase la tabla 2							
Neopreno WRT	Suministrado por DuPont; policloropreno modificado con mercaptano; viscosidad ML(1+4) a 100°C = 46						
Butilo 1	IIR butilo 301, suministrado por Lanxess; caucho de butilo, viscosidad ML(1+8) a 125°C = 51, 1,95% en moles de contenido en isopreno 2,24% en peso						
Tudalen B-8014	Suministrado por Hansen & Rosenthal; aceite de procesamiento parafínico						
Resina	Resina de alquifénol						
Negro de carbón N-339	Suministrado por Cabot; negro de horno de alta abrasión						

Tabla 2 Especificaciones de polímero para EPDM 1 y EPDM 2;

Tabla 2

	Unidades	EPDM 1	EPDM 2	Método de prueba
Viscosidad de Mooney ML (1+4) 125°C	MU	33	67	ISO 289
Viscosidad de Mooney ML (1+4) 100°C	MU	57,3	100	ISO 289
Contenido en etileno	% en peso	55	65	ASTM D 3900
Tipo del tercer monómero		ENB	ENB	
Contenido en tercer monómero	% en peso	2,3	2,8	ASTM D 6047
Peso molecular (Mw)	kg/mol	195	270	GPC
Distribución del peso molecular (Mw/Mn)		2,9	2,8	GPC

- 5 La tabla 3 muestra los resultados de las pruebas de fatiga por flexión DeMattia. Puede verse que el experimento comparativo A empieza a mostrar daño de grado 2 tras 2000 kciclos y fallo completo tras 4000 kciclos, mientras que los ejemplos 1, 3 y 5 no muestran signos de daño por fatiga por flexión tras 8000 kciclos cuando se detuvo la prueba.

10 Tabla 3

Fatiga por flexión DeMattia	Exp. comp. A	Ej. 1	Ej. comp. 2	Ej. 3	Ej. comp. 4	Ej. 5	Ej. comp. 6
Grado 1 [kciclos]		0	0	0	0	0	0
Grado 2 [kciclos]	2000	0	0	0	0	0	0
Grado 3 [kciclos]	2250	0	0	0	0	0	0
Grado 4 [kciclos]	2500	0	0	0	0	0	0
Grado 5 [kciclos]		0	0	0	0	0	0
Grado 6 [kciclos]	3024	0	0	0	0	0	0
Parada [kciclos]	4000	8000	8000	8000	8000	8000	8000
Estado	Grado 10	Sin grietas	Sin grietas	Sin grietas	Sin grietas	Sin grietas	Sin grietas

La tabla 4 muestra la resistencia a la tracción original y las resistencia a la tracción tras envejecimiento térmico durante 24 horas a 180°C. Puede verse de todos los ejemplos que la presencia de EPDM, independientemente de la viscosidad de EPDM, siempre mejora la conservación de resistencia a la tracción tras envejecimiento térmico en comparación con el experimento comparativo A. También puede verse comparando el experimento comparativo A con los otros ejemplos, que viscosidad menor EPDM 1 proporciona una mejor conservación de resistencia a la tracción que la que se conseguía usando la misma cantidad del EPDM 2 de peso molecular superior. Puede verse adicionalmente comparando el experimento comparativo A y los ejemplos comparativos 2, 4 y 6 que a medida que aumenta el nivel de EPDM, el porcentaje de pérdida de resistencia a la tracción es mucho mayor que para los ejemplos 1, 3 y 5 tras envejecimiento durante 24 horas

Tabla 4

Ejemplos/Experimento comparativo	Exp. comp. A	Ej. 1	Ej. comp. 2	Ej. 3	Ej. comp. 4	Ej. 5	Ej. comp. 6
Curado 2xT90 MDR a 180°C T.S.* [MPa]	13,5	14,1	15,9	14,1	16,4	13,7	18,4
Envejecido 24 horas a 180°C							
T.S.* [MPa]	8,5	11,9	11,5	12,7	11,6	13,1	13,3
Cambio [%]	-37,04	-15,60	-27,67	-9,93	-29,27	-4,38	-27,72

*T.S.= resistencia a la tracción

25 Ejemplo 2

La tabla 5 muestra de nuevo la formulación del experimento comparativo A, que representa una formulación de butilo curada con resina típica tal como se usa para cámaras de curado de neumáticos. También se muestran los ejemplos 7 y 8, que incorporan 30 y 40 phr respectivamente de EPDM 1, y los ejemplos comparativos 9 y 10, que incorporan respectivamente 30 y 40 phr de EPDM 3 con una alta cantidad de ENB. EPDM 3 tiene un peso molecular, distribución del peso molecular y contenido en etileno similares a los de EPDM 1, pero tiene un nivel significativamente mayor de insaturación de ENB. Los detalles de EPDM pueden verse en la tabla 6.

Tabla 5

Ejemplo/Experimento comparativo	Exp. comp. A	Ej. 7	Ej. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10
EPDM 1		30	40		
EPDM 3				30	40
BAYPREN 210*	5,5	5,5	5,5	5,5	5,5
Butilo 1	89	59	49	59	49
Butilo 1 (como parte de mezcla madre de resina)	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Negro de carbón N-339	55	55	55	55	55
SUNPAR 2280		10	10	10	10
ZnO	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
ACEITE DE RICINO	5				
Resina	8,6	8,6	8,6	8,6	8,6
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Total phr	177,4	182,4	182,4	182,4	182,4

*Detalles de los componentes; BAYPREN 210: Suministrado por LANXESS; policloropreno modificado con mercaptano; viscosidad ML(1+4) a 100°C = 48+/-4

5

Tabla 6

	Unidades	EPDM 3	Método de prueba
Viscosidad de Mooney ML (1+4) 125°C	MU	33	ISO 289
Viscosidad de Mooney ML (1+4) 100°C	MU	55	ISO 289
Contenido en etileno	% en peso	56	ASTM D 3900
Tipo del tercer monómero		ENB	
Contenido en tercer monómero	% en peso	11	ASTM D 6047
Peso molecular (Mw)	kg/mol	175	GPC
Distribución del peso molecular (Mw/Mn)		2,6	GPC

Los resultados en la tabla 7 muestran que la presencia de EPDM 3 a un nivel de 40 phr proporciona el mejor resultado en la mayor resistencia a la tracción original (sin envejecimiento) que la que se conseguía con los experimentos comparativos. Esto está asociado con una mayor densidad de reticulación expresada mediante delta S (ΔS), que es la diferencia entre los valores de par de torsión mínimo y máximo de una curva de curado obtenida de un curómetro. En el caso de este estudio, se produjeron curvas de curado usando un reómetro de troqueles móviles (MDR) fabricado por Alpha Technologies y hecho funcionar según la norma ASTM D 5289, usando una temperatura de curado de 200°C y una duración de prueba de 60 minutos. Los datos obtenidos de las curvas de curado del experimento comparativo A, ejemplo 7 y ejemplo 8 y los ejemplos comparativos 9 y 10 inclusive pueden verse en la tabla 8.

También puede verse a partir de la tabla 7 que la resistencia a la tracción envejecida del ejemplo 8 que contiene 40 phr de EPDM 1 respectivamente, muestra un cambio en % significativamente menor con respecto a sus resultados de resistencia a la tracción original tras envejecimiento de 24 horas a 180°C, en comparación con los cambios experimentados por los experimentos comparativos.

Tabla 7

Ejemplos/Experimento comparativo	Exp. comp. A	Ej. 7	Ej. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10
Curado 2xT90 MDR a 200°C					
T.S.* (original) [MPa]	12,2	14,3	13,5	16,1	16,8
Envejecido 24 horas a 180°C					
T.S.* [MPa]	8,5	11,9	12,6	10,6	10,6
Cambio [%]	-32	-16,8	-6,7	-34,2	-36,9

*T.S.= resistencia a la tracción

Tabla 8

Ejemplos/Experimento comparativo	Exp. comp. A	Ej. 7	Ej. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10
MDR 60 minutos a 200°C					
Par de torsión mín. [dNm]	2,58	2,17	2,11	2,13	2,26
Par de torsión máx. [dNm]	12,55	11,66	11,4	14,71	15,09
ΔS [dNm]	9,97	9,49	9,29	12,58	12,83

En la tabla 9 se muestra la vida de fatiga por flexión De Mattia para el experimento comparativo A y los ejemplos 7 y 8 así como los ejemplos comparativos 9 y 10. Los ejemplos 7 y 8, que contienen respectivamente 30 y 40 phr de EPDM 1, que tienen un nivel de ENB bajo del 2,3% en peso, tiene una resistencia a la fatiga por flexión significativamente mayor que los ejemplos comparativos 9 y 10, que contienen 30 y 40 phr de EPDM 3 respectivamente, que tiene un nivel de ENB alto del 11% en peso, pero un peso molecular y una distribución del peso molecular similares.

10 Tabla 9

Fatiga por flexión DeMattia	Exp. comp. A	Ej. 7	Ej. 8	Ej. comp. 9	Ej. comp. 10
<i>Curado 1,5 x t90 @ 200°C</i>					
Grado 1 [kciclos]	200	1000	2000		
Grado 2 [kciclos]		3000	3000	100	
Grado 3 [kciclos]	367			250	
Grado 4 [kciclos]	400				
Grado 5 [kciclos]					
Grado 6 [kciclos]					
Parada [kciclos]	400	4000	4000	300	100
Estado	Grado 4	Grado 2	Grado 2	Grado 7	Grado 7

REIVINDICACIONES

1.- Una composición de caucho que contiene, basándose en partes en peso por 100 partes en peso de caucho (phr):

5 (A) 20 - 50 phr de un copolímero de etileno, al menos una α -olefina C3 a C23 y al menos un monómero de polieno, con lo que la unidad de copolímero derivada del polieno es del 1 al 5% en peso del copolímero (A) y tiene una viscosidad de Mooney ML (1+4) a 100°C de desde 51 o más, en particular desde 55 hasta 90 a 100°C,

(B) 50 - 80 phr de caucho de tipo butilo y

10 (C) un agente de curado a base de resina, que contiene un agente de reticulación de resina de fenol-formaldehído como único agente de curado y un paquete activador compuesto por un óxido de metal y un donador de halógeno, en el que un componente halogenado (B) o agente de reticulación halogenado como parte del componente (C) no está todavía presente.

15 2.- La composición de caucho según la reivindicación 1, en la que dicho (A) es un copolímero que comprende

- de 48 a 70 unidades porcentuales en peso derivadas de etileno,

20 - de 1 a 5 unidades porcentuales en peso derivadas de al menos un dieno no conjugado, preferiblemente al menos un dieno seleccionado del grupo que consiste en 1,4-hexadieno (HD), dicitropentadieno (DCPD), 5-etiliden-2-norborneno (ENB) y 5-vinil-2-norborneno (VNB) y

- el resto es la α -olefina C3 a C23, preferiblemente propileno.

25 3.- La composición de caucho según la reivindicación 1, en el que (B) es un caucho de butilo que comprende unidades de repetición de isobutileno y del 1 al 20% en peso de isopreno.

30 4.- La composición de caucho según la reivindicación 1, en la que dicho agente de curado de resina (C) está compuesto por una combinación de un caucho de policloropreno y una resina de fenol-formaldehído.

5.- La composición de caucho según la reivindicación 1, en la que dicho agente de curado de resina (C) está compuesto por una combinación de un caucho de policloropreno y una resina fenólica bromada.

35 6.- La composición de caucho según la reivindicación 1, en la que contiene al menos un aceite y/o cera.

7.- La composición de caucho según la reivindicación 1, en la que la composición contiene desde 20 hasta 100 phr de una carga.

40 8.- Una cámara de curado de neumáticos expansible de una composición de caucho curado según la reivindicación 1.

45 9.- Método de conformación y curado de un neumático de caucho no curado en un molde usando una cámara de caucho expansible para conformar y curar dicho neumático de caucho no curado, compuesto por las etapas secuenciales de:

(A) insertar un neumático de caucho no curado en una prensa de curado compuesta por un molde rígido que tiene una cámara de curado de neumáticos expansible situada dentro del mismo, teniendo dicho molde rígido al menos una superficie de moldeo,

50 (B) expandir dicha cámara de caucho expansible llenando la parte interna de dicha cámara de caucho de curado de neumáticos expansible con un fluido para provocar que la cámara de caucho expansible se expanda hacia fuera contra una superficie interna de dicho neumático de caucho no curado para forzar dicho neumático no curado contra dicha(s) superficie(s) de moldeo de dicho molde;

55 (C) curar dicho neumático de caucho dentro de dicho molde en condiciones de calor y presión, y

(D) desinflar dicha cámara de curado de neumáticos expansible y retirar dicho neumático de caucho curado de dicho molde;

60 siendo dicha cámara de curado de neumáticos expansible usada en este proceso dicha cámara de curado de neumáticos expansible según la reivindicación 8.