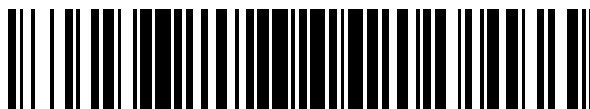


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 660 902**

51 Int. Cl.:

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 51/06 (2006.01)

C08K 3/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.12.2006 E 06256456 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.12.2017 EP 1803771**

54 Título: **Composición de caucho con buenas propiedades de tracción en húmedo y bajo contenido de aceite aromático**

30 Prioridad:

28.12.2005 US 754389 P

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

26.03.2018

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)
10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku
Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**WANG, XIAORONG y
HALL, JAMES E**

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 660 902 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 con buenas propiedades de tracción en húmedo y bajo contenido de aceite aromático

Campo de la invención

- 5 Esta invención se refiere a composiciones de caucho que tienen un bajo contenido de aceite aromático. En particular, esta invención se refiere a composiciones de caucho de dieno, en donde parte del aceite aromático puede sustituirse con un polímero funcionalizado líquido de bajo peso molecular. Las composiciones de caucho se pueden utilizar en una variedad de productos comerciales, tales como cauchos para bandas de rodadura.

Antecedentes de la invención

- 10 Las composiciones de caucho se preparan tradicionalmente con aceite aromático, lo que permite que las composiciones de caucho puedan procesarse con mayor facilidad. De forma adicional, cuando se usa la composición de caucho en un caucho para banda de rodadura, el aceite aromático proporciona al caucho para banda de rodadura una tracción mejorada. Sin embargo, muchos aceites aromáticos se consideran tóxicos para el medio ambiente. Así, algunos países europeos han aprobado normativas para limitar la cantidad de aceites aromáticos utilizados en las composiciones de caucho. Los sustitutos del aceite aromático, tales como los aceites de ésteres sintéticos y los aceites aromáticos
- 15 hidrogenados, no han conseguido proporcionar las propiedades ventajosas transmitidas por los aceites aromáticos.

Los documentos US-6.372.855, EP-1.270.657 y US-2003/0130401 describen polímeros modificados para usar en neumáticos.

- 20 Por lo tanto, lo que se necesita en la técnica es una composición de caucho que contenga bajas cantidades de aceites aromáticos o no contenga ningún aceite aromático que permita, no obstante, que la composición de caucho presente muchas de las propiedades beneficiosas proporcionadas por el aceite aromático. La presente invención responde a esta necesidad.

Breve resumen de la invención

- 25 La presente invención se refiere a una composición de caucho para bandas de rodadura, que contiene: (a) un caucho de dieno, (b) una carga funcionalizada y (c) un polímero funcionalizado, según se define en la reivindicación 1, en donde el polímero funcionalizado interactúa con la carga funcionalizada.

La invención también se refiere a un método de producción de un caucho para banda de rodadura que tiene propiedades de tracción en húmedo mejoradas, según se define en la reivindicación 1.

Breve descripción de las figuras

- 30 La Fig. 1 ilustra un termograma que compara los valores G' y G'' de composiciones de caucho a temperaturas que oscilan de -100°C a 50°C . El gráfico más pequeño que se muestra dentro del gráfico más grande se centra en temperaturas que oscilan de -70°C a -20°C .

La Fig. 2 muestra un gráfico de barrido de frecuencias que compara los valores de G' y G'' de composiciones de caucho a 30°C a frecuencias que oscilan desde $1,0\text{E}^{06}$ a $1,0\text{E}^{+12}$ Hz. El gráfico más pequeño que se muestra dentro del gráfico más grande se centra en frecuencias que oscilan de 1,0 a $1,0\text{E}^{+12}$ Hz.

- 35 La Fig. 3 muestra un gráfico del factor de cambio que compara los valores a_T de composiciones de caucho; es decir, valores que miden los factores de cambio de frecuencia a temperaturas que oscilan de -60°C a 80°C . El gráfico más pequeño que se muestra dentro del gráfico más grande compara los valores b_T de una composición de caucho; es decir, los valores que miden los factores de cambio de densidad a temperaturas que oscilan de -60°C a 80°C .

Descripción detallada de la invención

- 40 Esta invención se refiere a una composición de caucho para banda de rodadura que tiene un bajo contenido de aceite aromático, según se define en la reivindicación 1.

El polímero funcionalizado de bajo peso molecular puede estar representado por cualquier polímero que contenga un grupo funcionalizado en, al menos, un extremo de la cadena.

- 45 Los polímeros adecuados incluyen polietileno, polipropileno, polibutileno, poliisobutileno y poliisopreno. Preferiblemente, el polímero es poliisobutileno o polibutileno, ya que los polímeros de butilo han demostrado buenas propiedades de tracción en húmedo cuando se utilizan, p. ej., en cauchos para bandas de rodadura.

El polímero está en estado líquido a 23°C . El hecho de tener el polímero en estado líquido permite que el polímero imite con mayor facilidad las características físicas del aceite aromático, que está presente, de forma típica, en estado líquido a 23°C .

El polímero se funcionaliza en, al menos, un extremo de la cadena. Además de los extremos de la cadena, el polímero también puede contener grupos funcionales en varios puntos a lo largo de la cadena polimérica principal. Tener múltiples grupos funcionales promueve la reticulación y aumenta la cantidad de interacciones posibles con otros componentes en la composición, tales como la carga.

- 5 Los grupos funcionales consisten en grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo, alcoxi, alcóxicarbonilo, ciano, amino, amido, imido, mercapto, carbamilo, azido, éster, éter, uretano, peróxido, imidazolilo y piridina, así como los derivados de estos grupos. Cuando el polímero contiene múltiples grupos funcionales, el mismo grupo funcional puede estar presente en el polímero, o pueden estar presentes diferentes grupos funcionales. El polímero funcionalizado tiene la capacidad, a través del grupo funcional, de interactuar con otros compuestos que contengan un grupo funcional, tal como sílice.
- 10 La funcionalización del polímero también proporciona al polímero la capacidad de superar muchos de los problemas en los que se incurre al introducir polímeros no funcionalizados en la composición de caucho. Los polímeros no funcionalizados, tales como los polímeros de butilo no funcionalizados, son en general inmiscibles con los cauchos de dieno de la composición de caucho. El intento de mezclar componentes inmiscibles a través de los procedimientos de mezclado mecánico típicos a menudo da como resultado existencias que son inestables,
- 15 presentan una separación de fases, exudan y tienen propiedades de resistencia a la tracción deficientes. Los polímeros funcionalizados que pueden interactuar con, por ejemplo, una carga funcionalizada, no son inmiscibles con los cauchos de dieno y, por lo tanto, no presentan muchos de los inconvenientes anteriormente descritos.

- Un polímero funcionalizado es un polímero al que se ha transmitido funcionalidad mediante el grupo funcional. Por ejemplo, si un polímero se funcionaliza con un grupo anhídrido, el polímero se considerará entonces un
- 20 polímero funcionalizado con anhídrido; asimismo, si un polímero de poliisobutileno se funcionaliza con anhídrido succínico, el polímero resultante se considerará un poliisobutileno funcionalizado con anhídrido.

- Los polímeros funcionalizados se pueden preparar mediante la reacción de unidades monoméricas del polímero deseado con el grupo funcional. Por ejemplo, un poliisobutileno funcionalizado con anhídrido se puede preparar haciendo reaccionar un monómero de isobutileno con un monómero de anhídrido maleico. La cantidad de
- 25 unidades de isobutileno y unidades de anhídrido maleico variará según la funcionalidad deseada del polímero resultante. De forma típica, las unidades de anhídrido maleico oscilarán de 5 a 99 por ciento en moles y las unidades de isobutileno oscilarán de 1 a 95 por ciento en moles. Los comonómeros, en este caso de anhídrido maleico e isobutileno, pueden distribuirse de forma aleatoria o alternante en la cadena. Puede ser preferible tener los comonómeros alternantes a lo largo de la cadena polimérica principal para producir así una mayor
- 30 funcionalidad en el polímero. Esto, a su vez, proporciona una mayor capacidad del polímero funcionalizado para interactuar con la carga, lo cual es una característica preferida del polímero funcionalizado.

De forma alternativa, se puede adquirir un polímero funcionalizado en caso de estar disponible. El anhídrido poliisobutenil-succínico, un polímero funcionalizado preferido, está comercialmente disponible, por ejemplo, en Chevron Chemicals con el nombre comercial OLOA 15500.

- 35 El grupo funcional del polímero se funcionaliza adicionalmente haciendo reaccionar el grupo funcional con un compuesto que tiene la capacidad de impartir una funcionalidad diferente al polímero. Por ejemplo, el poliisobutileno funcionalizado con anhídrido se funcionaliza adicionalmente haciendo reaccionar el polímero con una amina. Como es bien conocido en la técnica, cuando una amina primaria reacciona con un anhídrido, se forma una imida en una reacción de imidización. Véase la patente de EE.UU. No. 6.133.354. Por tanto, la reacción del polímero
- 40 funcionalizado con anhídrido con una amina producirá un polímero funcionalizado con imida. Si el monómero inicial es isobutileno, el polímero funcionalizado con imida será un poliisobutileno funcionalizado con imida, el cual es un polímero funcionalizado preferido. Por supuesto, se puede hacer reaccionar una amina con otros polímeros funcionales, así como otros compuestos, además de las aminas, se pueden hacer reaccionar con el polímero funcional.

- 45 La amina es una amina primaria que contiene un grupo funcionalizado. Cabe señalar que las alquilaminas, aunque no contengan ningún grupo funcional adicional, también son aceptables, siempre que quede algo de funcionalidad en el polímero tras la reacción. La amina tiene la fórmula $H_2N-(CH_2)_x-A$, donde x es un número entero que oscila de 0 a 60, y A es un grupo funcional seleccionado de los grupos hidroxilo, carboxilo, carbonilo, alcoxi, alcóxicarbonilo, ciano, amino, amido, imido, mercapto, carbamilo, azido, éster, éter, uretano, peróxido, imidazolilo y piridina, así como derivados de
- 50 estos grupos. Preferiblemente, x oscila de 1 a 18, y más preferiblemente de 1 a 6. Aunque la cadena de enlace CH_2 representa un grupo alquileo insaturado de cadena lineal que conecta la amina con el grupo funcional, la cadena de enlace también puede estar representar un grupo alquileo sustituido y/o ramificado. El grupo funcional en la amina es, preferiblemente, un grupo amino secundario. Más preferiblemente, la amina es 3-(dimetilamino)propilamina.

- El poliisobutileno funcionalizado con imida llevará tanto la funcionalidad imida como el grupo funcionalizado transmitido por la amina. Si se hace reaccionar 3-(dimetilamino)propilamina con el poliisobutileno funcionalizado con anhídrido, el polímero funcionalizado resultante llevará tanto las funcionalidades imida como amido. Dicho polímero
- 55 funcionalizado es preferido debido a su mayor capacidad para interactuar con la carga en la composición de caucho.

La reacción entre el polímero funcionalizado con anhídrido y una amina para formar el polímero funcionalizado con imida se lleva a cabo, preferiblemente, a una temperatura que oscila desde la temperatura ambiente hasta 300°C en condiciones prácticamente secas. Los reactivos se mezclan, preferiblemente, en su estado sólido, es decir, se mezclan en seco en ausencia de disolventes en un aparato mezclador adecuado que incluye un mezclador interno tal como un mezclador Brabender o en una extrusora de doble tornillo. Preferiblemente el mezclador se purga con un gas no reactivo, tal como nitrógeno N₂, antes de cargar los reactivos. El tiempo de reacción oscila, de forma típica, de 10 minutos a 10 horas, preferiblemente con mezclado enérgico producido durante al menos una hora. La amina se puede añadir en una sola carga o en cargas parciales secuenciales en el reactor que contiene el polímero funcionalizado con anhídrido. Preferiblemente la amina se carga en una relación entre 0,8 y 1,0 moles de amina por unidades obtenidas del anhídrido del polímero funcionalizado con anhídrido. Se cree que se produce una reacción química cuando se observa un aumento de la temperatura sustancial, por ejemplo, un aumento de la temperatura de 23° a 65°C. Una vez producida la reacción, el material puede ser deshidratado al vacío en condiciones de deshidratación, por ejemplo, a temperaturas de 100°C o superiores durante 12 horas o más.

Otros métodos adecuados incluyen mezclar en fundido, que incluye el mezclado y el tratamiento térmico dinámico de los componentes, y otros métodos conocidos en la técnica. Es admisible el uso de un equipo convencional para mezclar los componentes, tales como un rodillo de mezclado de tipo abierto, un mezclador Banbury de tipo cerrado, un mezclador Brabender de tipo cerrado, una extrusora, una amasadora, un mezclador continuo, etc. El mezclador Brabender de tipo cerrado es el preferido, así como también se prefiere el mezclado en un ambiente de gas inactivo, tal como N₂ o Ar.

Se puede usar el polímero funcionalizado para sustituir el aceite aromático que se usa, de forma típica, en las composiciones de caucho. Los aceites aromáticos utilizados habitualmente en las composiciones de caucho incluyen aceites de asfalto, aceite de naftaleno, grasas de petróleo, etc. Sin embargo, estos aceites aromáticos, como se ha descrito anteriormente, se consideran actualmente tóxicos para el medio ambiente. El polímero funcionalizado representa así un sustituto del aceite aromático que no presenta riesgo medioambiental. De forma adicional, el polímero funcionalizado no degrada las propiedades ventajosas de la composición de caucho, tales como la dureza de la composición de caucho, que proporcionaría el aceite aromático.

El polímero funcionalizado puede añadirse como aditivo o como dispersante a una composición de caucho en una cantidad que oscila de 1 a 200 partes en peso del polímero funcionalizado por 100 partes en peso de caucho; preferiblemente en una cantidad que oscila de 1 a 100 partes en peso del polímero funcionalizado por 100 partes en peso del caucho; más preferiblemente de 10 a 50 partes de polímero funcionalizado por 100 partes del caucho; y con máxima preferencia de 15 a 30 partes de polímero funcionalizado por 100 partes del caucho.

El uso de un polímero funcionalizado permite reducir sustancialmente el contenido de aceite aromático en las composiciones de caucho. Aunque el contenido de aceite aromático puede oscilar, de forma típica, de 30 partes o más por 100 partes de caucho, el uso de un polímero funcionalizado permite reducir el contenido de aceite aromático a 15 partes o menos por 100 partes de caucho. Preferiblemente, el contenido de aceite aromático oscila de 0-15 partes por 100 partes de caucho; Más preferiblemente, el contenido de aceite aromático oscila de 0-10 partes por 100 partes de caucho; y con máxima preferencia, el contenido de aceite aromático es de cero partes por 100 partes de caucho. Cuando el contenido de aceite aromático es de cero partes por 100 partes de caucho, la composición de caucho no contiene, efectivamente, ningún aceite aromático.

En general, es más fácil reducir el contenido de aceite aromático por el mismo número de partes que el polímero funcionalizado que se añade. Es decir, si el contenido de aceite aromático se reduce 15 partes, de 30 partes a 15 partes, entonces pueden añadirse 15 partes del polímero funcionalizado para sustituir el aceite aromático. Sin embargo, esta cantidad de contenido de aceite aromático que se elimina no tiene que igualar la cantidad de polímero funcionalizado añadido. Esto es especialmente cierto si, por ejemplo, el objetivo no es reducir el contenido de aceite aromático, sino solo mejorar las propiedades de tracción en húmedo de la composición para neumático resultante. En ese caso, se puede añadir el polímero funcionalizado sin reducir, o solo reduciendo mínimamente, el contenido de aceite aromático.

El uso de polímeros funcionalizados como dispersantes para composiciones de caucho, ya sean solos o como un sustituto parcial o total del aceite aromático, aumenta las propiedades de tracción en húmedo de la composición de caucho sobre las composiciones de caucho comparables que utilizan aceites aromáticos. En particular, las composiciones de caucho que utilizan el polímero funcionalizado como sustitución parcial o total del aceite aromático han presentado (a) un módulo (G') de cizalla dinámica inferior y un módulo (G'') de pérdida superior a temperaturas bajas (véanse las Figuras 1 y 2), y (b) tiempos (τ) de relajación que son menos sensibles a los cambios de temperatura (véase la Figura 3), todo lo cual indica que se han alcanzado mejores tracciones en húmedo y con nieve. Las composiciones de caucho que contienen el polímero funcionalizado como un sustituto total o parcial del aceite aromático, también han demostrado valores Shore A similares, lo que indica una dureza del material comparable.

Por tanto, un aspecto de la invención se dirige a un método de producción de un neumático que tiene propiedades de tracción en húmedo mejoradas. El método comprende (a) preparar una composición de caucho que contiene un caucho de dieno, una o más cargas y un polímero de poliisobutileno funcionalizado de bajo peso molecular; y (b) vulcanizar la composición de caucho para producir un neumático que tiene propiedades de tracción en húmedo mejoradas.

Los cauchos de dieno pueden mezclarse o extenderse de forma compatible con el polímero funcionalizado. Como se conoce en la técnica, un caucho de dieno es el producto de la polimerización de un monómero de dieno, opcionalmente polimerizado con un monómero aromático. Los monómeros de dienos adecuados incluyen dienos conjugados que tienen de 4 a 12 átomos de carbono. Los dienos conjugados preferidos incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y mirceno. Con máxima preferencia, el monómero de dieno es un butadieno. Los monómeros aromáticos adecuados incluyen monómeros aromáticos monovinílicos que contienen de 8 a 18 átomos de carbono, tales como estireno, α -metilestireno, p-metilestireno, y vinilnaftaleno. Preferiblemente, el monómero adicional es estireno. Cuando el monómero de dieno es butadieno y el monómero aromático es estireno, el caucho de dieno es un polímero de butadieno-estireno. El polímero de butadieno-estireno es un polímero gomoso que se utiliza comúnmente en la industria para varios componentes que utilizan caucho. Los polímeros de butadieno-estireno y otros polímeros gomosos representan los cauchos de dieno preferidos. Al preparar un caucho de dieno, como los que contienen monómeros de dienos conjugados y monómeros aromáticos vinílicos, los monómeros de dienos conjugados y los monómeros aromáticos vinílicos se usan normalmente con una relación de 95:5 a 50:50, y preferiblemente, 95:5 a 65:35.

El caucho de dieno puede prepararse según los métodos o procesos convencionales o comunes muy conocidos por los expertos en la técnica. En general, se puede utilizar un proceso de emulsión, un proceso de polimerización aniónica o un proceso con radicales libres, en donde el monómero de dieno sea soluble en un disolvente. El caucho también puede prepararse utilizando una polimerización aniónica con diversos catalizadores utilizados habitualmente, tales como compuestos de organolitio.

La carga puede ser cualquier carga conocida en la técnica que tenga la capacidad de interactuar con el grupo funcional del polímero funcionalizado. Preferiblemente, esta interacción se produce a través de la interacción del grupo funcional de la carga con el grupo funcional del polímero funcionalizado. Por tanto, se prefieren las cargas que contienen grupos funcionalizados, es decir, cargas funcionalizadas. Las cargas ilustrativas incluyen sílice, alúmina, cargas minerales tales como arcillas, incluidas arcillas duras, arcillas blandas y arcillas químicamente modificadas, cenizas de volcán, mica, talco (silicato de magnesio), CaCO_3 , TiO_2 , carbón molido, caucho molido y/o recuperado, y mezclas de los mismos. La sílice y la alúmina son ejemplos de cargas funcionalizadas que tienen una gran capacidad de interactuar con los polímeros funcionalizados y, por tanto, representan las cargas más preferidas.

Por otro lado, las cargas como el negro de carbón, aunque son útiles como cargas y pueden incluirse en composiciones de caucho que contengan polímeros funcionalizados, no contienen grupos funcionales ni otras características que permitan que la carga interactúe con el polímero funcionalizado. Sin cierto tipo de interacción entre la carga y el polímero, se cree que el polímero, que es en general inmiscible con cauchos de dieno, presentará separación de fases, exudado y dará como resultado una composición inestable. Cuando las composiciones se utilizan en cauchos para banda de rodadura, estas producirán cauchos para banda de rodadura que tendrán propiedades de resistencia mecánica relativamente pobres.

Por tanto, un aspecto de esta invención se refiere a una composición de caucho para bandas de rodadura, que contiene: (a) un caucho de dieno, (b) una carga funcionalizada y (c) un polímero de butilo funcionalizado líquido de bajo peso molecular, en donde el polímero funcionalizado interactúa con la carga funcionalizada.

Frecuentemente es deseable incluir otros ingredientes de preparación, muy conocidos en la técnica del caucho, a las composiciones de caucho. De forma típica, los ingredientes de preparación son aditivos, tales como antioxidantes, estabilizantes, agentes de curado, azufre, aceleradores y retardadores. Ejemplos específicos de antioxidantes y estabilizantes útiles incluyen 2-(2'-hidroxi-5'-metilfenil)benzotriazol, dibutilditiocarbamato de níquel, dibutilditiocarbamato de cinc, tris(nonilfenil)fosfito, 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y similares. Estos ingredientes de preparación adecuados se incorporan en cantidades adecuadas en función del uso previsto del producto, preferiblemente en el intervalo de 1 a 350 partes de aditivos o ingredientes de preparación por 100 partes del caucho. Se pueden usar equipos y procedimientos de mezclado de caucho convencionales cuando se añaden los ingredientes de preparación.

Las composiciones de caucho pueden prepararse por cualquier medio bien conocido en la técnica para combinar dichos ingredientes, tales como el mezclado en solución, la molienda, el mezclado discontinuo interno o la extrusión en continuo del polímero funcionalizado, caucho de dieno, carga y resto de ingredientes. Un método rápido y cómodo de preparación comprende calentar una mezcla de los componentes a una temperatura de 50°C a 290°C. Las composiciones mezcladas pueden mezclarse en cualquier mezclador convencional, tal como un mezclador Banbury o molino de rodillos o extrusora, y normalmente se lleva a cabo a una temperatura en el intervalo de 70°C a 300°C, preferiblemente manteniendo la composición por encima de su punto de fusión durante unos pocos minutos hasta varias horas, preferiblemente de 5 a 40 minutos.

Las composiciones de caucho pueden usarse en todos los sectores industriales, en particular, en la fabricación de piezas de automóviles, neumáticos, cauchos para bandas de rodadura para neumáticos, electrodomésticos, maquinaria industrial, instrumentos de precisión, maquinaria de transporte, construcciones, ingeniería, instrumentos médicos y formulaciones de caucho para neumáticos. La composición de caucho también se puede usar para formar otros componentes de neumático, tales como capas de refuerzo de la banda de rodadura, flancos negros, recubrimientos de goma de refuerzo del cuerpo, rellenos de talón y similares. Cuando se prepara como un neumático o componente de neumático, la composición de caucho puede vulcanizarse según las técnicas de vulcanización conocidas para producir neumáticos y componentes de neumáticos.

La práctica de la invención se ilustra con mayor detalle mediante los siguientes ejemplos, que no deben considerarse limitadores del alcance de la invención, como se define en las reivindicaciones.

Ejemplos

Ejemplo 1: Preparación de poliisobutileno imida

- 5 211 g de anhídrido poliisobutenil-succínico (Mw: 1900; Mn: 1000; 95 meq de COOH/100 g; adquirido en Chevron Chemicals con el nombre comercial OLOA 15500) y 10,24 g de 3-(dimetilamino)propilamina (adquirido de Aldrich) se cargaron en un frasco seco de 1,5 L. Los dos materiales se mezclaron enérgicamente durante una hora. La temperatura de la mezcla aumentó de 23°C a 65°C, indicando que se ha producido una reacción química. Una vez completada la reacción, se dejó enfriar la composición a temperatura ambiente durante 4 horas. Entonces se colocó la composición en un horno de vacío a 110°C durante 20 horas para deshidratar la composición. Se observó el producto final como un líquido viscoso parduzco. El ensayo mediante análisis del espectro infrarrojo confirmó que el producto final era polibutileno imida.

Ejemplo 2 (Ejemplo comparativo)

- 15 Los siguientes componentes se mezclaron en un mezclador Brabender de 300 g a una velocidad de agitación de 60 rpm, con una temperatura inicial de 110°C. Las cantidades indicadas están basadas en 100 partes de caucho.

Componente	Cantidad
Caucho de estireno-butadieno ¹	100
Carga de sílice precipitada ²	70,0
Aceite aromático ³	30,0
Cera de parafina ⁴	1,50
Ácido esteárico ⁵	2,00
Santoflex 13 (antioxidante) ⁶	0,95
Si 69 (Agente de acoplamiento de silano) ⁷	8,00
1. 23,5% estireno, solución polimerizada, viscosidad de Mooney a 100°C = 55, 11% contenido de vinilo; disponible en Firestone Synthetic (Akron, OH) 2. Adquirido en PPG (Pittsburgh, PA, EE. UU.) como sílice amorfa hidratada 3. Adquirido en Mobil (Fairfax, VA, EE. UU.) con el nombre comercial Mobilsol 90 4. Adquirido en Aston Wax Corp. (Tilusville, PA, EE. UU.) 5. Adquirido en Sherex Chemical (Dublín, OH, EE. UU.) 6. Nombre químico: N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-P-fenilen-diamina; adquirido en Monsanto (St. Louis, MO) con el nombre comercial 6PPD 7. Nombre químico: tetrasulfuro de bis-(3-trietoxi-silil propilo); adquirido en Degussa (Parsippany, NJ)	

Etapas de mezcla maestra: En el tiempo cero, el caucho de estireno-butadieno se cargó en el mezclador y se calentó a una temperatura inicial de 110°C. Los componentes restantes se añadieron en t=0,5 min. La mezcla se vertió en t=5 min, cuando la temperatura del concentrado se aproximó a unos 160°C.

- 20 Etapa de remolienda: El concentrado de la mezcla maestra se remolió esencialmente a las mismas condiciones que la mezcla maestra. La etapa de remolienda se usó para mejorar la mezcla entre el polímero y las cargas.

Los siguientes componentes se añadieron a los componentes mezclados en las etapas de la mezcla maestra y de remolienda. Los componentes se mezclaron en el mezclador Brabender de 300 g a una velocidad de agitación de 60 rpm, con una temperatura inicial de 75°C. Las cantidades están basadas en 100 partes de caucho.

Componente	Cantidad
Azufre ¹	1,70
N-(ciclohexiltio)ftalimida (retardador) ²	0,25
Óxido de cinc ³	2,50

Componente	Cantidad
Ciclohexil-benzotiazol sulfonamida (acelerador) ⁴	1,50
Difenillguanidina ⁵	0,50
1. Adquirido en International Sulphur (Mt. Pleasant, TX, EE. UU.)	
2. Adquirido en Monsanto (St. Louis, MO, EE. UU.) con el nombre comercial Santogard PVI	
3. Adquirido en Zinc Corp. America (Monaca, PA, EE. UU.)	
4. Adquirido en Monsanto (St. Louis, MO, EE. UU.)	
5. Adquirido en Monsanto (St. Louis, MO, EE. UU.)	

Etapas de mezcla final: En el tiempo cero, el concentrado de mezcla maestra se añadió a la mezcladora, donde se mantuvo la temperatura a 75°C. Entonces se cargaron los componentes en t=0,5 min. La mezcla final se vertió en t=1,3 minutos cuando la temperatura del concentrado alcanzaba aproximadamente 90°C.

Ejemplo 3: Sustitución parcial del aceite aromático

- 5 La composición de caucho del Ejemplo 2 se preparó usando los mismos componentes y el mismo procedimiento, salvo que se sustituyeron solo 15 partes de aceite aromático con 15 partes de poliisobutileno imida preparado en el Ejemplo 1.

Ejemplo 4: Sustitución total de aceite aromático

La composición de caucho del Ejemplo 2 se preparó usando los mismos componentes y el mismo procedimiento, salvo que se sustituyeron las 30 partes de aceite aromático con 30 partes de poliisobutileno imida preparado en el Ejemplo 1.

- 10 La Tabla 1 resume los resultados de los experimentos de los Ejemplos 2-4:

Tabla 1: Ejemplos de análisis 2-4

Componentes	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
Caucho de estireno-butadieno (20% St)	100	100	100
Sílice precipitada	70	70	70
Aceite aromático	30	15	0
Poliisobutileno imida	0	15	30
Azufre	1,7	1,7	1,7
Ensayos			
Viscosidad de Mooney a 130°C	57,7	56,1	55,3
Índice de dispersión de negro de carbón	98,5	98,9	97,1
Shore A a 22°C (3 s)	57,5	63,1	64,0
a 100°C (3 s)	52,2	57,3	58,1
Tracción circunferencial a 23°C			
Tb (MPa)	17,29	15,45	15,07
Eb (%)	610,2	544,1	523,4
M300	6,36	6,31	6,82
M50	0,98	1,01	1,16
Resistencia al desgarramiento (kN/m)	20,9	21,1	19,0
Propagación del desgarramiento circunferencial (%) 170°C	398	402	373
Tg del compuesto (tan δ)	-39,2	-39,7	-43,1
Medidor británico portátil de deslizamiento en hormigón húmedo	63	69	67
tan δ a 50°C	0,13322	0,11833	0,11204

Componentes	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4
'G (Pa x 10 ⁻⁷)	0,73503	0,94729	1,1215
tan δ a 25°C	0,14496	0,13462	0,12756
G'	1,0132	1,2505	1,4848
tan δ a 0°C	0,16267	0,15658	0,14592
G'	1,5498	1,7961	2,0627
tan δ a -25°C	0,31591	0,29149	0,25805
G'	3,3665	3,4588	3,5867
tan δ a -50°C	0,17478	0,21805	0,34667
G'	101,030	92,304	66,306

Como puede verse en la Tabla 1, Ejemplos 3 y 4, ambas ejecuciones según la invención presentan propiedades mejoradas de cizallamiento y tracción en húmedo en comparación con el Ejemplo comparativo 2. En particular, los Ejemplos 3 y 4 tienen valores mejores para el medidor británico portátil de deslizamiento en hormigón húmedo y tienen valores inferiores de G' a -25°C, lo que significa que los neumáticos producidos con las composiciones de caucho de los Ejemplos 3 y 4 tienen mejor tracción sobre superficies húmedas, con hielo y nieve. De forma adicional, los Ejemplos 3 y 4 tienen valores mejores para las propiedades reológicas (tan δ y G') a 50°C, lo que significa que el caucho tendrá mejores propiedades de manipulación (G' elevado a 50°C) y menor resistencia a la rodadura (tan δ bajo a 50°C). Los Ejemplos 3 y 4 muestran los valores mejorados de tracción en húmedo y cizalla, que también producen datos comparables en parámetros tales como la dureza del material, evaluado por el ensayo Shore A. En este ensayo, realizado tanto a 22°C como a 100°C, los valores de los Ejemplos 3 y 4 fueron comparables con los del Ejemplo 2, lo que demuestra que las composiciones de caucho de los Ejemplos 3 y 4 tienen propiedades de dureza aceptables.

Ejemplo 5 (Ejemplo comparativo)

La composición de caucho del Ejemplo 2 se preparó usando los mismos componentes y el mismo procedimiento, salvo que se sustituyeron 30 partes de aceite aromático con 30 partes de polímero de isobutileno líquido convencional, un poliisobutileno de bajo peso molecular sin funcionalizar (adquirido en Elements Specialties in Belleville, NJ, EE. UU., con el nombre comercial Kalene 800). A diferencia del polímero funcionalizado de bajo peso molecular utilizado en el Ejemplo 4, el polímero sin funcionalizar de bajo peso molecular no produjo una composición de caucho estable, con el polímero sin funcionalizar exudando en la superficie. De forma adicional, la composición era inaceptablemente pegajosa.

Ejemplo 6 (Ejemplo comparativo)

La composición de caucho del Ejemplo 2 se preparó usando los mismos componentes y el mismo procedimiento, salvo que se sustituyeron 30 partes de aceite aromático con 30 partes de polímero de butileno líquido convencional, un poliisobutileno de bajo peso molecular sin funcionalizar (adquirido en Amoco en Chicago, IL, EE. UU., con el nombre comercial Indopol H-300). A diferencia del polímero funcionalizado de bajo peso molecular utilizado en el Ejemplo 4, el polímero sin funcionalizar de bajo peso molecular no produjo una composición de caucho estable. El polímero sin funcionalizar exudó en la superficie y la composición no pudo curarse satisfactoriamente.

Ejemplo 7 (Ejemplo comparativo)

La composición de caucho del Ejemplo 4 se preparó usando los mismos componentes y el mismo procedimiento, salvo que se sustituyeron 70 partes de sílice con 50 partes de negro de carbón, una carga sin funcionalizar (adquirida en Columbia Chemical Company in Marietta, GA, EE. UU., con el nombre comercial N343). Debido a que el grupo funcionalizado del polímero no pudo interactuar con la carga, la composición resultante no era estable, con el polímero exudando en la superficie después de aproximadamente un mes de almacenamiento.

La descripción anterior de realizaciones se proporciona para permitir que cualquier experto en la técnica haga o use realizaciones de la presente invención. Se pueden realizar diversas modificaciones a estas realizaciones y los principios genéricos presentados en la presente memoria también se pueden aplicar a otras realizaciones.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho para banda de rodadura, que comprende:
 - a. un caucho de dieno;
 - b. una carga funcionalizada que es sílice; y
- 5 c. un polímero funcionalizado que tiene un bajo peso molecular y el polímero está en un estado líquido a 23° C;

en donde dicho polímero funcionalizado interactúa con la carga funcionalizada y es un producto de reacción de un polímero funcionalizado con anhídrido y una amina que tiene la fórmula $H_2N-(CH_2)_x-A$, en donde x es un número entero que oscila de 0-60 y A es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, carboxilo, carbonilo, alcoxi, alcóxicarbonilo, ciano, amino, amido, imido, mercapto, carbamoilo, azido, éster, éter, uretano, peróxido, imidazolilo, piridina, y derivados de los mismos.
- 10 2. Una composición de caucho para banda de rodadura según la reivindicación 1, en donde el grupo funcional A de la amina es un grupo amino secundario y x oscila de 1 a 6.
3. Una composición de caucho para banda de rodadura según la reivindicación 2, en donde la amina que tiene la fórmula $H_2N--(CH_2)_x-A$ es 3-(dimetilamino)propilamina.
- 15 4. Una composición de caucho para banda de rodadura según la reivindicación 1, en donde el polímero funcionalizado es un poliisobutileno funcionalizado.
5. Una composición de caucho para banda de rodadura según la reivindicación 1, en donde la composición de caucho para la banda de rodadura además comprende no más de 15 phr de aceite aromático.
- 20 6. Una composición de caucho para banda de rodadura según la reivindicación 5, en donde la composición de caucho para banda de rodadura no comprende aceite aromático.
7. Una composición de caucho para banda de rodadura según la reivindicación 4, en donde el grupo funcional A es un grupo amino secundario y x oscila de 1-6.
8. Una composición de caucho para banda de rodadura según la reivindicación 7, en donde la que tiene la fórmula $H_2N--(CH_2)_x-A$ es 3-(dimetilamino)propilamina.
- 25 9. Un método para producir un neumático que tiene propiedades de tracción en húmedo mejoradas, que comprende:
 - a. preparar una composición de caucho para banda de rodadura que comprende
 - i. caucho de dieno;
 - ii. una carga que es sílice;
 - iii. un polímero funcionalizado que tiene un peso molecular bajo y el polímero está en un estado líquido a 23°C ; y
- 30 b. vulcanizar la composición de caucho para banda de rodadura para producir un neumático que tiene propiedades de tracción en húmedo mejoradas;

en donde dicho polímero funcionalizado es un producto de reacción de un polímero funcionalizado con anhídrido y una amina que tiene la fórmula $H_2N--(CH_2)_x-A$, en donde
- 35 x es un número entero que oscila de 0 a 60 y A es un grupo funcional seleccionado del grupo que consiste en hidroxilo, carboxilo, carbonilo, alcoxi, alcóxicarbonilo, ciano, amino, amido, imido, mercapto, carbamoilo, azido, éster, éter, uretano, peróxido, imidazolilo, piridina, y derivados de los mismos.
10. Un método según la reivindicación 9, en donde el grupo funcional A de la amina es un grupo amino secundario y x oscila de 1 a 6.
- 40 11. Un método según la reivindicación 10, en donde la amina que tiene la fórmula $H_2N--(CH_2)_x-A$ es 3-(dimetilamino)propilamina.
12. Un método según la reivindicación 9, en donde el polímero funcionalizado es un poliisobutileno funcionalizado.
13. Un método según la reivindicación 9, en donde la composición de caucho para banda de rodadura además comprende no más de 15 phr de aceite aromático.
- 45 14. Un método según la reivindicación 13, en donde la composición de caucho para banda de rodadura no comprende aceite aromático.

15. Un método según la reivindicación 12, en donde el grupo funcional A es un grupo amino secundario y x oscila de 1 a 6.

16. Un método según la reivindicación 15, en donde la amina que tiene la fórmula $\text{H}_2\text{N}-(\text{CH}_2)_x\text{A}$ es 3-(dimetilamino)propilamina.

Termograma

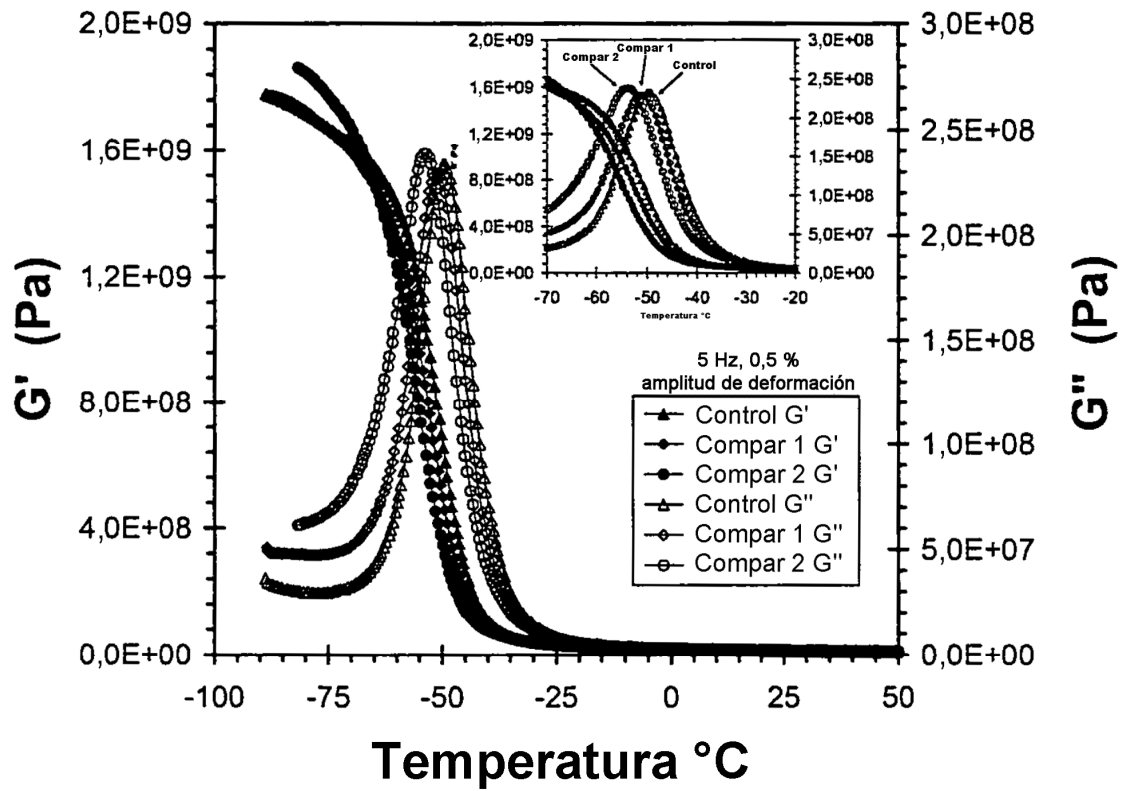


Figura 1

Barrido de frecuencias

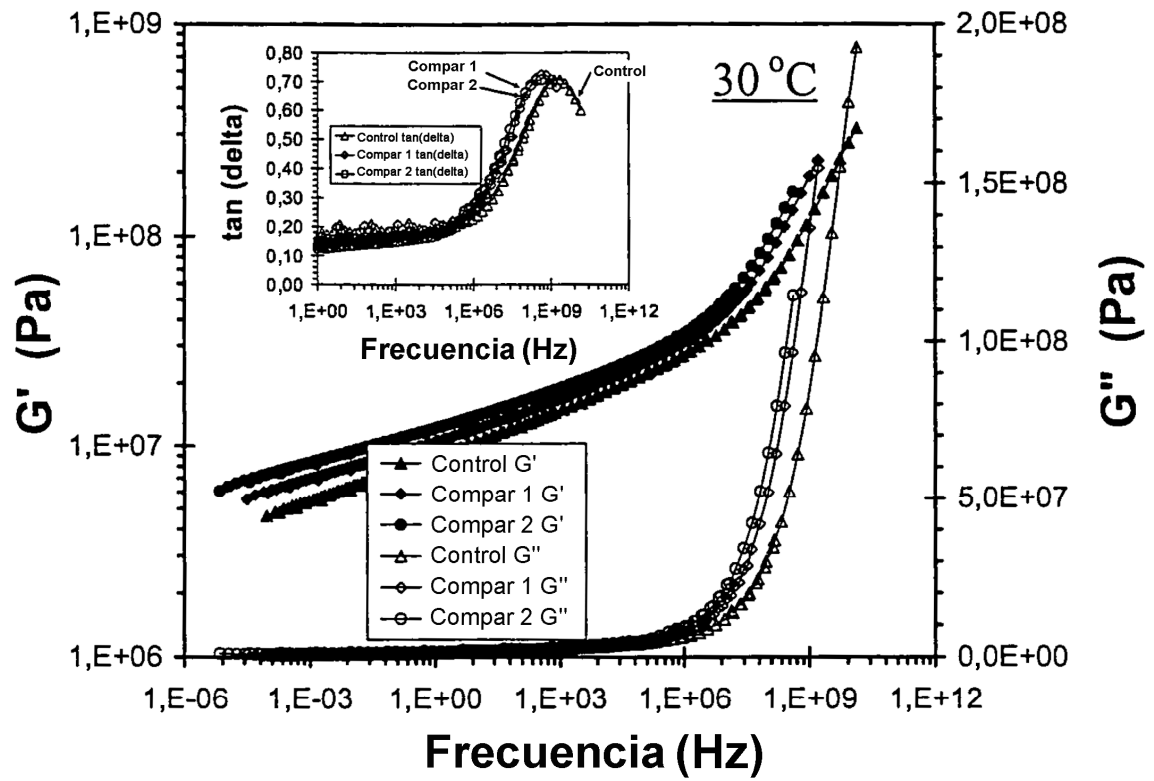


Figura 2

Factor de cambio

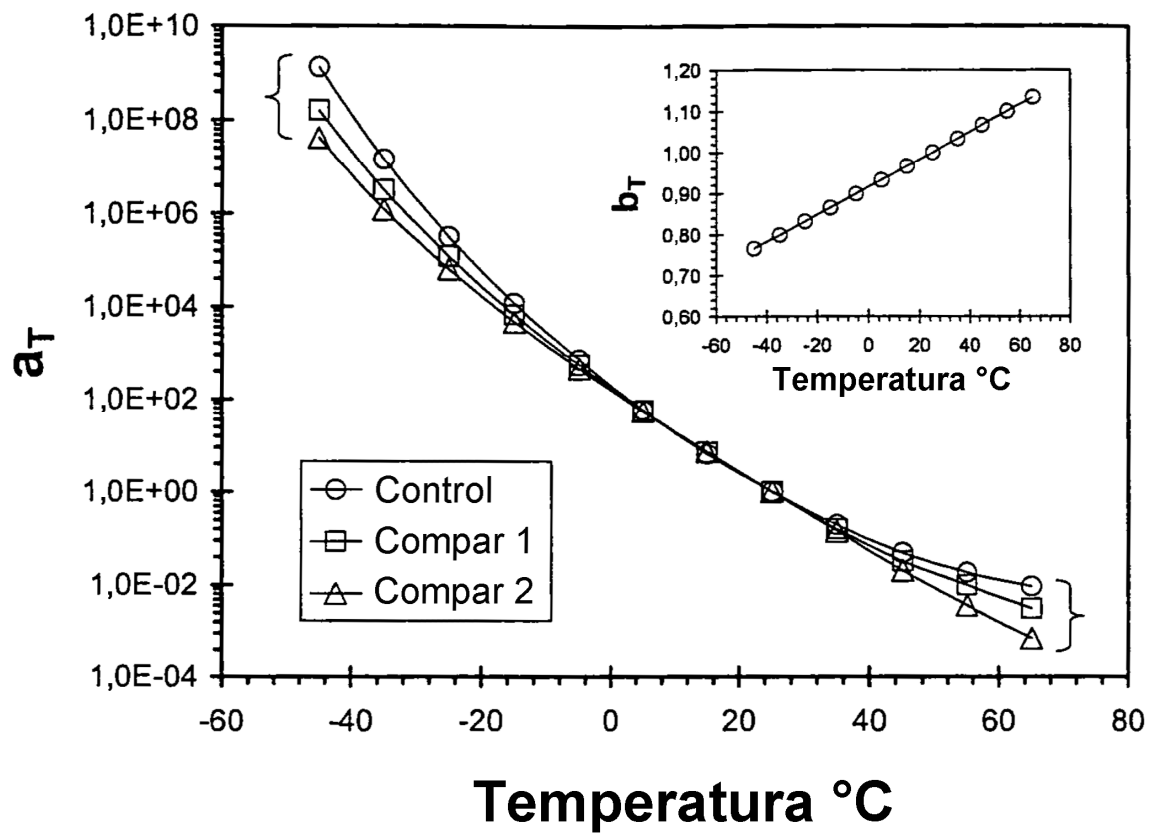


Figura 3