



①9



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

①1 Número de publicación: **2 278 700**

⑤1 Int. Cl.:
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 25/08 (2006.01)
C08L 23/02 (2006.01)

⑫

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

⑧6 Número de solicitud europea: **01309702 .7**
⑧6 Fecha de presentación : **16.11.2001**
⑧7 Número de publicación de la solicitud: **1207185**
⑧7 Fecha de publicación de la solicitud: **22.05.2002**

⑤4 Título: **Mezcla no vulcanizada de caucho.**

③0 Prioridad: **17.11.2000 JP 2000-351357**

④5 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.08.2007

④5 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.08.2007

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

⑦2 Inventor/es: **Nakagawa, Ryuji y**
Yokoyama, Hideaki

⑦4 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

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

Mezcla no vulcanizada de caucho.

5 La presente invención se refiere a una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que puede ser aplicada a varios productos tales como cubiertas, cauchos de aislamiento antivibratorio y correas, y más en particular, a una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que presenta una excelente propiedad de agarre y una excelente resistencia a la rotura y es ventajosamente aplicada a las bandas de rodadura de las cubiertas neumáticas.

10 Conforme va atrayendo la atención en los últimos años un más alto grado de seguridad en la conducción de automóviles, se requiere para las cubiertas de los automóviles una mejorada propiedad de agarre en condiciones climatológicas tanto de buen tiempo como de mal tiempo. En particular, el mejoramiento de la propiedad de agarre es importante para hacer que disminuya la distancia de frenado de un automóvil. Para satisfacer este requisito, es deseable que sea mejorada hasta alcanzar un nivel aún más alto la capacidad de una mezcla no vulcanizada de caucho y otros
15 varios ingredientes usada para la banda de rodadura de una cubierta para agarrarse a la superficie de la carretera.

Se han hecho varios desarrollos para obtener una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que presente una excelente propiedad de agarre. Como ejemplo típico de un desarrollo de este tipo, ha sido aportada una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que tiene un alto nivel de carga, contiene grandes
20 cantidades de aceite y carga y presenta una excelente propiedad de agarre en condiciones climatológicas de buen tiempo (propiedad de agarre sobre piso seco). Una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que tiene un alto nivel de carga y contiene grandes cantidades de aceite y carga tiene un gran valor de la $\tan \delta$ en la zona de frecuencias y temperaturas que está relacionada con la propiedad de agarre, con lo cual la energía cinética puede ser convertida con eficacia en energía térmica, y se logra una excelente propiedad de agarre. En otras palabras, para
25 mejorar la propiedad de agarre de una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes sobre piso seco es importante que sea incrementada la propiedad de pérdida por histéresis, que puede ser representada por la $\tan \delta$, en la gama de temperaturas que va desde la temperatura ambiente hasta una temperatura de aproximadamente 100°C. Cuando se usa una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes con alto nivel de carga y de este tipo, sin embargo, surge el inconveniente de que podrían no formarse suficientes enmarañamientos entre las moléculas de
30 polímero puesto que se usa un aceite que tiene un bajo peso molecular, y podría disminuir la resistencia a la rotura a pesar de que puede contarse con una excelente propiedad de pérdida.

Para impedir una disminución de la resistencia a la rotura, resulta eficaz usar como ablandador un polímero de bajo peso molecular que tenga un peso molecular más alto que el de un aceite. En el uso de un polímero de bajo peso
35 molecular de este tipo surgen sin embargo algunos problemas.

Cuando se usa un polímero diénico de bajo peso molecular como el que se ha intentado usar hasta la fecha, es decir un copolímero de estireno-butadieno líquido (SBR líquido) o un polibutadieno líquido (BR líquido), tiene lugar una reacción de reticulación en el polímero durante la vulcanización de la mezcla no vulcanizada de caucho y otros
40 varios ingredientes, puesto que el polímero diénico tiene enlaces dobles en la molécula. Por consiguiente, el producto de caucho obtenido no siempre presenta un módulo satisfactorio. Además, el peso molecular está limitado a fin de obtener una suficiente propiedad de pérdida.

Para superar los problemas que han sido expuestos anteriormente, se ha intentado el uso de un polímero saturado de bajo peso molecular. El polibuteno líquido es un ejemplo típico del polímero líquido saturado de bajo peso mole-
45 cular que se usa para las mezclas no vulcanizadas de caucho y otros varios ingredientes. Cuando se usa un polímero saturado, surge el inconveniente de que tiene lugar eflorescencia sobre la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes debido a la insuficiente compatibilidad con el polímero diénico que se incorpora a la mezcla como componente de caucho.

50 En calidad de otro método para mejorar la propiedad de agarre, es sabido que puede usarse para la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes para la banda de rodadura de una cubierta un componente de caucho que tenga una alta temperatura de transición vítrea. Cuando se usa un caucho que tiene una alta temperatura de transición vítrea, sin embargo, tendría que estar limitada la gama de temperaturas en el uso de la cubierta, puesto
55 que el caucho tiende a devenir rígido dentro de la gama de bajas temperaturas. Por consiguiente, es difícil usar un caucho que tenga una alta temperatura de transición vítrea para una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes.

Desde el punto de vista de la seguridad, se requiere que sean adicionalmente mejoradas la resistencia a la rotura y
60 la propiedad de agarre del caucho de la banda de rodadura.

Se llama asimismo la atención acerca de las descripciones de los documentos EP-A-0889091, US-A-2618624 y US-A-2213423.

65 En las susodichas circunstancias, la presente invención persigue el objetivo de aportar una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que presente simultáneamente una excelente propiedad de agarre, una excelente resistencia a la rotura y una excelente resistencia a la abrasión, usando una nueva formulación.

ES 2 278 700 T3

Como resultado de los intensivos estudios que han sido llevados a cabo por los presentes inventores para alcanzar el susodicho objetivo prestando particularmente atención al mejoramiento de la compatibilidad entre un polímero saturado y un caucho diénico, se descubrió que pueden lograrse simultáneamente una excelente resistencia a la rotura, una excelente resistencia a la abrasión y una excelente propiedad de agarre sobre piso seco usando un copolímero de una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático que como tal copolímero no ha sido usado hasta la fecha en las formulaciones de una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes, en combinación con un específico polímero diénico usado convencionalmente como componente de caucho. Sobre la base de tales conocimientos se ha logrado llevar a cabo la presente invención.

La presente invención aporta una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que es obtenida mezclando 100 partes en peso de componente de caucho que comprende un 50% o más de un caucho de copolímero de estireno-butadieno y de 3 a 250 partes en peso de un copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático, siendo de un 3 a un 80% en peso el contenido del compuesto de vinilo aromático en dicho copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático.

En la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de la presente invención, el copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático (al que se llama de aquí en adelante el copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático) es usado en una cantidad de 3 partes en peso o más y 250 partes en peso o menos por cada 100 partes en peso del componente de caucho. Es preferible que el copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático sea usado en una cantidad que esté situada dentro de la gama de cantidades que va desde 3 hasta 150 partes en peso, y más preferiblemente en una cantidad situada dentro de la gama de cantidades que va desde 5 hasta 100 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho. Cuando se ponga el énfasis en la resistencia a la abrasión o en la propiedad de agarre, la cantidad del copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático puede ser ajustada dentro de la susodicha gama de cantidades de acuerdo con el énfasis. Cuando se ponga el énfasis en la resistencia a la abrasión, es preferible que la cantidad sea relativamente pequeña, es decir que sea de aproximadamente de 5 a 20 partes en peso. Cuando se ponga el énfasis en la propiedad de agarre, es preferible que la cantidad sea de aproximadamente 30 a 100 partes en peso.

En calidad del componente de caucho que se usa en la presente invención, se usa caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR), y pueden usarse caucho natural y varios cauchos sintéticos diénicos junto con el SBR. Los ejemplos del caucho sintético diénico incluyen polímeros basados en butadieno, tales como polibutadieno (BR), copolímero de butadieno y otro monómero diénico, y copolímero de butadieno y un monómero de compuesto de vinilo aromático, polímeros basados en isopreno, tales como poliisopreno (IR), copolímero de isopreno y otro monómero diénico, y copolímero de isopreno y un monómero de compuesto de vinilo aromático, caucho butilo (IIR), copolímeros basados en etileno-propileno y mezclas de estos cauchos. De entre estos cauchos son preferibles los polímeros basados en butadieno y los polímeros basados en isopreno.

Las microestructuras del SBR no están específicamente limitadas y pueden ser elegidas en dependencia de las deseadas propiedades del mismo, pero es preferible que el SBR contenga de un 5 a un 60% en peso, y más preferiblemente de un 15 a un 45% en peso de estireno combinado.

El componente de caucho comprende un 50% o más de SBR, y lo más preferible es que el componente de caucho esté enteramente compuesto de SBR.

Los ejemplos de monómeros diénicos incluyen 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 2-fenil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno. Los componentes monoméricos pueden ser usados en solitario o bien en forma de una mezcla de dos o más. De entre los susodichos componentes monómeros, es preferible el 1,3-butadieno.

Los ejemplos de monómeros hidrocarbúricos aromáticos vinílicos incluyen estireno, α -metilestireno, 1-vinilnftaleno, 3-viniltolueno, etilvinilbenceno, divinilbenceno, 4-ciclohexilestireno y 2,4,6-trimetilestireno. De entre estos componentes monoméricos, es preferible el estireno.

En calidad del caucho sintético diénico, pueden usarse cauchos sintetizados según cualquiera de los procedimientos de polimerización en emulsión por radicales, polimerización por coordinación y polimerización en solución iónica. El caucho sintético diénico puede tener una estructura ramificada formada por un modificador polifuncional tal como tetracloruro de estaño y tetracloruro de silicio.

La viscosidad Mooney (ML_{1+4} , a 100°C) del componente de caucho que se usa en la presente invención está preferiblemente situada dentro de la gama de valores de 10 a 250, y más preferiblemente dentro de la gama de valores de 30 a 200. Al disminuir la viscosidad Mooney, disminuye la resistencia a la rotura de la mezcla de caucho y otros varios ingredientes ya vulcanizada, mientras que cuando la viscosidad Mooney es de más de 250, disminuye la elaborabilidad del caucho no vulcanizado, y deviene difícil la mezcla.

Los ejemplos de la monoolefina que se usa para el copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático que se usa en la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de la presente invención incluyen el etileno, el propileno, el 1-buteno, el 2-buteno, el isobuteno, el 1-hexeno, el 1-octeno, el 1-hepteno y el 1-deceno. De entre estas

ES 2 278 700 T3

olefinas, el etileno es preferible desde el punto de la vista de la disponibilidad y de la alta reactividad en copolimerización con el compuesto de vinilo aromático. Los susodichos monómeros pueden ser usados en solitario o bien en forma de una mezcla dos o más.

Los ejemplos del compuesto de vinilo aromático incluyen el estireno, el α -metilestireno, el 1-vinilnaftaleno, el 3-viniltolueno, el etilvinilbenceno, el divinilbenceno, el 4-ciclohexilestireno y el 2,4,6-trimetilestireno. De entre estos compuestos, es preferible el estireno desde el punto de vista de la disponibilidad y de la alta reactividad en copolimerización con las olefinas.

En calidad del copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático, son preferibles copolímeros de estireno y una α -olefina, y son más preferibles copolímeros de estireno y etileno.

El susodicho copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático que se usa en la presente invención puede ser sintetizado según un procedimiento convencional. Los ejemplos del procedimiento convencional incluyen los procedimientos que se describen en Claudio Pelleccia, *Macromolecules*, (2000) 33, 2807-2814, Guangxue Xu, *Macromolecules*, (1997) 30, 685-693, Leone Oliva, *Macromolecules*, (1997) 30, 5616-5619, Vincenzo Venditto, *Macromolecules*, (1998) 31, 4027-4029, Leone Oliva, *Macromolecules*, (1999) 32, 2675-2678, Longo, P., *Makromol. Chem.*, (1990) 191, 2387, Stevens, J. C., *Solicitud de Patente Europea* 416815 (1991), *Chem. Abstr.*, (1994) 121, 58212 y EP 0416815.

Es preferible que el peso molecular del copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático que se usa en la presente invención sea de aproximadamente 2.500 a 700.000 según medición efectuada mediante cromatografía de infiltración sobre gel, expresado como el peso molecular del correspondiente poliestireno. Al disminuir el peso molecular, disminuye el efecto de mejorar la propiedad de agarre, la resistencia a la rotura y la resistencia a la abrasión, mientras que al aumentar el peso molecular, resulta más difícil la operación de producir productos de caucho tales como cubiertas.

El contenido de compuesto de vinilo aromático en el copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático es de un 3 a un 80%, y preferiblemente de un 10 a un 60% en peso. Al disminuir el contenido, disminuye el efecto de mejorar la propiedad de agarre y la resistencia a la rotura, mientras que al devenir grande el contenido, resulta difícil obtener una suficiente afinidad (compatibilidad) para con el componente de caucho.

Es preferible que la diferencia entre los contenidos (los valores en porcentaje en peso) del compuesto de vinilo aromático combinado en el copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático y en la totalidad del componente de caucho sea de más de 10 y más preferiblemente sea de no menos de 15. Al devenir mayor esta diferencia, deviene mejor la compatibilidad entre el copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático y el componente de caucho, y deviene mejor la propiedad de agarre, la resistencia a la rotura y la resistencia a la abrasión.

Más específicamente, cuando se usa un copolímero de etileno-estireno que contiene un 20% en peso de estireno, la anterior descripción significa que el contenido de estireno combinado en la totalidad del componente de caucho que se usa en la combinación con el copolímero es preferiblemente de un 10% en peso o menos. Por ejemplo, cuando el componente de caucho se compone de la misma cantidad en peso de SBR y de BR, la cantidad de estireno combinado en el SBR es preferiblemente de un 20% en peso o menos.

Es preferible que la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de la presente invención comprenda una carga. Puede usarse cualquier carga siempre que la carga pueda ser usada para una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes ordinaria. Es preferible que la carga sea una carga de refuerzo que comprenda al menos uno de los miembros del grupo que consta de negro de carbón, sílice y alúminas.

El negro de carbón no está particularmente limitado. Los ejemplos del negro de carbón incluyen las variedades SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF y SAF. Es preferible un negro de carbón que tenga una adsorción de yodo (IA) de 60 mg/g o más, o una absorción de ftalato de dibutilo (DBP) de 80 ml/100 g o más. Usando un negro de carbón puede acrecentarse el efecto de mejorar la propiedad de agarre y la resistencia a la rotura. Son más preferibles las variedades HAF, ISAF y SAF, que pueden proporcionar una excelente resistencia a la abrasión.

La sílice no está particularmente limitada. Los ejemplos de la sílice incluyen la sílice húmeda (sílice hídrica), la sílice seca (anhídrido de ácido silícico), el silicato cálcico y el silicato de aluminio. De entre estas sílices, es preferible la sílice húmeda, que presenta excelentes efectos en el mejoramiento de la resistencia a la rotura, y simultáneos mejoramientos de la propiedad de agarre sobre piso mojado y de la baja resistencia a la rodadura.

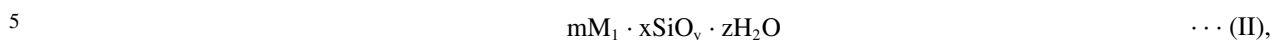
Como alúmina se usan preferiblemente las que pueden ser representadas por la siguiente fórmula general (I):



en la que n es un número de 0 a 3.

ES 2 278 700 T3

En calidad de las otras cargas inorgánicas, se usan preferiblemente los materiales que están representados por la siguiente fórmula general (II):



10 en la que M_1 es al menos un metal seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de aluminio, magnesio, titanio y calcio, o al menos un compuesto seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un óxido o un hidróxido de estos metales y un hidrato de estos óxidos o hidróxidos, m, x, y y z son un entero de 1 a 5, de 0 a 10, de 2 a 5 y de 0 a 10, respectivamente, y adicionalmente las cargas inorgánicas pueden contener un metal tal como potasio, sodio, hierro y magnesio, o un elemento tal como flúor.

15 Los típicos ejemplos de las cargas inorgánicas incluyen la sílice, un hidrato de alúmina ($Al_2O_3 \cdot H_2O$), gibbsita, un hidróxido de aluminio [$Al(OH)_3$] tal como bayerita, un hidróxido de magnesio [$Mg(OH)_3$], un óxido de magnesio (MgO), talco, ($3MgO \cdot 4SiO_2 \cdot H_2O$), attapulgita ($5MgO \cdot 8SiO_2 \cdot 9H_2O$), blanco de titanio (TiO_2), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [$Ca(OH)_3$], óxido de aluminio y magnesio ($MgO \cdot Al_2O_3$), arcilla ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2$), caolín ($Al_2O_3 \cdot 2SiO_2 \cdot 2H_2O$), pirofilita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), bentonita ($Al_2O_3 \cdot 4SiO_2 \cdot 2H_2O$), silicato de aluminio ($Al_2SiO_5 \cdot Al_4 \cdot 3SiO_4 \cdot 5H_2O$, etc.), silicato magnésico (Mg_2SiO_4 , $MgSiO_3$, etc.), silicato cálcico (Ca_2SiO_4 , etc.), silicato de calcio y aluminio ($Al_2O_3 \cdot CaO \cdot 2SiO_2$, etc.), silicato de calcio y magnesio ($CaMgSiO_4$), hidrógeno para corregir la carga eléctrica tal como varias ceolitas, feldespato, mica y cargas similares. Como carga inorgánica que se ajuste a la fórmula general (II), es preferible que M sea aluminio.

25 Esta carga inorgánica es preferiblemente una carga que tiene un diámetro de partícula de $10 \mu m$ o menos, y más preferiblemente de $3 \mu m$ o menos. Es posible mantener según lo deseado las propiedades de resistencia de una mezcla de caucho y otros varios ingredientes vulcanizada contra la rotura y el desgaste.

30 En esta invención, estas cargas inorgánicas pueden ser usadas en solitario, o bien en forma de combinación de dos o más.

La carga de refuerzo es usada preferiblemente en una cantidad de 10 a 250 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho. Desde el punto de vista de la propiedad de refuerzo y del efecto de mejorar varias propiedades mediante el refuerzo, es preferible que la carga de refuerzo sea usada en una cantidad de 20 a 35 150 partes en peso. Al disminuir la cantidad, disminuye el efecto de mejorar la resistencia a la rotura, mientras que al aumentar la cantidad, empeora la elaborabilidad de la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes.

40 En la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de la presente invención, cuando se usa como carga una carga inorgánica, puede usarse un agente de acoplamiento de silano en la preparación de la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes para mejorar adicionalmente la propiedad de refuerzo. Los ejemplos preferibles del agente de acoplamiento de silano incluyen el bis(3-trietoxisililpropil)polisulfuro y el bis(2-trietoxisilil)polisulfuro.

45 Con vistas a acrecentar la propiedad de refuerzo, es preferible que el agente de acoplamiento de silano sea usado en una cantidad de un 1 a un 20% en peso, y más preferiblemente de un 5 a un 15% en peso de la carga inorgánica usada en la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes, a pesar de que la cantidad varía en dependencia del tipo de agente de acoplamiento de silano y de la cantidad de carga inorgánica.

50 La mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de la presente invención puede además comprender un agente vulcanizante, un acelerador de la vulcanización, un aceite de elaboración y un copolímero diénico líquido de bajo peso molecular.

55 Los ejemplos del agente vulcanizante incluyen el azufre y compuestos que ceden azufre. Es preferible que la cantidad como azufre de agente vulcanizante usada en la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes sea de 0,1 a 10 partes en peso y más preferiblemente de 1 a 5 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho. Al devenir menor la cantidad, disminuyen la resistencia a la rotura, la resistencia a la abrasión y la propiedad de generación de una pequeña cantidad de calor, mientras que al devenir mayor la cantidad, disminuye la elasticidad del caucho. Por consiguiente, son preferibles cantidades que estén situadas dentro de la susodicha gama de valores.

60 El acelerador de la vulcanización no está particularmente limitado. Los ejemplos preferibles del acelerador de la vulcanización incluyen aceleradores de la vulcanización tipo tiazol tales como 2-mercaptobenzotiazol (M), disulfuro de dibenzotiacilo (DM) y N-ciclohexil-2-benzotiacil-sulfenamida (CZ), y aceleradores de la vulcanización tipo guanidina tales como difenilguanidina (DPG). La cantidad de acelerador de la vulcanización se decide principalmente de acuerdo con la requerida velocidad de vulcanización de la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes. En general, es preferible que la cantidad sea de 0,1 a 7 partes en peso, y más preferiblemente de 1 a 5 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho. En general, la mezcla no vulcani-

ES 2 278 700 T3

zada de caucho y otros varios ingredientes que contiene sílice requiere el acelerador de la vulcanización en mayor cantidad.

Los ejemplos del aceite de elaboración incluyen aceites parafínicos, aceites nafténicos y aceites aromáticos. Cuando la aplicación requiere un mejoramiento de la resistencia a la tracción o la resistencia a la abrasión, son preferibles los aceites aromáticos. Cuando la aplicación requiere un mejoramiento de la propiedad de pérdida por histéresis o de propiedades a bajas temperaturas, son preferibles los aceites nafténicos y los aceites parafínicos. Es preferible que la cantidad de aceite de elaboración sea de no más de 100 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho. Al devenir mayor la cantidad, disminuyen la resistencia a la tracción y la propiedad de generación de una pequeña cantidad de calor del caucho vulcanizado.

En calidad del polímero diénico líquido de bajo peso molecular, pueden usarse preferiblemente polibutadieno líquido (BR líquido) y copolímeros de estireno-butadieno líquidos (SBR líquido).

En la presente invención pueden también usarse convenientemente aditivos de los que son usados convencionalmente en la industria del caucho, tales como un agente antienviejecimiento, óxido de cinc, ácido esteárico, un antioxidante y un antiozonante.

La mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de la presente invención puede ser obtenida mezclando los componentes usando una máquina mezcladora de tipo abierto tal como una mezcladora de rodillos, o una máquina mezcladora de tipo cerrado tal como una mezcladora Banbury. Tras la formación del artículo, la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes es vulcanizada y usada en forma de varios productos de caucho. Los ejemplos de la aplicación incluyen un componente de una cubierta tal como una banda de rodadura de una cubierta, una base de una banda de rodadura, una carcasa, un flanco y una parte que constituye un talón, y productos industriales de caucho tales como un caucho de aislamiento antivibratorio, una defensa de muelle, una correa y una manguera. En particular, la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes puede ser usada ventajosamente como banda de rodadura de una cubierta.

Para resumir las ventajas de la presente invención, puede obtenerse una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que presente simultáneamente una excelente propiedad de agarre y una excelente resistencia a la rotura mezclando una cantidad específica de un copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático con un componente de caucho específico. La mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes puede ser aplicada a cubiertas y productos industriales tales como un caucho de aislamiento antivibratorio, y puede ser en particular aplicada con eficacia al caucho de la banda de rodadura de una cubierta neumática de altas prestaciones.

Se describe a continuación más específicamente la presente invención haciendo referencia a ejemplos. La presente invención no queda sin embargo limitada a los ejemplos.

Las propiedades fueron evaluadas según los métodos que se indican a continuación.

(A) *Propiedades de un polímero*

(1) *Peso molecular medio en peso*

El peso molecular medio en peso fue medido usando cromatografía de infiltración sobre gel [el aparato: HLC-8020, fabricado por la TOSO Co., Ltd.; la columna: GMH-XL, fabricada por la TOSO Co., Ltd., dos columnas en serie] usando un índice refractivo diferencial (RI). El resultado fue expresado como el valor del correspondiente poliestireno usando poliestireno monodispersado como referencia.

(2) *Cantidad de enlaces vinílicos (enlaces 1,2)*

La cantidad de enlaces vinílicos en la parte de butadieno de un polímero fue obtenida según el método de Morero a partir del resultado de la medición efectuada usando espectroscopia de infrarrojos.

(3) *Cantidad de estireno combinado*

La cantidad de estireno combinado fue calculada a partir de la relación de áreas obtenidas mediante integración de un espectro de $^1\text{H-NMR}$.

(4) *Compatibilidad de los polímeros*

Un copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático en solitario fue mezclado con un componente de caucho, y la compatibilidad de estos componentes fue evaluada mediante observación usando un microscopio electrónico. El resultado fue clasificado según los cuatro grados siguientes: excelente, buena, suficiente y mala.

ES 2 278 700 T3

(B) Evaluación de un caucho vulcanizado

(5) Carga de rotura por tracción (resistencia a la rotura)

La carga de rotura por tracción fue medida según el método de la Norma Industrial Japonesa K6251-1993. El resultado fue expresado como índice sobre la base del resultado del Ejemplo Comparativo 1, 3 o 5, que fue establecido como un índice de 100. Cuanto mayor es el índice, tanto mejor es el resultado.

(6) Resistencia al derrape sobre piso mojado y resistencia al derrape sobre piso seco

Fue simulada la superficie de una carretera mojada o una carretera seca usando una máquina de ensayos de derrape, y fue así evaluada la resistencia al derrape sobre piso mojado o la resistencia al derrape sobre piso seco. El resultado fue expresado como índice sobre la base del resultado del Ejemplo Comparativo 1, 3 o 5, que fue establecido como un índice de 100. Cuanto mayor es el índice, tanto mejor es el resultado.

(7) Resistencia a la abrasión

La cantidad de abrasión fue medida usando un abrasímetro Lambourn a temperatura ambiente y con un porcentaje de resbalamiento de un 60%. El resultado fue expresado como índice sobre la base del inverso del resultado del Ejemplo Comparativo 1, 3 o 5, que fue establecido como un índice de 100. Cuanto mayor es el índice, tanto mejor es el resultado.

Ejemplos de Síntesis 1 a 5

Síntesis de copolímeros de olefina-compuesto de vinilo aromático

La síntesis fue llevada a cabo según el procedimiento que se describe como números de prueba 2 a 6 en la Tabla 1 en *Macromolecules*, (1997) 30, 685-693. Se pusieron en el interior de un reactor de 100 ml purgado con nitrógeno 30 ml de tolueno como disolvente, 10 ml de un catalizador de dos componentes que se componía de ciclopentadienil-trifenoxititanio y metilaluminoxano (aluminio/titanio = 589 (la relación de cantidades por mol)) y 10 ml de estireno. La mezcla resultante fue calentada a 60°C mientras era agitada. Fue introducido en la mezcla en agitación etileno en una cantidad tal que la presión parcial de etileno era de 1,15 kg/cm². Tras haber sido llevada a cabo la polimerización por espacio de 60 minutos, se puso fin a la reacción añadiendo metanol. Usando el copolímero obtenido (A-1), fueron medidos la cantidad de estireno combinado y el peso molecular medio en peso (Mw) según los métodos que han sido descritos anteriormente. Los resultados están indicados en la Tabla 1.

Los copolímeros A-2 a A-5 fueron obtenidos según los mismos procedimientos como los que fueron llevados a cabo para sintetizar el copolímero A-1, exceptuando el hecho de que se modificó la relación de la cantidad de estireno a la cantidad de etileno usadas en dicho procedimiento. Usando los copolímeros obtenidos, fueron medidos según los métodos que se han descrito anteriormente la cantidad de estireno combinado y el peso molecular medio en peso (Mw). Los resultados están indicados en la Tabla 1.

TABLA 1

Ejemplo de Síntesis	1	2	3	4	5
Copolímero de estireno-etileno	A-1	A-2	A-3	A-4	A-5
Cantidad de estireno combinado (%) en peso)	82	75	61	53	46
Peso molecular medio en peso (x 10 ³)	89	68	42	28	31

Ejemplos de Síntesis 6 a 10

Síntesis de copolímeros de olefina-compuesto de vinilo aromático

Los copolímeros A-6 a A-8 fueron obtenidos según los mismos procedimientos como los que fueron llevados a cabo para sintetizar el copolímero A-5, exceptuando el hecho de que se modificó la cantidad de estireno usada en dicho procedimiento. Los copolímeros A-9 y A-10 fueron obtenidos según los mismos procedimientos como los que fueron ejecutados para sintetizar el copolímero A-5, exceptuando el hecho de que fue modificada la relación de la cantidad

ES 2 278 700 T3

de estireno a la cantidad de etileno usada en dicho procedimiento y fue reducida la temperatura de polimerización. Usando los copolímeros obtenidos, fueron medidos según los métodos que han sido descritos anteriormente la cantidad de estireno combinado y el peso molecular medio en peso (Mw). Los resultados están indicados en la Tabla 2.

TABLA 2

Ejemplo de Síntesis	6	7	8	9	10
Copolímero de estireno-etileno	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10
Cantidad de estireno combinado (%) en peso)	33	26	15	45	56
Peso molecular medio en peso ($\times 10^3$)	29	28	24	150	183

Ejemplos de Síntesis 11 a 13

Síntesis de SBR

Fueron inyectados al interior de una botella de vidrio de 800 ml resistente a la presión y que había sido secada y purgada con nitrógeno 300 g de ciclohexano, 32,5 g de 1,3-butadieno, 17,5 g de estireno y 0,16 mmoles de 2,2-bis(tetrahidrofuril)propano. Tras haber añadido 0,45 mmoles de n-butillitio a la mezcla anteriormente indicada, la polimerización fue llevada a cabo a 50°C por espacio de 2 horas. El sistema de polimerización no contenía precipitados y era homogéneo y transparente a lo largo de todo el periodo de polimerización. Se puso fin a la reacción con metanol para así obtener el polímero B1. La conversión de polimerización fue de aproximadamente un 100%. Los polímeros B2 y B3 fueron obtenidos según los mismos procedimientos como los que fueron utilizados para sintetizar el polímero B1, exceptuando el hecho de que fueron modificadas la cantidad de n-butillitio, la proporción de aportación de estireno a butadieno y la cantidad de 2,2-bis(tetrahidrofuril)propano. Usando los copolímeros B-1, B-2 y B-3 obtenidos, fueron medidos según los métodos que han sido descritos anteriormente la cantidad de estireno combinado, la cantidad de enlaces vinílicos y el peso molecular medio en peso (Mw). Los resultados están indicados en la Tabla 3.

TABLA 3

Ejemplo de Síntesis	11	12	13
Copolímero de estireno-butadieno	B-1	B-2	B-3
Cantidad de estireno combinado (%) en peso)	30	35	40
Cantidad de estireno combinado (%) en peso)	45	40	40
Peso molecular medio en peso ($\times 10^3$)	850	930	910

Ejemplos 1 a 17 y Ejemplos Comparativos 1 a 5

En los Ejemplos 1 a 10 y en los Ejemplos Comparativos 1 y 2 se usó como SBR (copolímero B) el copolímero B-1 obtenido en el Ejemplo de Síntesis 11. En los Ejemplos 11 a 13 y en los Ejemplos Comparativos 3 y 4 fue usado como SBR (copolímero B) el copolímero B-2 obtenido en el Ejemplo de Síntesis 12. En los Ejemplos 14 a 17 y en el Ejemplo Comparativo 5 fue usado como SBR (copolímero B) el copolímero B-3 obtenido en el Ejemplo de Síntesis 13. Las mezclas no vulcanizadas de caucho y otros varios ingredientes fueron preparadas de la manera que se indica a continuación.

ES 2 278 700 T3

Como se indica en la Tabla 4, fueron preparadas mezclas madre añadiendo a 100 partes en peso de SBR obtenido en el Ejemplo de Síntesis (copolímero B) un copolímero de olefina-compuesto de vinilo aromático (copolímero A) del tipo que se indica en la Tabla 4 en una cantidad que también se indica en la Tabla 4 o un aceite aromático, 27 partes en peso de negro de carbón [fabricado por la TOKAI CARBON Co., Ltd., marca de fábrica: SEAST KH (N339)], 27 partes en peso de sílice [fabricada por NIPPON SILICA INDUSTRIAL Co., Ltd.; marca de fábrica: NIPSIL AQ], 2,5 partes en peso de un agente de acoplamiento de silano [fabricado por la DEGUSSA AG; marca de fábrica: Si69; bis(3-trietoxisililpropil) tetrasulfuro], 2 partes en peso de ácido esteárico y 1 parte en peso de antioxidante [N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilenodiamina]. Las mezclas no vulcanizadas de caucho y otros varios ingredientes fueron preparadas añadiendo a las respectivas mezclas madre preparadas como se ha indicado anteriormente 3 partes en peso de óxido de cinc, 0,8 partes en peso de acelerador de la vulcanización (difenilguanidina), 1 parte en peso de acelerador de la vulcanización (disulfuro de dibenzotiacilo), 1 parte en peso de acelerador de la vulcanización (N-t-butil-2-benzotiacylsulfenamida) y 1,5 partes en peso de azufre.

Las mezclas no vulcanizadas de caucho y otros varios ingredientes preparadas fueron vulcanizadas a 160°C por espacio de 15 minutos. Usando los cauchos vulcanizados obtenidos, fueron medidas según los métodos que han sido descritos anteriormente la resistencia a la rotura, la resistencia al derrape sobre piso mojado, la propiedad de agarre sobre piso seco (resistencia al derrape sobre piso seco) y la resistencia a la abrasión. Los resultados están indicados en la Tabla 4.

TABLA 4-1

Ejemplo	1	2	3	4
Ejemplo Comparativo	1	2		
Copolímero B obtenido	B-1	B-1	B-1	B-1
en Ejemplo de Síntesis (partes en peso)	100	100	100	100
Copolímero A obtenido	-	A-1	A-2	A-3
en Ejemplo de Síntesis (partes en peso)	-	40	40	40
Aceite aromático (partes en peso)	40	-	-	-
Compatibilidad de los Copolímeros A y B	-	Mala	Suficiente	Buena
Resistencia a la rotura (índice)	100	110	121	125
Resistencia al derrape sobre piso mojado (índice)	100	105	110	116
Propiedad de agarre sobre piso seco (índice)	100	95	102	113
Resistencia a la abrasión (índice)	100	98	100	105

ES 2 278 700 T3

TABLA 4-2

Ejemplo Comparativo	5	6	7	8	9	10
Copolímero B	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1	B-1
obtenido en Ejemplo de	100	100	100	100	100	100
Síntesis (partes en peso)						
Copolímero A	A-6	A-7	A-8	A-9	A-10	A-5
obtenido en Ejemplo de	40	40	40	40	40	20
Síntesis (partes en peso)						
Aceite aromático (partes en peso)	-	-	-	-	-	20
Compatibilidad de los Copolímeros A y B	Buena	Suficiente	Suficiente	Buena	buena	excelente
Resistencia a la rotura (índice)	121	111	105	135	137	116
Resistencia al derrape sobre piso mojado (índice)	110	107	106	115	117	108
Propiedad de agarre sobre piso seco (índice)	107	105	103	120	118	110
Resistencia a la abrasión (índice)	115	110	107	113	115	107

ES 2 278 700 T3

TABLA 4-3

Ejemplo	11	12	13
Ejemplo Comparativo	3	4	
Copolímero B	B-2	B-2	B-2
obtenido en Ejemplo de	100	100	100
Síntesis (partes en peso)			
Copolímero A	-	A-1	A-4
obtenido en Ejemplo de	-	40	40
Síntesis (partes en peso)			
Aceite aromático (partes en	40	-	-
peso)			
Compatibilidad de los	-	Pobre	Excelente
Copolímeros A y B			Suficiente
Resistencia a la rotura (índice)	100	108	128
Resistencia al derrape sobre	100	103	117
piso mojado (índice)			102
Propiedad de agarre sobre piso	100	94	125
seco (índice)			102
Resistencia a la abrasión	100	97	113
(índice)			101
			116

ES 2 278 700 T3

TABLA 4-3

Ejemplo	14	15	16	17
Ejemplo Comparativo 5				
Copolímero B	B-3	B-3	B-3	B-3
obtenido en Ejemplo de Síntesis (partes en peso)	100	100	100	100
Copolímero A	-	A-2	A-4	A-7
obtenido en Ejemplo de Síntesis (partes en peso)	-	40	40	40
Aceite aromático (partes en peso)	40	-	-	-
Compatibilidad de los Copolímeros A y B	-	Suficiente	Excelente	Suficiente
buena				
Resistencia a la rotura (índice)	100	123	131	104
Resistencia al derrape sobre piso mojado (índice)	100	106	115	105
Propiedad de agarre sobre piso seco (índice)	100	103	121	103
Resistencia a la abrasión (índice)	100	101	110	102
113				

En los resultados que se han indicado anteriormente, el Ejemplo Comparativo 1 fue usado como control para el Ejemplo Comparativo 2 y los Ejemplos 1 a 10, el Ejemplo Comparativo 3 fue usado como control para el Ejemplo Comparativo 4 y los Ejemplos 11 a 13, y el Ejemplo Comparativo 5 fue usado como control para los Ejemplos 14 a 17. Queda demostrado por los resultados que los cauchos vulcanizados de los Ejemplos presentan unas mejoradas propiedades físicas en comparación con las de los cauchos vulcanizados de los Ejemplos Comparativos con respecto a todos los miembros del grupo que consta de la resistencia a la rotura, la resistencia al derrape sobre piso mojado, la resistencia al derrape sobre piso seco y la resistencia a la abrasión.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que es obtenida mezclando 100 partes en peso de componente de caucho que comprende un 50% o más de un caucho de copolímero de estireno-butadieno y de 3 a 250 partes en peso de un copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático, siendo de un 3 a un 80% en peso el contenido de compuesto de vinilo aromático en dicho copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático.

2. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes como la reivindicada en la reivindicación 1, en la que el peso molecular del copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático es de aproximadamente 2.500 a 700.000.

3. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes como la reivindicada en la reivindicación 1 ó 2, en la que la diferencia del contenido de compuesto de vinilo aromático combinado en dicho copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático y en la totalidad del componente de caucho es de al menos un 10% en peso.

4. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes como la reivindicada en la reivindicación 3, en la que la diferencia del contenido de compuesto de vinilo aromático combinado en dicho copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático y en la totalidad del componente de caucho es de al menos un 15% en peso.

5. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático es un copolímero de estireno- α -olefina.

6. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático es un copolímero de estireno-etileno.

7. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que de 30 a 100 partes en peso de dicho copolímero de solamente una monoolefina y un compuesto de vinilo aromático son mezcladas con 100 partes en peso de componente de caucho que comprende un 50% o más de un copolímero de estireno-butadieno.

8. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes como la reivindicada en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, que comprende adicionalmente una carga.

9. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes como la reivindicada en la reivindicación 8, que comprende adicionalmente al menos una carga seleccionada de entre los miembros del grupo que consta de negro de carbón, sílice y alúminas.

10. Cubierta neumática que es obtenida usando la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que ha sido definida en cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9 para la banda de rodadura de la misma.