

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 983 036**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 7/02 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.01.2021** **PCT/JP2021/002941**
87 Fecha y número de publicación internacional: **05.08.2021** **WO21153643**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.01.2021** **E 21704032 (8)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.03.2024** **EP 4096935**

54 Título: **Una composición de caucho**

30 Prioridad:

28.01.2020 WO PCT/JP2020/002898

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.10.2024

73 Titular/es:

**COMPAGNIE GENERALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN (100.0%)
23 place des Carmes Déchaux
63000 Clermont-Ferrand, FR**

72 Inventor/es:

NAKASHIMA, YASUFUMI

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 983 036 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

Una composición de caucho

5 **Campo técnico**

El campo de la invención es el de una composición de caucho destinada en particular a artículos de caucho, más particularmente a llantas y aún más particularmente a los costados de llantas.

10 **Antecedentes**

Los artículos de caucho, como las llantas, se pueden romper por deformación continua, contacto con irregularidades o ambos.

15 **Lista de citas**

Literatura de patentes

PTL 1: KR20090132059

20

PTL 2: JP2013-166914

25

La literatura de patentes 1 divulga una composición de caucho para reforzar un costado de una llanta antipinchazo que presenta una propiedad de tracción elevada utilizando 100 partes en peso de materia prima de caucho que consiste en 60 % en peso de caucho natural y 40 % en peso de caucho de vis vinilo como composición de caucho y resina, 50 partes en peso de negro de humo, 10 partes en peso de sílice, 1,5 partes en peso de un agente de acoplamiento de silano y 5 o 10 partes en peso de una resina de nanorrefuerzo como fibras cortas.

30

La literatura de patentes 2 divulga una composición de caucho para reforzar un costado de una llanta neumática que presenta una buena elongación de ruptura utilizando 100 partes en peso de materia prima de caucho que consiste en 60 % en peso de caucho natural y 40 % en peso de polibutadieno, 20 partes en peso de negro de humo, 5 partes en peso de sílice, sin ningún agente de acoplamiento de silano y 3 partes en peso de fibras vegetales microfibriladas.

35

El documento EP3095816 A1 divulga una composición para un costado de una llanta neumática que presenta buenas propiedades de tracción y comprende caucho natural, caucho de estireno-butadieno, sílice, negro de humo, un agente de acoplamiento de silano y fibras de celulosa modificadas.

40

Un objetivo constante de los fabricantes de artículos de caucho es mejorar el rendimiento de desgarró por tracción, es decir, la resistencia al fallo debido a la flexión dinámica y la abrasión de las composiciones para los artículos de caucho.

45

Durante su investigación, el inventor ha descubierto que una composición de caucho específica destinada en particular a un artículo de caucho, más particularmente a un costado de llanta, una banda de rodadura de llanta, una suela de zapato, una cinta transportadora, una oruga, aún más particularmente un costado de llanta, permite un rendimiento de desgarró por tracción inesperadamente mejorado.

50

En la presente invención, a menos que se indique expresamente lo contrario, todos los porcentajes (%) indicados son porcentajes en peso (% en peso).

Por la expresión "matriz elastomérica" se entiende todos los elastómeros presentes en dicha composición de caucho en una composición dada.

55

La abreviatura "phr" significa partes en peso por cien partes en peso de matriz elastomérica en la composición de caucho considerada.

En la presente descripción, a menos que se indique expresamente lo contrario, cada T_{gDSC} (temperatura de transición vítrea) se mide de manera conocida mediante DSC (Calorimetría Diferencial de Barrido) según ASTM D3418-08.

60

Cualquier intervalo de valores indicado por la expresión "entre a y b" representa el rango de valores de más de "a" y menos de "b" (es decir, excluidos los límites de a y b), mientras que cualquier intervalo de valores indicado por la expresión "de a a b" significa el rango de valores que va de "a" a "b" (es decir, incluyendo los límites estrictos a y b).

65

En la presente solicitud, por la expresión "basada en" debe entenderse una composición que comprende la(s) mezcla(s), el producto de reacción de los diversos constituyentes utilizados o ambos, pudiendo o estando destinados a reaccionar conjuntamente algunos de los constituyentes, al menos en parte, durante las diversas fases de fabricación de la composición, en particular durante la vulcanización (curado).

Resumen de la invención**Solución del problema**

5 Un primer aspecto de la invención es una composición de caucho basada al menos en una matriz elastomérica, un negro de humo, una sílice, un agente de acoplamiento de silano y fibras cortas, en donde la matriz elastomérica comprende al menos un elastómero diénico seleccionado a partir del grupo que consiste en un poliisopreno, un polibutadieno, un copolímero de butadieno, un copolímero de isopreno y combinaciones de los mismos, en donde la cantidad en phr de sílice es más elevada que la de negro de humo, en donde la cantidad de agente de acoplamiento de silano es mayor que 0,0 % y menor que 5,0 %, es decir, entre 0,0 % y 5,0 % en peso por 100 % en peso de sílice, y en donde la cantidad de fibras cortas es mayor que 0,0 phr y menor que 5,0 phr, es decir, entre 0,0 y 5,0 phr, y en donde la longitud promedio en número de las fibras cortas es menor que 10 mm.

Efectos ventajosos de la invención

15 La composición de caucho específica permite un rendimiento de desgarro por tracción inesperadamente mejorado.

Breve descripción de los dibujos

20 [fig.1] La Fig. 1 muestra un diagrama de la prueba de desgarro por tracción.

Descripción de realizaciones

25 Cada uno del (de los) aspecto(s), de la(s) realización (realizaciones), la(s) instancia(s) y la(s) variante(s) incluyendo cada uno de los rango(s) preferente(s), materia(s) o ambos se pueden aplicar a cualquiera del (de los) otro(s) aspecto(s), de la(s) otra(s) realización (realizaciones), la(s) otra(s) instancias y la(s) otra(s) variante(s) de la invención a menos que se indique expresamente lo contrario.

30 La composición de caucho según la invención se basa en una matriz elastomérica.

De manera conocida, se entiende por elastómero (o "caucho" en un sentido amplio, considerándose sinónimos los dos términos) de tipo "diénico" un elastómero (es decir, uno o más) derivado al menos en parte (es decir, un homopolímero o un copolímero) de monómeros diénicos (monómeros que portan dos dobles enlaces carbono-carbono conjugados o no).

35 Estos elastómeros diénicos se pueden clasificar en dos categorías: "esencialmente insaturados" o "esencialmente saturados". En general, por la expresión "esencialmente insaturados" se entiende un elastómero diénico resultante, al menos en parte, de monómeros diénicos conjugados con un contenido de unidades de dieno (dienos conjugados) que es mayor que 15 % (% en moles); de modo que los elastómeros diénicos, como cauchos de butilo o copolímeros de dieno/α-olefina de tipo EPDM no entran en la definición precedente y se pueden escribir especialmente como elastómeros diénicos "esencialmente saturados" (bajo o muy bajo contenido de unidades de origen diénico, siempre menor que 15 %). En la categoría elastómeros diénicos "esencialmente insaturados", por la expresión elastómero diénico "altamente insaturado" se entiende en particular un elastómero diénico con un contenido de unidades de origen diénico (dienos conjugados) que es superior a 50 %.

45 Aunque se aplica a cualquier tipo de elastómero diénico, un experto en la materia de llantas entenderá que la invención se emplea preferentemente con elastómeros diénicos esencialmente insaturados.

50 Teniendo en cuenta estas definiciones, la expresión elastómero diénico que se puede utilizar en las composiciones según la invención se entiende en particular como:

- (a) - cualquier homopolímero obtenido mediante polimerización de un monómero diénico conjugado, preferentemente con 4 a 12 átomos de carbono;
- 55 (b) - cualquier copolímero obtenido por copolimerización de uno o varios dienos conjugados entre sí con uno o varios compuestos aromáticos vinílicos, preferentemente con 8 a 20 átomos de carbono.

60 Como dienos conjugados son adecuados en particular los siguientes: 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-di(C₁-C₅ alquil)-1,3-butadienos como, por ejemplo, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2,3-dietil-1,3-butadieno, 2-metil-3-etil-1, 3-butadieno o 2-metil-3-isopropil-1, 3-butadieno, un aril-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno o 2,4-hexadieno. Los siguientes, por ejemplo, son adecuados como compuestos aromáticos vinílicos: estireno, orto-, meta- o para-metilestireno, la mezcla comercial "viniltolueno", para(terc-butil) estireno, metoxiestirenos, cloroestirenos, vinilmesitileno, divinilbenceno o vinilnaftaleno.

La matriz elastomérica en la composición de caucho según la invención comprende al menos un elastómero diénico seleccionado a partir del grupo compuesto por un poliisopreno, un polibutadieno, un copolímero de butadieno, un copolímero de isopreno y combinaciones de los mismos.

5 Según una realización preferente de la invención, el polibutadieno tiene un contenido (% molar) de unidades 1,2 de entre 4 % y 80 % o tiene un contenido (% molar) de unidades cis-1,4 mayor que 80 %, más preferentemente mayor que 90 % (% molar), aún más preferentemente al menos 96 % (% molar).

10 Según una realización preferente de la invención, el poliisopreno es caucho natural (NR), un poliisopreno sintético (IR) o combinaciones de los mismos. El poliisopreno sintético puede ser cis-1,4-poliisopreno sintético, preferentemente con un contenido (% molar) de enlaces cis-1,4 mayor que 90 %, más preferentemente mayor que 95 %, aún más preferentemente mayor que 98 %.

15 Según una realización preferente de la invención, el copolímero de butadieno se selecciona a partir del grupo compuesto por copolímeros de estireno butadieno (SBR), copolímeros de butadieno isopreno (BIR), copolímeros de estireno butadieno isopreno (SBIR) y combinaciones de los mismos.

20 Según una realización preferente de la invención, el copolímero de isopreno se selecciona a partir del grupo compuesto por copolímeros de butadieno isopreno (BIR), copolímeros de estireno isopreno (SIR), copolímeros de estireno butadieno isopreno (SBIR) y combinaciones de los mismos.

25 Un segundo aspecto de la invención es la composición de caucho según el primer aspecto, en donde la matriz elastomérica comprende más de 50 phr, preferentemente más de 60 phr, más preferentemente más de 70 phr, aún más preferentemente más de 80 phr, particularmente más de 90 phr de al menos un elastómero diénico seleccionado a partir del grupo compuesto por un polibutadieno, un poliisopreno y combinaciones de los mismos, y comprende opcionalmente menos de 50 phr, preferentemente menos de 40 phr, más preferentemente menos de 30 phr, aún más preferentemente menos de 20 phr, particularmente menos de 10 phr de al menos un elastómero diénico seleccionado a partir del grupo compuesto por un copolímero de butadieno, un copolímero de isopreno y combinaciones de los mismos.

30 Un tercer aspecto de la invención es la composición de caucho según el segundo aspecto, en donde la matriz elastomérica comprende más de 50 phr de un primer elastómero diénico que es un polibutadieno, y en donde la matriz elastomérica comprende menos de 50 phr de un segundo elastómero diénico que es diferente al primer elastómero diénico. Un cuarto aspecto de la invención es la composición de caucho según el tercer aspecto, en donde el segundo elastómero diénico es un poliisopreno, más preferentemente caucho natural.

35 Según una realización preferente del tercer o del cuarto aspecto, la cantidad del primer elastómero diénico es de 60 a 90 phr, y la cantidad de la segunda composición de caucho es de 10 a 40 phr.

40 La composición de caucho según la invención se basa en un negro de humo.

45 Como negros de humo son adecuados todos los negros de humo utilizados convencionalmente en llantas (negros de "grado de llanta"), como por ejemplo negros de humo de refuerzo de las series 100, 200 o 300 en grados de ASTM (como por ejemplo los negros N115, N134, N234, N326, N330, N339, N347 o N375), o negros de humo de series superiores, las series 500, 600, 700 u 800 en grados de ASTM (como por ejemplo los negros N550, N660, N683, N772, N774). Por ejemplo, los negros de humo pueden estar ya incorporados en una matriz elastomérica, de manera ejemplar un elastómero diénico, en forma de una mezcla madre (véase, por ejemplo, las solicitudes WO 97/36724 o WO 99/16600).

50 Un quinto aspecto de la invención es la composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a cuarto, en donde la cantidad de negro de humo es menor que 20 phr (por ejemplo entre 0,1 y 20 phr), preferentemente menor que 15 phr (por ejemplo entre 0,4 y 15 phr), más preferentemente menos que 10 phr (por ejemplo entre 0,7 y 10 phr), aún más preferentemente a lo sumo 5,0 phr (por ejemplo de 1,0 a 5,0 phr).

55 La composición de caucho según la invención se basa en una sílice (SiO₂).

Según una realización de la invención, la sílice es un tipo de sílice o una mezcla de diversas sílices.

60 Según una realización preferente de la invención, la sílice es cualquier sílice de refuerzo, en particular cualquier sílice precipitada o pirógena con un área superficial BET y un área superficial específica CTAB que son ambas menores que 450 m²/g, preferentemente de 20 a 400 m²/g, más preferentemente 50 a 350 m²/g, aún más preferentemente 100 a 300 m²/g, particularmente entre 150 y 250 m²/g. El área superficial BET se puede medir según un método conocido, es decir, mediante adsorción de gas utilizando el método de Brunauer-Emmett-Teller descrito en "The Journal of the American Chemical Society", Vol. 60, página 309, febrero de 1938, y más específicamente según la norma francesa NF ISO 9277 de diciembre de 1996 (método volumétrico multipunto (5 puntos); donde el gas es: nitrógeno,

desgasificación: 1 hora a 160°C, rango de presión relativa p/po: 0,05 a 0,17). El área superficial específica CTAB se puede determinar según la norma francesa NF T 45-007 de noviembre de 1987 (método B).

Según una realización preferente de la invención, la sílice está formada por partículas cuyo tamaño medio en peso es menor que 1000 nm, preferentemente menor que 500 nm, más preferentemente menor que 200 nm, aún más preferentemente entre 20 nm y 200 nm. El tamaño medio en peso se puede medir de manera bien conocida tras la dispersión por desaglomeración ultrasónica del material de relleno a analizar en agua (o una disolución acuosa que contiene un tensioactivo), por ejemplo mediante un sedimentómetro centrífugo de detección de rayos X de tipo XDC (centrífuga de disco de rayos X), vendido por Brookhaven Instruments, según el siguiente procedimiento: se suspenden 3,2 g de muestra del material de relleno inorgánico a analizar en 40 ml de agua mediante la acción, durante 8 minutos a un 60 % de potencia (60 % de la posición máxima del "control de salida"), de una sonda ultrasónica de 1500 W (sonicador Vibracell de 3/4 de pulgada vendido por Bioblock); tras la sonicación se introducen 15 ml de la suspensión en el disco giratorio; después de la sedimentación durante 120 minutos se calculan la distribución en peso de tamaños de partícula y el tamaño promedio en peso de las partículas mediante el software del sedimentómetro XDC.

La cantidad en phr de sílice en la composición de caucho según la invención es superior a la de negro de humo.

Según una realización preferente de la invención, la cantidad de sílice es mayor que 200 %, preferentemente mayor que 300 %, más preferentemente mayor que 400 %, aún más preferentemente mayor que 400 %, particularmente mayor que 500 %, más particularmente mayor que 600 %, aún más particularmente mayor que 700 % en peso por 100 % en peso de negro de humo.

Un sexto aspecto de la invención es la composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a quinto, en donde la cantidad de sílice es al menos 20 phr (por ejemplo de 20 a 60 phr), preferentemente al menos 25 phr (por ejemplo de 25 a 55 phr), más preferentemente al menos 30 phr (por ejemplo de 30 a 50 phr), aún más preferentemente al menos 35 phr (por ejemplo de 35 a 45 phr).

La composición de caucho según la invención se basa en un agente de acoplamiento de silano.

El agente de acoplamiento de silano está destinado a garantizar una conexión química suficiente, una conexión física o ambas entre la sílice y la matriz elastomérica.

El agente de acoplamiento de silano, por definición al menos bifuncional, tiene la fórmula general simplificada "Y-A-X", en la que:

- Y representa un grupo funcional (función "Y") que puede unirse físicamente, unirse químicamente o de ambas maneras a la sílice, pudiendo establecerse tal enlace, por ejemplo, entre un átomo de silicio del agente de acoplamiento de silano y los grupos silanol de la superficie de la sílice;
- X representa un grupo funcional (función "X") que puede unirse físicamente, unirse químicamente o de ambas maneras a la matriz elastomérica, por ejemplo a través de un átomo de azufre;
- A representa un grupo divalente que permite que Y y X se enlacen.

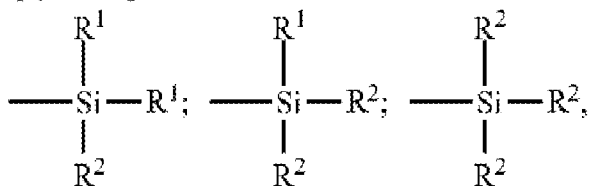
Habitualmente se utilizan organosilanos bifuncionales o poliorganosiloxanos, y en la mayor parte de los casos se utilizan polisulfuros de silano, denominados "simétricos" o "asimétricos" dependiendo de su estructura específica, como se ha descrito en un gran número de documentos de patente (véanse, por ejemplo, los documentos WO 03/002648, WO03/002649 o WO 2004/033548).

Como recordatorio, los más utilizados son los conocidos como polisulfuros de silano simétricos correspondientes a la siguiente Fórmula general (I):

Z - A - S_x - A - Z (I); en la que:

- x es un número entero de 2 a 8 (preferentemente de 2 a 5);
- A es un radical hidrocarburo divalente (preferentemente grupos C₁-C₁₈ alquilenos o grupos C₆-C₁₂ arileno, más particularmente alquilenos C₁-C₁₀, en particular C₁-C₄, especialmente propileno);
- Z corresponde a una de las siguientes fórmulas:

[Quím. 1]



en las que:

- 5 - los radicales R¹, que están sustituidos o no sustituidos son idénticos o diferentes entre sí, representan un grupo alquilo C₁-C₁₈, un grupo cicloalquilo C₅-C₁₈ o un grupo arilo C₆-C₁₈ (preferentemente grupos alquilo C₁-C₆, ciclohexilo o fenilo, en particular grupos alquilo C₁-C₄, más particularmente metilo, etilo o ambos),
- 10 - los radicales R², que están sustituidos o no sustituidos y son idénticos o diferentes entre sí, representan un grupo alcoxilo C₁-C₁₈ o cicloalcoxilo C₅-C₁₈ (preferentemente un grupo seleccionado a partir de alcoxilos C₁-C₈ y cicloalcoxilos C₅-C₈, más preferentemente un grupo seleccionado a partir de alcoxilos C₁-C₄, en particular metoxilo y etoxilo), son adecuados en particular sin limitación de la anterior definición.

En el caso de una mezcla de polisulfuros de alcoxisilano correspondientes a la anterior Fórmula (I), en particular las mezclas normales disponibles comercialmente, el valor medio de los índices "x" es un número fraccionario preferentemente entre 2 y 5, de modo más preferente de aproximadamente 4. Sin embargo, la invención también se puede llevar a cabo ventajosamente, por ejemplo, con disulfuros de alcoxisilano (x = 2).

Como ejemplos de polisulfuros de silano, se hará mención más particularmente a bis(alcoxil(C₁-C₄))alquilsilil(C₁-C₄))polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) como, por ejemplo, bis(3-trimetoxisililpropil) o bis(3-trietoxisililpropil)polisulfuros. Entre estos compuestos, se utiliza en particular bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro, abreviado como TESPT, de la fórmula [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂, o bis(3-trietoxisililpropil)disulfuro, abreviado como TESP, de la fórmula [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂. Como ejemplos preferentes, también se hará mención de bis(monoalcoxil(C₁-C₄))dialquilsilil(C₁-C₄))polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros), más particularmente bis(monoetoxidimetilsililpropil)tetrasulfuro, como se describe en la solicitud de patente WO 02/083782 (o US 7 217 751).

Como agente de acoplamiento diferente a polisulfuro de alcoxisilano, se hará mención en particular de POS bifuncionales (poliorganosiloxanos) o de polisulfuros de hidroxisilano (R² = OH en la anterior Fórmula (I)), como se describe en las solicitudes de patente WO 02/30939 (o US 6 774 255) y WO 02/31041 (o US 2004/051210), o de silanos o POS que portan grupos funcionales azodicarbonilo, como se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patente WO 2006/125532, WO 2006/125533 y WO 2006/125534.

Como ejemplos de otros sulfuros de silano, por ejemplo, se hará mención de los silanos que portan al menos una función tiol (-SH) (denominados mercaptosilanos), al menos una función tiol bloqueada o ambas, como se describen, por ejemplo, en las patentes o solicitudes de patente US 6 849 754, WO 99/09036, WO 2006/023815, WO 2007/098080, WO 2008/055986 y WO 2010/072685.

Por supuesto, también se pueden utilizar mezclas de los agentes de acoplamiento de silano descritos previamente, como se describe en particular en la solicitud de patente WO 2006/125534 mencionada anteriormente.

La cantidad de agentes de acoplamiento de silano en la composición de caucho según la invención es mayor que 0,0 % y menor que 5,0 %, es decir, entre 0,0 % y 5,0 % en peso por 100 % en peso de sílice.

Un séptimo aspecto de la invención es la composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a sexto, en donde la cantidad de agente de acoplamiento de silano es de 1,0 % a 4,0 % en peso por 100 % en peso de sílice.

Según una realización preferente de la invención, la cantidad de agente de acoplamiento de silano está entre 0,0 y 3,0 phr, preferentemente de 1,0 a 2,0 phr.

La composición de caucho según la invención se basa en fibras cortas.

Las fibras cortas en la composición de caucho según la invención pueden estar hechas de fibras naturales, fibras semisintéticas, fibras sintéticas o combinaciones de las mismas.

Como ejemplos de las fibras naturales, se pueden mencionar fibras animales o vegetales como fibras de seda, fibras de seda de araña, fibras de lana, fibras de algodón, fibras de cáñamo y fibras de lino.

5 Como ejemplos de fibras semisintéticas, se puede hacer mención de fibras de rayón como fibras modales, fibras de acetato, fibras de triacetato y fibras de lyocell.

10 Como ejemplos de fibras sintéticas, se puede hacer mención de fibras poliméricas (como fibras de alcohol polivinílico (PVA), fibras de poliéster (por ejemplo fibras de ácido poliglicólico (PGA), fibras de ácido poliláctico (PLA), fibras de policaprolactona (PCL), fibras de polihidroxialcanoato (PHA), fibras de polihidroxibutirato (PHB), fibras de adipato de polietileno (PEA), fibras de succinato de polibutileno (PBS), fibras de poli(3-hidroxibutirato-co-3-hidroxivalerato) (PHBV), fibras de tereftalato de polietileno (PET), fibras de tereftalato de politrimetileno (PTT), fibras de tereftalato de polibutileno (PBT), fibras de naftalato de polietileno (PEN), fibras de óxido de polietileno (PEO) y fibras de naftalato de polibutileno (PBN)), fibras de poliamida (por ejemplo fibra de nylon 4, fibra de nylon 11, fibra de nylon 12, fibra de nylon 66, fibras de nylon 610, fibras de nylon 6T, fibras de nylon 6L, fibras de nylon 9T, fibras de nylon M5T, fibras de nylon 612, fibras de poli-p-fenilentereftalamida y fibras de poli-m-fenilenisofotalamida), fibras de sulfuro de polifenileno (PPS) y fibras de politetrafluoroetileno (PTFE) y fibras de poliimida), fibras minerales (como fibras de carbono y fibras de vidrio) y fibras metálicas.

20 Un octavo aspecto de la invención es la composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a séptimo, en donde las fibras cortas están hechas de fibras seleccionadas a partir del grupo compuesto por fibras de alcohol polivinílico, fibras de poliéster, fibras de poliamida, fibras de celulosa (por ejemplo fibras de algodón, madera, fibras de rayón, fibras de viscosa) y combinaciones de las mismas, preferentemente en donde las fibras cortas están hechas de fibras de alcohol polivinílico, fibras de tereftalato de polietileno, fibras de nylon 4, fibras de nylon 11, fibras de nylon 12, fibra de nylon 66, fibras de nylon 610, fibras de nylon 6T, fibras de nylon 6L, fibras de nylon 9T, fibras de nylon M5T, 25 fibras de nylon 612, fibras de poli-p-fenilentereftalamida, fibras de poli-m-fenilenisofotalamida, fibras de algodón, madera, fibras de rayón, fibras de viscosa y combinaciones de las mismas.

30 La cantidad de fibras cortas en la composición según la invención es mayor que 0,0 phr y menor que 5,0 phr, es decir, entre 0,0 y 5,0 phr.

Un noveno aspecto de la invención es la composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a octavo, en donde la cantidad de fibras cortas es de 1,0 a 4,0 phr.

35 La longitud promedio en número de las fibras cortas en la composición de caucho según la invención es menor que 10 mm, preferentemente a lo sumo 9,0 mm, más preferentemente menor que 9,0 mm, aún más preferentemente a lo sumo 8,0 mm, particularmente menor que 8,0 mm, más particularmente a lo sumo 7,0 mm, aún más particularmente menor que 7,0 mm, ventajosamente a lo sumo 6,0 mm, más ventajosamente menor que 6,0 mm, aún más ventajosamente a lo sumo 5,0 mm, especialmente menor que 5,0 mm, más especialmente a lo sumo 4,0 mm.

40 La longitud de las fibras cortas se puede determinar mediante observación de las fibras cortas con un microscopio óptico, y la longitud promedio en número de las fibras cortas se puede obtener mediante las observaciones estadísticamente suficientes (por ejemplo al menos 100 observaciones).

45 Un décimo aspecto de la invención es la composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a noveno, en donde la longitud promedio en número de las fibras cortas es al menos 1,0 mm, preferentemente más de 1,0 mm, más preferentemente al menos 2,0 mm, aún más preferentemente más de 2,0 mm, particularmente al menos 3,0 mm, más particularmente más de 3,0 mm, aún más particularmente más de 4,0 mm, para el equilibrio entre el rendimiento de desgarrar por tracción y la procesabilidad (por ejemplo reducir el número de cortes en la producción de las fibras cortas a partir de las fibras originales).

50 Las fibras cortas pueden estar hechas de hilos monofilamento o hilos multifilamento.

Según una realización preferente de la invención, las fibras cortas están hechas de hilos multifilamento.

55 Según una realización más preferente de la realización preferente, el número promedio de filamentos en los hilos multifilamento está entre 1 y 10000, preferentemente entre 10 y 8000, más preferentemente entre 30 y 6000, aún más preferentemente entre 50 y 4000, particularmente entre 70 y 3000, más particularmente entre 90 y 2000, aún más particularmente de 100 a 1000.

60 Según una realización aún más preferente de la realización preferente o la realización más preferente, el diámetro promedio en número del filamento está entre 1,0 y 100 μm , preferentemente entre 5,0 y 50 μm , más preferentemente entre 10 y 30 μm , aún más preferentemente entre 15 y 25 μm . El diámetro y el diámetro promedio de las fibras cortas se pueden determinar y obtener de la misma manera que anteriormente.

65 Un undécimo aspecto de la invención es la composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a décimo, en donde la cantidad en phr de fibras cortas es inferior a la de negro de humo, preferentemente en donde la cantidad

de fibras cortas está entre 10 % y 90 %, más preferentemente entre 20 % y 80 %, aún más preferentemente entre 30 % y 70 %, particularmente entre 40 % y 60 % en peso por 100 % en peso de negro de humo.

5 Un duodécimo aspecto de la invención es la composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a undécimo, en donde la cantidad en phr de fibras cortas está entre 50 % y 300 %, preferentemente entre 55 % y 290 %, más preferentemente entre 60 % y 280 %, más preferentemente entre 65 % y 270 %, aún más preferentemente entre 70 % y 260 %, particularmente entre 75 y 250 % en peso por 100 % en peso de agente de acoplamiento de silano.

10 Un decimotercer aspecto de la invención es la composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a duodécimo, en donde las fibras cortas están cubiertas con pegamento, preferentemente látex de resorcinol formaldehído (RFL). Tal pegamento puede mejorar la adhesividad de las fibras cortas a la matriz elastomérica.

15 Las composiciones de caucho según la invención se pueden basar en la totalidad o al menos en una parte de aditivos utilizados generalmente en las composiciones de caucho destinadas a artículos de caucho (por ejemplo llantas, zapatos, cintas transportadoras u orugas) como, por ejemplo, agentes de protección como ceras antiozono, antiozonantes químicos, antioxidantes, agentes plastificantes (por ejemplo plastificantes líquidos y resinas de hidrocarburo), resinas taquificantes, aceptores de metileno (por ejemplo resinas de novolaca fenólica), donadores de metileno (por ejemplo hexametilentetraamina (HMT), hexametoximetilmelamina (H3M) o combinaciones de las mismas), un sistema reticulante (por ejemplo azufre (sulfuro), donadores de azufre, peróxido, bismaleimidas, aceleradores de vulcanización, activadores de vulcanización o combinaciones de los mismos) o combinaciones de los mismos.

25 La composición de caucho según la invención se puede fabricar en mezcladores apropiados utilizando dos fases sucesivas bien conocidas por un experto en la materia: una primera fase de trabajo termomecánico o amasado (denominada fase "no productiva") a temperatura elevada de entre 110°C y 190°C, preferentemente entre 130°C y 180°C, seguida de una segunda fase de trabajo mecánico (denominada fase "productiva") a una temperatura inferior, típicamente inferior a 110°C, por ejemplo entre 40°C y 100°C, fase de acabado durante la cual se incorpora el sistema de reticulación o vulcanización.

30 Un proceso que puede utilizarse para la fabricación de tales composiciones comprende, por ejemplo y preferentemente, los siguientes pasos:

- 35 - incorporar en la matriz elastomérica, por ejemplo, el (los) elastómero(s) diénico(s), en un mezclador, el negro de humo, la sílice, el agente de acoplamiento de silano y las fibras cortas durante una primera etapa (etapa "no productiva"), amasándose todo termodinámicamente (por ejemplo en uno o más pasos) hasta alcanzar una temperatura máxima de entre 110°C y 190°C;
- enfriar la mezcla combinada a una temperatura inferior a 100°C;
- 40 - incorporar posteriormente, durante una segunda etapa (denominada "etapa productiva"), azufre y el acelerador de vulcanización en el sistema reticulante; y
- amasar todo hasta una temperatura máxima inferior a 110°C.

45 A modo de ejemplo, la primera fase (no productiva) se lleva a cabo en una sola etapa termodinámica durante la cual se introducen todos los constituyentes necesarios en un mezclador apropiado, como un mezclador interno estándar, seguido, en un segundo paso, por ejemplo después de amasar 1 a 2 minutos, de los demás aditivos, agentes de recubrimiento de materiales de relleno opcionalmente adicionales o adyuvantes de procesamiento, con excepción de azufre y el acelerador de vulcanización en el sistema reticulante. El tiempo de amasado total en esta fase no productiva
50 está preferentemente entre 1 y 15 min.

Después de enfriar la mezcla obtenida de este modo, el sistema reticulante se puede incorporar a baja temperatura (por ejemplo entre 40°C y 100°C), generalmente en un mezclador externo, como un molino abierto; a continuación se
55 mezcla la mezcla combinada (la segunda fase (productiva)) durante unos minutos, por ejemplo entre 2 y 15 min.

El sistema reticulante se basa preferentemente en azufre y un acelerador de vulcanización primario, en particular en un acelerador de tipo sulfenamida. A este sistema de vulcanización se añaden diversos aceleradores secundarios o activadores de vulcanización, como óxido de zinc, ácido esteárico, derivados de guanidina (en particular difenilguanidina) y similares, incorporados durante la primera fase no productiva y/o durante la fase productiva. El
60 contenido de azufre está preferentemente entre 0,5 y 10,0 phr, más preferentemente entre 0,5 y 3,0 phr y el de acelerador primario está preferentemente entre 0,5 y 5,0 phr.

Como acelerador (primario o secundario) se puede utilizar cualquier compuesto capaz de actuar como acelerador de la vulcanización de la matriz elastomérica, por ejemplo elastómeros diénicos, en presencia de azufre, en particular
65 aceleradores del tipo de tiazoles y sus derivados, aceleradores de los tipos de tiuram o ditiocarbamatos de zinc. Estos aceleradores se seleccionan más preferentemente a partir del grupo compuesto por 2-mercaptobenzotiazilo

(abreviado como "MBTS"), N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (abreviado como "CBS"), N,N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenimida ("DCBS"), N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida ("TBBS"), N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenimida ("TBSI"), dibencilditiocarbamato de zinc ("ZBEC"), tetrabenciltiuram disulfuro ("TBZTD") y combinaciones de los mismos.

La composición final obtenida de este modo se calandra posteriormente, por ejemplo en forma de una lámina o una placa, en particular para la caracterización en laboratorio, o se extruye en forma de un elemento perfilado de caucho que se puede utilizar directamente como un artículo de caucho, por ejemplo un costado de llanta, una banda de rodadura de llanta, una suela de zapato y un tren de rodadura de oruga.

La vulcanización (o el curado) se lleva a cabo de modo conocido a una temperatura generalmente entre 110°C y 190°C durante un tiempo suficiente que puede variar, por ejemplo, entre 5 y 90 min dependiendo en particular de la temperatura de curado, el sistema de vulcanización adoptado y la cinética de vulcanización de la composición considerada.

Según una realización preferente de la invención, un artículo comprende una composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a decimotercero.

Según una realización más preferente de la realización preferente, el artículo es una llanta, un zapato, un transportador o un tren de oruga, por ejemplo un costado de llanta, una banda de rodadura de llanta, una suela de zapato, una cinta transportadora y un tren de rodadura de oruga.

Un decimocuarto aspecto de la invención es una llanta que comprende una composición de caucho según cualquiera de los aspectos primero a decimotercero, preferentemente en donde la composición de caucho es una composición de caucho externa.

Se entiende por composición de caucho externa cualquier parte de caucho de la llanta que esté abierta al lado exterior de la llanta, en otras palabras que esté en contacto con el aire o con un gas de inflado; por ejemplo, se hará mención de la banda de rodadura, el (los) costado(s) o bien la capa hermética de la llanta.

Un decimoquinto aspecto de la invención es la llanta según el decimocuarto aspecto, en donde la llanta comprende un costado que comprende una composición de caucho de cualquiera de los aspectos primero a decimotercero.

Las llantas de la invención están destinadas en particular a equipar vehículos de motor de pasajeros, incluyendo vehículos 4x4 (tracción a las cuatro ruedas) y SUV (vehículos utilitarios deportivos), y vehículos industriales particularmente seleccionados entre furgonetas y vehículos pesados (es decir, autobuses o vehículos pesados de transporte por carretera (camiones, tractores, remolques)).

La invención se refiere a las composiciones de caucho en estado bruto (es decir, antes del curado) y en estado curado (es decir, después de reticulación o vulcanización).

La invención se ilustra con más detalle en los siguientes ejemplos no limitantes.

Ejemplo

Con el fin de confirmar el efecto de la invención, se comparan once composiciones de caucho (identificadas como 1-1 a 1-4 (ejemplos de referencia según la invención) y W-1 a W-7 (una referencia o ejemplos comparativos)) para el rendimiento de desgarrar por tracción. Los ejemplos se basan en una matriz elastomérica que es una mezcla de un caucho de polibutadieno (BR) y caucho natural (NR); una mezcla de negro de humo con sílice y un agente de acoplamiento de silano; y fibras cortas.

Cada composición de caucho se produjo de la siguiente manera: el negro de humo, la sílice, el agente de acoplamiento de silano, las fibras cortas, la matriz elastomérica y los demás ingredientes, con excepción de azufre y el acelerador de vulcanización en el sistema de reticulación, se introdujeron sucesivamente en un mezclador interno con una temperatura de recipiente inicial de aproximadamente 60°C; por lo tanto, el mezclador estaba lleno aproximadamente en un 70 % (% en volumen). A continuación se llevó a cabo el trabajo termomecánico (fase no productiva) en una etapa, que duró en total aproximadamente 3 a 4 minutos, hasta alcanzar una temperatura máxima de "descenso" de 165°C. La mezcla obtenida de este modo se recuperó y se enfrió y a continuación se incorporó azufre y un acelerador de tipo sulfenamida en un mezclador externo (homofinisher) a 20 hasta 30°C, mezclándose todo (fase productiva) durante un tiempo apropiado (por ejemplo entre 5 y 12 min).

Las composiciones de caucho obtenidas de este modo se calandraron posteriormente, ya sea en forma de láminas (grosor de 2 a 3 mm) o de láminas finas de caucho, para la medición de sus propiedades físicas o mecánicas, o en la forma de elementos perfilados que se podían utilizar directamente después del corte y/o ensamblaje a las dimensiones deseadas, por ejemplo como productos semiacabados de llanta, en particular como costados de llanta.

Las pruebas de desgarro por tracción se llevaron a cabo a 60°C (véase la Fig. 1). Cada uno de estos especímenes de prueba se colocó en las mordazas de una máquina de tipo INSTRON y se estiró a 500 mm/min, y se registró el desplazamiento transversal y la fuerza de estiramiento hasta que se rompió cada uno de estos especímenes de prueba.

5 Los resultados (rendimiento de desgarro por tracción) se expresan en base 100, es decir, el valor 100 se asigna al índice de energía de desgarro, siendo igual a una integral del desplazamiento transversal con la fuerza de estiramiento de la referencia (W-4), y los valores de las composiciones de caucho se muestran en la Tabla 1. Cuanto mayor es el valor, menos susceptible al desgarro será el material, lo que equivale a decir que mayor será el rendimiento de desgarro por tracción.

10 Los resultados de la Tabla 1 demuestran que las composiciones de caucho (I-1 a I-4) según la invención tienen un rendimiento de desgarro por tracción inesperadamente mejorado respecto al de la referencia o los ejemplos comparativos (W-1 a W-7).

15 En conclusión, la composición de caucho según la invención permite una mejora del rendimiento de desgarro por tracción.

[Tabla 1]

	I-1	I-2	I-3	I-4	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6	W-7
BR (1)	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65	65
NR (2)	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35	35
Negro de humo (3)	5,0	5,0	5,0	5,0	50	50	5,0	5,0	5,0	5,0	5,0
Sílice (4)	40	40	40	40			40	40	40	40	40
Agente de acoplamiento de silano (5)	1,6	1,6	1,6	1,6			1,6		2,4	1,6	1,6
Fibras cortas 1 (6)	2,5										
Fibras cortas 2 (7)		1,3	2,5	3,8		2,5		2,5	2,5	5,0	
Fibras cortas 3 (8)											2,5
Plastificante líquido (9)	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13	13
Antioxidante (10)	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Cera antiozono	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
DPG (11)	0,8	0,8	0,8	0,8			0,8	0,8	0,8	0,8	0,8
Ácido esteárico	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
Óxido de zinc	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0
Azufre	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9	1,9
Acelerador de vulcanización (12)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Rendimiento de desgarro por tracción	127	113	112	121	48	34	84	100	68	33	100

	I-1	I-2	I-3	I-4	W-1	W-2	W-3	W-4	W-5	W-6	W-7
(1) BR con 0,3 % de 1,2-vinilo; 2,7 % de trans; 97 % de cis-1,4 ($T_{gDSC} = -105^{\circ}\text{C}$);											
(2) Caucho técnicamente especificado 20;											
(3) Negro de humo (ASTM grado N550 de Cabot);											
(4) Sílice ("Zeosil 1165MP" de Rhodia (CTAB, BET: alrededor de $160 \text{ m}^2/\text{g}$));											
(5) Agente de acoplamiento de silano TESPT ("Si69" de Evonik);											
(6) Fibra corta 1 (fibra corta de alcohol polivinílico, "Kuralon 1239" de Kuraray, grosor 1330 dtex, cubierta con pegamento de látex de resorcinol formaldehído y picada con una longitud promedio en número (4,0 mm));											
(7) Fibra corta 2 (fibra corta de alcohol polivinílico, "Kuralon 1239" de Kuraray, grosor 1330 dtex, cubierta con pegamento de látex de resorcinol formaldehído y picada con una longitud promedio en número (6,0 mm));											
(8) Fibra corta 3 (fibra corta de alcohol polivinílico, "Kuralon 1239" de Kuraray, grosor 1330 dtex, cubierta con pegamento de látex de resorcinol formaldehído y picada con una longitud promedio en número (10 mm));											
(9) Aceite MES ("Catenex SNR" de Shell);											
(10) Combinación de N-(1,3-dimetilbutil)-N-fenil-para-fenilendiamina ("Santoflex 6-PPD" de Flexsys) y 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolona ("TMQ" de Lanxess);											
(11) Difenilguanidina ("Perkacit DPG" de Flexsys);											
(12) N-diciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida ("Santocure CBS" de Flexsys).											

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho basada al menos en:

- 5 - una matriz elastomérica;
- un negro de humo;
- una sílice;
- un agente de acoplamiento de silano; y
- 10 - fibras cortas;

en donde la matriz elastomérica comprende al menos un elastómero diénico seleccionado a partir del grupo compuesto por un copolímero de poliisopreno, un polibutadieno, un copolímero de butadieno, un copolímero de isopreno y combinaciones de los mismos; en donde la cantidad en phr de sílice es superior a la de negro de humo;

15 en donde la cantidad de agente de acoplamiento de silano es mayor que 0,0 % y menor que 5,0 % en peso por 100 % en peso de sílice;

en donde la cantidad de fibras cortas es mayor que 0,0 phr y menor que 5,0 phr; y

en donde la longitud promedio en número de las fibras cortas es menor que 10 mm.

20 2. La composición de caucho según la reivindicación 1, en donde la matriz elastomérica comprende más de 50 phr de al menos un elastómero diénico seleccionado a partir del grupo que consiste en un polibutadieno, un poliisopreno y combinaciones de los mismos, y comprende opcionalmente menos de 50 phr de al menos un elastómero diénico seleccionado a partir del grupo compuesto por un copolímero de butadieno, un copolímero de isopreno y combinaciones de los mismos.

25 3. La composición de caucho según la reivindicación 2, en donde la matriz elastomérica comprende más de 50 phr de un primer elastómero diénico que es un polibutadieno, y en donde la matriz elastomérica comprende menos de 50 phr de un segundo elastómero diénico que es diferente al primer elastómero diénico.

30 4. La composición de caucho según la reivindicación 3, en donde el segundo elastómero diénico es un poliisopreno.

5. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde la cantidad de negro de humo es menor que 20 phr.

35 6. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde la cantidad de sílice es al menos 20 phr.

7. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde la cantidad de agente de acoplamiento de silano es de 1,0 % a 4,0 % en peso por 100 % en peso de sílice.

40 8. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, en donde las fibras cortas están hechas de fibras seleccionadas a partir del grupo formado por fibras de alcohol polivinílico, fibras de poliéster, fibras de poliamida, fibras de celulosa y combinaciones de las mismas.

45 9. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, en donde la cantidad de fibras cortas es de 1,0 a 4,0 phr.

10. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, en donde la longitud promedio en número de las fibras cortas es al menos 1,0 mm.

50 11. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, en donde la cantidad en phr de fibras cortas es inferior a la de negro de humo.

12. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en donde la cantidad en phr de fibras cortas está entre 50 % y 300 % en peso por 100 % en peso de agente de acoplamiento de silano.

55 13. La composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 12, en donde las fibras cortas están cubiertas con pegamento.

14. Una llanta que comprende una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

60 15. La llanta según la reivindicación 14, en donde la llanta comprende un costado que comprende una composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 13.

[Fig. 1]

