



19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 290 098**

51 Int. Cl.:
C08L 9/00 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08L 91/00 (2006.01)
C08L 95/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Número de solicitud europea: **01274630 .1**
86 Fecha de presentación : **28.12.2001**
87 Número de publicación de la solicitud: **1460103**
87 Fecha de publicación de la solicitud: **22.09.2004**

54 Título: **Composición de caucho.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.02.2008

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.02.2008

73 Titular/es: **Bridgestone Corporation**
10-1, Kyobashi 1-chome
Chuo-ku, Tokyo 104-0031, JP

72 Inventor/es: **Nakagawa, Ryuji**

74 Agente: **Torner Lasalle, Elisabet**

ES 2 290 098 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.

5 Esta invención se refiere a una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes. En detalle, esta invención se refiere a una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que comprende un agente suavizador que contiene aceites nafténicos hidrogenados con menos de un 3% en peso de extracto de sulfóxido de dimetilo (DMSO) y un caucho sintético que tiene una microestructura especificada, y más en particular la invención se refiere a una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que es usada para la banda de rodadura de una cubierta.

Antecedentes de la técnica

15 Como agente suavizador para mezclas no vulcanizadas de caucho y otros varios ingredientes ha venido siendo convencionalmente muy empleado un aceite altamente aromático como aceite de elaboración en el campo de las mezclas no vulcanizadas de caucho y otros varios ingredientes para cubiertas neumáticas u otros artículos con vistas a obtener unas características funcionales de alto nivel en materia de pérdida (unas propiedades de alto nivel en materia de generación de calor) o afinidad con el caucho. Por otro lado, en los últimos años se ha llegado a emplear en lugar del aceite aromático un aceite de elaboración que incluye menos de un 3% en peso de un componente de 20 compuestos aromáticos policíclicos (PCA) llamados Extractos Aromáticos Destilados Tratados (T-DAE), Extracto Suave de Solvatos (MES) o así.

Tal aceite sustitutivo, sin embargo, tiene una temperatura de reblandecimiento más baja que la de los aceites aromáticos convencionales, y al ser usado como ingrediente simplemente sustitutivo, la dependencia de la temperatura de la característica de viscoelasticidad de la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes (G' , G'' , $tg \delta$) tiende a desplazarse hacia el lado de las bajas temperaturas. Por consiguiente, se tenía el problema de que en las condiciones de funcionamiento reales de las cubiertas empeoran las características funcionales en materia de resistencia al derrape sobre piso mojado porque disminuye el valor de la $tg \delta$ a 0°C como indicador de las características funcionales en materia de derrape sobre piso mojado.

Breve exposición de la invención

En tal situación, un objeto de esta invención es el de aportar una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que esté destinada en particular a ser usada en cubiertas neumáticas, comprenda un específico agente suavizador que contenga menos de un 3% en peso de componente de compuestos aromáticos policíclicos (PCA) y como tal mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes presente además una equivalente o superior resistencia a la rotura (propiedad de rotura) y una buena característica de pérdida (propiedad de pérdida dinámica) en comparación con las mezclas no vulcanizadas de caucho y otros varios ingredientes en las que se utilizan aceites aromáticos.

40 A fin de superar el problema anteriormente descrito, fue prevista una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes mezclando aceite nafténico hidrogenado del cual el componente de PCA es controlado para que esté presente en un porcentaje de menos de un 3% en peso mediante tecnología de purificación e hidrogenación a elevada temperatura y elevada presión con caucho sintético de varias microestructuras, y fueron evaluadas las propiedades físicas. Como resultado de ello, se descubrió que resultaba eficaz mezclar un agente suavizador que incluyese un aceite nafténico hidrogenado específico con un caucho sintético que tuviese una específica microestructura, y fue llevada a cabo esta invención.

50 En otras palabras, esta invención aporta una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que comprende: un agente suavizador que incluye a un aceite nafténico hidrogenado del cual una cantidad de extracto de sulfóxido de dimetilo (DMSO) obtenida por el método IP 346 está controlada para ser de menos de un 3% en peso, y al menos un caucho seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de (1) un caucho de copolímero de estireno-butadieno con una cantidad de enlaces estirénicos en porcentaje molecular de un 10% en peso a un 60% en peso y con una cantidad de enlaces vinílicos de la parte de butadieno de un 10% a un 80%, y (2) un caucho de 55 butadieno con una cantidad de enlaces cis de al menos un 30%. Por añadidura, esta invención aporta una banda de rodadura de una cubierta y una cubierta neumática hechas usando la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes anteriormente descrita.

El mejor modo de realizar la invención

60 En la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de esta invención se usa como componente de caucho caucho de copolímero de estireno-butadieno (SBR) que tiene una microestructura especificada y/o un caucho de butadieno (BR) mezclado con el agente suavizador particular anteriormente mencionado. Con respecto al SBR, se emplea un polímero del cual la cantidad de enlaces estirénicos es de un 10% en peso a un 60% en peso, convenientemente de un 20% en peso a un 50% en peso, y más convenientemente de un 30% en peso a un 45% en peso, y la cantidad de enlaces vinílicos en la parte de butadieno es de un 10% a un 80%, y convenientemente de un 10% a un 65%. Además, con respecto al BR, se emplea un polímero del cual la cantidad de enlaces cis es de al menos un 30%, convenientemente de al menos un 60%, y más convenientemente de al menos un 90%. No hay limitación particular

ES 2 290 098 T3

alguna con respecto al método de fabricación de estos SBR y BR, y se adopta ya sea un método de polimerización en emulsión o bien un método de polimerización en solución. Considerando el equilibrio de las distintas características funcionales cuando la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes se utiliza como banda de rodadura de una cubierta, sin embargo, es deseable el SBR producido por el método de polimerización en emulsión.

5 Como componente de caucho usado para la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de esta invención, el susodicho SBR o BR puede emplearse mezclado con un caucho natural o con otro caucho diénico, etc. La cantidad de SBR o de BR en la totalidad del componente de caucho es preferiblemente de al menos un 50% en peso, más preferiblemente de al menos un 80% en peso, y con la máxima preferencia de un 100% en peso, porque
10 cuanto mayor es la cantidad, tanto más suficiente resulta efecto que se obtiene.

Con respecto al agente suavizador que se usa en esta invención, es necesario que el mismo contenga un aceite nafténico hidrogenado del cual una cantidad de extracto de sulfóxido de dimetilo (DMSO) según determinación
15 efectuada por el método IP 346 esté controlada para ser de menos de un 3% en peso. Un aceite de este tipo puede ser obtenido hidrorrefinando preparatoriamente un aceite nafténico con tecnología de purificación e hidrogenación a elevada temperatura y elevada presión, por ejemplo. En la anterior descripción, la reglamentación IP 346 requiere que la cantidad de componente de PCA (es decir, la cantidad de extracto de sulfóxido de dimetilo (DMSO) según determinación efectuada por el método IP 346) sea de menos de un 3% en peso.

20 Con respecto a la viscosidad cinética a 100°C del agente suavizador que se usa en esta invención, es deseable que la misma sea de hasta 350 mm²/segundo, es más deseable que la misma sea de hasta 200 mm²/segundo, y es sumamente deseable que la misma sea de hasta 150 mm²/segundo desde el punto de vista de la extensión del aceite en el caucho sintético y de la trabajabilidad para la mezcla con la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes (facilidad de introducción en una amasadora).

25 Adicionalmente, puede incluirse un asfalto en el agente suavizador en esta invención. Es deseable que la cantidad de componente de asfalto en el asfalto sea de hasta un 5% en peso, considerando la miscibilidad con el caucho sintético que se emplea o el efecto como agente suavizador. Es deseable que un asfalto de este tipo sea en particular un asfalto nafténico sin mezcla, y que la viscosidad cinética a 120°C del asfalto sea de hasta 300 mm²/segundo.

30 En un agente suavizador que contenga componente de asfalto en esta invención, es deseable que la proporción de mezcla en peso del aceite nafténico hidrogenado y del asfalto según la expresión (aceite nafténico hidrogenado/asfalto) sea de 95/5 a 5/95, y es más deseable que dicha proporción de mezcla en peso sea de 70/30 a 20/80. Una excesiva cantidad de asfalto puede inducir problemas en cuanto a la característica de temperatura criogénica, etc. del caucho
35 mezclado.

No hay limitación particular alguna con respecto al método de preparación del agente suavizador con contenido de componente de asfalto, y puede emplearse un agente suavizador preparado ya sea mezclando el asfalto con el aceite nafténico hidrogenado de antemano o bien añadiendo el componente principal del asfalto en una proporción apropiada
40 al aceite naftalénico hidrogenado durante el proceso de purificación convencional del aceite nafténico hidrogenado. Sin embargo, desde el punto de vista de la facilidad de preparación o por razones económicas es deseable el método de preparación del agente suavizador en el que se disuelve el asfalto en el aceite nafténico hidrogenado. Estos métodos de preparación del agente suavizador que contiene el componente de asfalto son aplicables al caso en el que el agente suavizador es empleado ya sea para un aceite extensor o bien para un aceite de mezcla.

45 Adicionalmente, el aceite nafténico hidrogenado tiene convenientemente un contenido de hidrocarburo nafténico de al menos un 30% de CN según medición efectuada según la norma ASTM D2140 (en otras palabras, el nombre popular del análisis de anillos). El aceite nafténico hidrogenado con una característica de este tipo y que tiene un contenido de PCA de menos de un 3% en peso está disponible, por ejemplo, como SNH8, SNH46, SNH220 y SNH440
50 (que son sendas marcas de fábrica), que son productos que son suministrados por la Sankyo Petrochemical Co., Ltd.

El agente suavizador que contiene el asfalto según esta invención puede ser añadido durante el proceso de mezcla de los componentes de caucho (incluyendo la producción de la mezcla madre), o bien puede ser añadido como aceite extensor en la preparación de un caucho sintético.

55 La cantidad de agente suavizador a añadir a la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de esta invención es preferiblemente de 1 a 200 partes en peso, más preferiblemente de 3 a 150 partes en peso, y con la máxima preferencia en particular de 5 a 100 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho con vistas a la propiedad de pérdida, a las propiedades de rotura y a la resistencia al desgaste. La susodicha cantidad
60 de adición del agente suavizador significa la cantidad total tanto del llamado aceite extensor como del aceite de mezcla.

La cantidad de adición del agente suavizador, cuando el mismo es usado como aceite extensor en la producción de caucho sintético, es preferiblemente de 5 a 150 partes en peso, más preferiblemente de 7 a 100 partes en peso, y con la máxima preferencia en particular de 10 a 50 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho (polímero de base) que es objeto de extensión. Por añadidura, la cantidad adicional de agente suavizador, cuando el mismo se usa como aceite de mezcla en el proceso de mezcla de la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes, es preferiblemente de 1 a 70 partes en peso y más preferiblemente de 5 a 50 partes en peso por cada 100

ES 2 290 098 T3

partes en peso del componente de caucho. Además, el agente suavizador puede ser añadido simultáneamente a otras cargas o sustancias químicas durante su mezcla.

5 Una parte del agente suavizador con contenido de asfalto que se usa en la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de esta invención puede ser sustituida por otro agente suavizador de los que son usados convencionalmente. Cuando se use otro agente suavizador, es preferible que la cantidad de mezcla total del agente suavizador esté situada dentro de la gama de valores anteriormente indicada. A fin de que se produzca suficientemente el efecto de esta invención, el agente suavizador de esta invención es preferiblemente usado en una cantidad de al menos un 30% en peso de la cantidad total de los agentes suavizadores, incluyendo el agente suavizador con contenido de asfalto y otro agente suavizador.

10 La mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de esta invención puede contener una carga de refuerzo tal como negro de carbón, sílice, hidróxido de aluminio, etc., en una cantidad de 20 a 150 partes en peso, preferiblemente de 25 a 120 partes en peso, y más preferiblemente de 30 a 105 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho.

15 No hay limitación alguna en particular para el negro de carbón, y puede opcionalmente seleccionarse y emplearse cualquier negro de carbón de los que son usados convencionalmente como carga de refuerzo para caucho. Se incluyen entre los típicos ejemplos del negro de carbón los de las variedades FEF, SRF, HAF, ISAF, SAF, etc., y de entre éstas son deseables las variedades HAF, ISAF y SAF porque las mismas son particularmente superiores en cuanto a la resistencia al desgaste.

20 Adicionalmente, no hay limitación alguna en particular para la sílice, y puede opcionalmente seleccionarse y emplearse cualquier sílice de las que son convencionalmente usadas como carga de refuerzo para caucho. Están incluidos entre los típicos ejemplos de la sílice la sílice de tipo húmedo (ácido silícico hidratado), la sílice de tipo seco (anhídrido de ácido silícico), el silicato cálcico, el silicato de aluminio, etc., y de entre éstas es deseable la sílice de tipo húmedo desde el punto de vista de su favorable comportamiento.

25 Además, no hay limitación alguna en particular con respecto al hidróxido de aluminio, y pueden emplearse convenientemente los hidróxidos de aluminio que tienen un tamaño medio de partículas de 10 μm o menos y cuya superficie ha sido tratada por medio de un agente de preparación superficial. Tratando la superficie de las partículas de hidróxido de aluminio con el agente de preparación superficial, se impide que las partículas en particular de gran diámetro de entre las mismas actúen como granos rompedores y se impide también la agregación entre las propias partículas, con lo cual se logra el efecto de inhibir que los agregados de hidróxido de aluminio devengan granos rompedores. No hay limitación alguna en particular con respecto al agente de preparación superficial, y a pesar de que puede opcionalmente seleccionarse y emplearse cualquier agente de preparación superficial de entre los distintos agentes convencionales que son del dominio público, son preferibles el agente acoplador silánico y el ácido esteárico, y es en particular apropiado el agente acoplador silánico.

30 Además, en calidad del agente reticulante que se usa para una mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de esta invención, puede emplearse cualquier agente reticulante de los que son usados en general en la industria del caucho, tal como peróxido orgánico, azufre y un compuesto orgánico sulfurado. Cuando se emplea como agente reticulante azufre o un compuesto orgánico sulfurado, puede usarse como de ordinario un acelerador de la vulcanización de los que son generalmente usados en la industria del caucho.

35 La mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de esta invención puede adicionalmente contener cargas inorgánicas de las que son usadas en general en la industria del caucho en una cantidad de 5 a 200 partes en peso, preferiblemente de 25 a 120 partes en peso, y más preferiblemente de 30 a 105 partes en peso por cada 100 partes en peso del componente de caucho, además de los susodichos componentes. Además de los componentes anteriormente mencionados, la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes de esta invención puede contener adicionalmente otros ingredientes de los que son usados en general en la industria del caucho, tales como antioxidantes o agentes auxiliares de la vulcanización.

40 Se describe más detalladamente a continuación esta invención haciendo referencia a Ejemplos, lo cual no limita el alcance de esta invención.

45 Las propiedades del asfalto, de los agentes suavizadores, del aceite nafténico hidrogenado y de las mezclas no vulcanizadas de caucho y otros varios ingredientes fueron medidas según los métodos que se indican a continuación.

60 *Microestructura del polímero*

La cantidad de enlaces vinílicos en la unidad de dieno conjugado (una cantidad de 1,2 enlaces de la parte de butadieno) fue obtenida por el método de los infrarrojos. Adicionalmente, la cantidad de enlaces estirénicos en el polímero fue obtenida por el método de la 1H-NMR (1H-NMR = resonancia magnética nuclear de 1H).

65

ES 2 290 098 T3

Evaluación de las propiedades físicas del asfalto y del agente suavizador

(1) *Propiedades del asfalto*

5 (a) *Componente de asfalteno*

El componente de asfalteno fue analizado cuantitativamente sobre la base de un análisis de la composición química según medición efectuada según el método del JPI (método del Instituto del Petróleo del Japón).

10 (b) *Viscosidad cinética*

La viscosidad cinética fue medida a 120°C según la norma JIS K2283-1993 (JIS = Normas Industriales Japonesas).

15 (2) *Propiedades del aceite nafténico hidrogenado*

(a) *Medición del contenido de distintos carbonos mediante análisis de anillos*

15 Fueron medidos según la norma ASTM D-2140 el contenido de hidrocarburo aromático (% de CA), el contenido de hidrocarburo nafténico (% de CN) y el contenido de hidrocarburo parafínico (% de CP), cada uno en % en peso en el agente suavizador.

(b) *Viscosidad cinética*

25 La viscosidad cinética fue medida a 100°C según la norma JIS K2283-1993.

(c) *Punto de anilina*

El punto de anilina fue medido según la norma JIS K2256-1985.

30 (d) *PCA (compuestos Aromáticos Policíclicos)*

El contenido de PCA estaba representado por la cantidad (en % en peso) de extracto de DMSO según el método de la norma IP 346.

35 *Evaluación de la mezcla vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes*

(1) *Propiedades de Rotura*

40 Se preparó una probeta troquelando una hoja (de 150 mm x 150 mm x 2 mm) de caucho vulcanizado usando una cuchilla del N° JIS 3 según la norma JIS K6301-1995. Se midió la resistencia a la rotura por tracción de la probeta a 25°C por medio de una máquina de pruebas de tracción (STROGRAPH AR-1 producida por la Toyo Seiki Co., Ltd.), y dicha resistencia a la rotura por tracción fue expresada en forma de índice. Cuanto mayor es el índice, tanto mejores son las propiedades de rotura.

45 (2) *Propiedad de Pérdida (propiedad de pérdida dinámica)*

Los valores de la $tg \delta$ de una hoja de caucho vulcanizado (de 5 mm x 45 mm x 2 mm) fueron medidos en condiciones de un 5% de deformación y una frecuencia de 15 Hz a 0°C y a 60°C usando un viscoelastómetro (RHEOGRAPH-SOLID L-1R producido por la TOYO SEIKI Co., Ltd.).

50 Los resultados de la medición fueron evaluados según los siguientes criterios de clasificación:

a) Con respecto a la $tg \delta$ a 0°C, el valor medido fue expresado como índice sin efectuar cálculo alguno. Cuanto mayor es el índice, tanto mejores son las propiedades en materia de derrape sobre piso mojado.

55 b) Con respecto a la $tg \delta$ a 60°C, el inverso del valor medido fue expresado como índice. Cuanto mayor es el índice, tanto mejor es la propiedad de bajo consumo de combustible.

(3) *Resistencia al Desgaste*

60 Se midió con la máquina de pruebas de desgaste del tipo Lambourne la pérdida por desgaste para un porcentaje de resbalamiento de un 60%, y el inverso del valor medido fue expresado como índice. Cuanto mayor es el índice, tanto mejor es la resistencia al desgaste. A continuación se prepararon como se describe en los siguientes apartados (A) a (D) agentes suavizadores, muestras para estudios de viabilidad de nuevos cauchos, cauchos sintéticos extendidos con aceite y probetas de caucho vulcanizado en Ejemplos y Ejemplos comparativos de esta invención.

ES 2 290 098 T3

(A) Preparación de agentes suavizadores

Se pesaron con precisión en las cantidades especificadas los aceites nafténicos hidrogenados que están indicados en la Tabla 1 y habían sido calentados hasta 70°C de antemano. Se pesaron con precisión en las cantidades especificadas los asfaltos nafténicos sin mezcla que están indicados en la Tabla 2 y habían sido calentados hasta 85°C a fin de reducir su viscosidad de antemano. Entonces, mientras se les mantenía a 70°C, los asfaltos sin mezcla fueron añadidos a los aceites nafténicos hidrogenados. A continuación de ello, la mezcla fue agitada continuamente por espacio de 5 minutos para preparar varios agentes suavizadores que incluían asfalto. Además, con respecto a cada agente suavizador que se usó en los Ejemplos y en los Ejemplos comparativos, se midió la cantidad de componente de PCA (la cantidad de extracto de DMSO).

TABLA 1

		Aceite Nafténico Hidrogenado				Aceite Aromático
		A	B	C	D	E
Análisis de Anillos (ASTM D2140)	%CA	13,0	15,5	14,0	24,0	44,0
	%CN	50,0	45,0	27,0	27,0	28,0
	%CP	37,0	39,5	59,0	49,0	28,0
Viscosidad Dinámica a 100°C	(mm ² /segundo)	5,31	12,1	17,00	28,0	24,00
Punto de Anilina	(°C)	74,2	82,6	90,0	80,0	30,0
PCA	(% en peso)	2,6	2,6	1,8	2,5	21,4

Nota: A = SNH46 (Marca de Fábrica, Suministrado por la Sankyo Petrochemical Co., Ltd.)

B = SNH220 (Marca de Fábrica, Suministrado por la Sankyo Petrochemical Co., Ltd.)

TABLA 2

Asfalto Nafténico Sin Mezcla	
Asfalteno (% en peso)	0,7
Viscosidad Dinámica a 120°C (mm ² /segundo)	120

(B) Producción del caucho (polímero de base) para el estudio de viabilidad

Ejemplo de producción 1 (SBR-1)

Tras haber purgado el contenido de un recipiente de vidrio cerrado herméticamente a prueba de presión y que tenía una capacidad de 1 litro con nitrógeno, fueron introducidos en el recipiente 256 g de ciclohexano, 21 g de estireno y 39 g de butadieno. Entonces fueron añadidos 0,11 milimoles de ditetrahidrofurfurilpropano y 0,36 milimoles de butillitio normal (n-BuLi), y fue continuada por espacio de 3 horas la reacción de polimerización a 50°C. Tras haber transcurrido 3 horas, fueron añadidos 0,5 mililitros de 2-propanol, y se puso fin a la reacción. Fue añadida como antioxidante a la susodicha solución de polímero una solución obtenida disolviendo 0,5 g de 2,6-di-t-butil-p-creosol en 5 mililitros de isopropanol. La microestructura del polímero fue analizada en una parte de la solución de polímero obtenida. Los resultados están indicados en la Tabla 3.

Ejemplo de producción 2 (SBR-2)

Tras haber purgado con nitrógeno el contenido de un recipiente de vidrio cerrado herméticamente a prueba de presión y que tenía una capacidad de 1 litro, fueron introducidos en el recipiente 289 g de ciclohexano, 3 g de estireno y 57 g de butadieno. Entonces fueron añadidos 0,55 milimoles de ditetrahidrofurfurilpropano y 0,36 milimoles de butillitio normal (n-BuLi), y se continuó por espacio de 3 horas la reacción de polimerización a 50°C. Tras haber transcurrido 3 horas, fueron añadidos 0,5 mililitros de 2-propanol, y se puso fin a la reacción. Fue añadida como antioxidante a la susodicha solución de polímero una solución obtenida disolviendo 0,5 g de 2,6-di-t-butil-p-creosol en 5 mililitros de isopropanol. La microestructura del polímero fue analizada en una parte de la solución de polímero obtenida. Los resultados están indicados en la Tabla 3.

ES 2 290 098 T3

Ejemplo de producción 3 (BR-1)

En un vaso picudo que tenía una capacidad de 5 litros fueron introducidos y agitados para su disolución 3 litros de ciclohexano y 500 g de polibutadieno de alto cis extendido con aceite "BR31" (marca de fábrica; suministrado por la JSR Corp.). Mientras se efectuaba agitación, esta solución fue transferida por goteo a otro vaso picudo que tenía una capacidad de 5 litros y contenía 2 litros de 2-propanol a la espera de nueva precipitación. Tras el vacuotermosecado del polímero del cual el aceite extensor fue retirado de esta manera, el mismo fue fundido de nuevo con 3 litros de ciclohexano en un vaso picudo que tenía una capacidad de 5 litros. Tras la plena disolución, fue añadida una solución obtenida disolviendo 0,5 g de 2,6-di-t-butil-p-creosol en 5 mililitros de isopropanol. Fue analizada la microestructura del polímero con una parte de la solución de polímero obtenida. Los resultados están indicados en la Tabla 3.

Ejemplo de producción 4 (BR-2)

Fue sintetizado por el método convencional un caucho de butadieno que tenía una cantidad de enlaces cis de un 60% como se indica en la Tabla 3.

Ejemplo de producción 5 (BR-3)

El ejemplo de producción 5 fue llevado a cabo de la misma manera como el ejemplo de producción 3, con la excepción de que se usó un polibutadieno extendido con aceite "BUDENE1255" (marca de fábrica; suministrado por la Goodyear Co., Ltd.) en lugar del polibutadieno de alto cis extendido con aceite "BR 31". Fue analizada la microestructura del polímero en una parte de la solución de polímero obtenida. Los resultados están indicados en la Tabla 3.

Ejemplo de producción 6 (SBR-3)

El ejemplo de Producción 6 fue llevado a cabo de la misma manera como el ejemplo de Producción 3, con la excepción de que se usó un caucho extendido con aceite y hecho a base de caucho de copolímero de estireno-butadieno de polimerización en emulsión "SBR 1712" (marca de fábrica; suministrado por la JSR Co., Ltd.) en lugar del polibutadieno de alto cis extendido con aceite "BR 31". Se analizó la microestructura del polímero en una parte de la solución de polímero obtenida. Los resultados están indicados en la Tabla 3.

TABLA 3

Número de Ejemplo de Producción	1	2	6
Caucho de Copolímero de Estireno-Butadieno (SBR)	SBR-1	SBR-2	SBR-3
Cantidad de Enlaces Estirénicos (% en peso)	35	5	23,5
Cantidad de Enlaces Vinílicos (% en el Butadieno)	23	75	16
Notas		para EJ. Com.	

Número de Ejemplo de Producción	3	4	5
Caucho de Butadieno (BR)	BR-1	BR-2	BR-3
Cantidad de Enlaces Cis (% en el Butadieno)	95	60	20
Notas			para EJ. Com.

Nota: En la Tabla 3, "EJ. Com." es la abreviatura de "EJEMPLO COMPARATIVO".

(C) Preparación de caucho extendido con aceite para el estudio de viabilidad

Un agente suavizador con una composición especificada fue añadido hasta las 37,5 partes en peso a 100 partes en peso del polímero de SBR o de la solución de polímero de BR obtenidos tras haber puesto fin a la polimerización o tras la disolución de los materiales reprecipitados en los ejemplos Producción 1 a 6, y la solución fue agitada por espacio de 30 minutos a 50°C. Tras el vacuotermosecado de la solución fueron obtenidas varias clases de cauchos extendidos con aceite. Con respecto al caucho extendido con aceite y que contenía el agente suavizador aportado de esta manera, se hace una descripción con "ext. c. ac." en una columna del Método de Adición del Agente Suavizador en las Tablas 5, 6, 8, 10 y 12.

ES 2 290 098 T3

(D) Preparación de probetas de caucho vulcanizado

Los componentes de una mezcla madre con la formulación que se indica en las Tablas 4, 7, 9 y 11 fueron mezclados juntamente en una amasadora con rodillos que tenían una temperatura superficial de 70°C, y el producto mezclado fue sometido a una adicional amasadura final, y se hizo con el mismo una hoja. La hoja así obtenida fue cargada en el interior de una adecuada matriz de moldeo a 160°C en condiciones de una presión de 30 kg/cm² y 15 minutos de calentamiento. El producto vulcanizado fue desmoldeado de la matriz de moldeo, y se prepararon probetas que tenían un tamaño predeterminado. Con respecto al caucho extendido con aceite y que contenía el agente suavizador aportado añadiendo el agente suavizador en el paso de amasar la mezcla madre, se hace una descripción con "amasadura" en la columna del Método de Adición del Agente Suavizador en las Tablas 5, 6 y 8.

Ejemplos 1 a 12, Ejemplos comparativos 1 a 12 y Ejemplos de referencia 1 y 2

Según la formulación que se indica en la siguiente Tabla 4, se preparó una mezcla vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes basada en BR o en SBR con negro de carbón.

TABLA 4

Etapa de Mezcla	Materiales de Mezcla	Partes en peso	Agente Mezclado	Proveedor
Amasadura de la Mezcla Madre	SBR o BR	100	Polímero Base para el caucho del estudio de viabilidad	
	Carbón N220	75	Tokai Siest 6	Tokai Carbon Co., Ltd.
	Agente Suavizador	37,5	Agente Suavizador como se indica en la Tabla 5	
	Ácido Esteárico	1,5	BR-Ácido Esteárico	Nippon Oils & Fats Co., Ltd.
Amasadura Final	Óxido de Cinc	3	Blanco de Cinc N° 1	Hakusui Chemicals Inc.
	Azufre	1,8	Azufre	Karuizawa Refinement Co., Ltd.
	Acelerador de la vulcanización 1	1,5	NOCCELER DM	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.
	Acelerador de la vulcanización 2	0,8	NOCCELER DM	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.

Las propiedades de rotura, las propiedades de pérdida y la resistencia al desgaste con respecto a la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes fueron evaluadas mediante los métodos de evaluación que han sido indicados anteriormente. Los valores de las propiedades físicas de las mezclas de caucho y otros varios ingredientes en los Ejemplos 1 a 12 fueron expresados mediante índices haciendo de las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de los correspondientes números de entre los Ejemplos comparativos 1 a 12 los controles y efectuando el cálculo fijando como de 100 los valores de las propiedades físicas de los controles. Los resultados de las evaluaciones están indicados en la Tabla 5 (SBR mezclado con negro de carbón) y en la Tabla 6 (BR mezclado con negro de carbón). En estas Tablas, "phr" expresa el número de partes en peso sobre la base del supuesto de que la cantidad del componente de polímero corresponde a 100 partes en peso.

Tabla 5-1

SBR Mezclado con Negro de Carbón											
Composición del Agente Suavizador	Aceite Nafténico Hidrogenado		Aceite Aromático (phr)	Asfalto como se indica en la Tabla 2 (phr)	EJ. COM. 1	EJ. 1	EJ. REF. 1	EJ. COM. 2	EJ. 2	EJ. COM. 3	EJ. 3
	SNH46 (phr)	SNH220 (phr)			-	18,75	-	-	-	37,5	-
Polímero Base	Ejemplo de Producción 1		Ejemplo de Producción 2	SBR-1 (phr)	-	100	100	-	100	-	100
	Ejemplo de Producción 2				100	-	100	-	100	-	100
Método de Adición del Agente Suavizador											
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)											
Caucho de Vulcanización	Propiedades de Rotura		Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)	Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)	100	105	105	100	110	100	109
	Propiedad de Pérdida				100	110	109	100	105	105	100
	Resistencia al Desgaste		Resistencia al Desgaste según Lambourne (Índice)	100	110	110	110	100	105	100	106
				1,3	1,3	15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1

Tabla 5-2

SBR Mezclado con Negro de Carbón												
Composición del Agente Suavizador	Aceite Nafténico Hidrogenado		Aceite Aromático (phr)	Asfalto como se indica en la Tabla 2 (phr)	EJ. COM. 4	EJ. 4	EJ. COM. 5	EJ. 5	EJ. COM. 1	EJ. 1	EJ. COM. 6	EJ. 6
	SNH46 (phr)	SNH220 (phr)			18,75	18,75	18,75	18,75	-	18,75	18,75	-
Composición del Agente Suavizador	Ejemplo de Producción 1		Ejemplo de Producción 2	SBR-1 (phr)	-	100	100	-	100	-	100	100
	Ejemplo de Producción 2				100	-	100	-	100	-	100	-
Método de Adición del Agente Suavizador												
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)												
Caucho de Vulcanización	Propiedades de Rotura		Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)	Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)	100	105	105	100	110	100	109	
	Propiedad de Pérdida				100	110	109	100	105	105	100	105
	Resistencia al Desgaste		Resistencia al Desgaste según Lambourne (Índice)	100	110	110	110	100	105	100	106	
				1,3	1,3	15	0,1	0,1	0,1	0,1	0,1	

Polímero Base	Ejemplo de Producción 1	SBR-1 (phr)	-	100	-	100	-	100	-	100	ext. c. ac.	100
	Ejemplo de Producción 2	SBR-2 (phr)	100	-	100	-	100	-	100	ext. c. ac.	100	100
Método de Adición del Agente Suavizador			ext. c. ac.	amasadura	amasadura	amasadura	ext. c. ac.	amasadura	ext. c. ac.	amasadura	ext. c. ac.	ext. c. ac.
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)			1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	0,1
Caucho de Vulcanización	Propiedades de Rotura	Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)	100	108	100	107	100	105	100	100	100	100
	Propiedad de Pérdida	tg δ a 0°C (Índice)	100	112	100	110	100	110	100	100	100	105
		tg δ a 60°C (Índice)	100	100	100	100	100	100	100	100	100	99
	Resistencia al Desgaste	Resistencia al Desgaste según Lambourne (Índice)	100	105	100	104	100	110	100	100	100	99

Tabla 6-1

SBR Mezclado con Negro de Carbón		EJ. COM. 7	EJ. 7 -1	EJ. 7 -2	EJ. REF. 2	EJ. COM. 8	EJ. 8	EJ. COM. 9	EJ. 9
Composición del Agente Suavizador	Aceite Nafténico Hidrogenado	SNH46 (phr)	-	-	-	37,5	37,5	37,5	37,5
		SNH220 (phr)	18,75	18,75	-	-	-	-	-
	Aceite Aromático (phr)	-	-	-	37,5	-	-	-	-
	Asfalto como se indica en la Tabla 2 (phr)	18,75	18,75	18,75	-	0	0	0	0
Polímero Base	Ejemplo de Producción 1	-	-	100	100	-	100	-	100
	Ejemplo de Producción 2	-	100	-	-	-	-	-	-
	Ejemplo de Producción 3	100	-	-	-	-	-	-	-
	Ejemplo de Producción 4	100	-	-	-	100	-	100	-
	Ejemplo de Producción 5	100	-	-	-	-	-	-	-
Método de Adición del Agente Suavizador		ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	amasadura	amasadura
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)		1,3	1,3	3	1,5	0,1	0,1	0,1	0,1

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Caucho de Vulcanización	Propiedades de Rotura	Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)	100	105	110	109	100	106	100	105
	Propiedad de Pérdida	tg δ a 0°C (Índice)	100	101	103	103	100	100	100	100
		tg δ a 60°C (Índice)	100	104	108	107	100	100	110	100
	Resistencia al Desgaste	Resistencia al Desgaste según Lambourne (Índice)	100	105	115	117	100	100	110	100

Tabla 6-2

SBR Mezclado con Negro de Carbón											
Composición del Agente Suavizador	Aceite Nafénico Hidrogenado	SNH46 (phr)	18,75	18,75	-	-	-	-	1,5 (4%)	1,5 (4%)	
		SNH220 (phr)	-	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	-	-	
	Aceite Aromático (phr)		-	-	-	-	-	-	-	-	
	Asfalto como se indica en la Tabla 2 (phr)		18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	18,75	36 (96%)	36 (96%)
Polímero Base	Ejemplo de Producción 3	-	100	-	-	100	-	100	-	100	
	Ejemplo de Producción 5	100	-	100	-	-	100	-	100	-	
Método de Adición del Agente Suavizador											
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)											
Caucho de Vulcanización	Propiedades de Rotura	Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)	100	110	100	110	100	109	100	104	
	Propiedad de Pérdida	tg δ a 0°C (Índice)	100	108	100	103	100	100	104	100	98
		tg δ a 60°C (Índice)	100	100	100	108	100	100	108	100	104
	Resistencia al Desgaste	Resistencia al Desgaste según Lambourne (Índice)	100	110	100	115	100	100	114	100	105

ES 2 290 098 T3

Según los resultados que se indican en las Tablas, las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de esta invención son particularmente superiores en cuanto a todas las propiedades de rotura, las propiedades de pérdida (al menos la característica de la tangente δ a 0°C y la tangente δ a 60°C) y la resistencia al desgaste, particularmente cuando la relación en peso del (aceite nafténico hidrogenado)/(asfalto) es de 95/5 a 5/95. Adicionalmente, estableciendo una comparación entre el Ejemplo 2 y el Ejemplo 3, el Ejemplo 4 y el Ejemplo 5, el Ejemplo 8 y el Ejemplo 9, y el Ejemplo 7 y el Ejemplo 11, respectivamente, se comprueba que el efecto de esta invención es obtenido ya sea añadiendo el agente suavizador al caucho extendido con aceite o bien añadiendo el agente suavizador en el paso de amasar el caucho.

Además, estableciendo una comparación entre el Ejemplo 1 y el Ejemplo de referencia 1, y entre el Ejemplo 7-2 y el Ejemplo de referencia 2, respectivamente, se comprueba que la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que contiene negro de carbón según esta invención presenta unas superiores propiedades físicas que son equivalentes a o mejores que las de la mezcla convencional de caucho y otros varios ingredientes en la que se usa un aceite aromático.

Ejemplos 13 a 18, Ejemplos comparativos 13 a 18 y Ejemplo de referencia 3

Se preparó según las formulaciones que se indican en la siguiente Tabla 7 una mezcla vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes basada en SBR y que contenía sílice y negro de carbón en combinación.

TABLA 7

Etapa de Mezcla	Materiales de Mezcla	Partes en peso	Agente Mezclado	Proveedor
Amasadura de la Mezcla Madre	SBR	100	Polímero Base para el caucho del estudio de viabilidad	
	Carbón N220	20	Tokai Siest 6	Tokai Carbon Co., Ltd.
	Sílice	60	Nipsil AQ	Nippon Silica Industry Co., Ltd.
	Agente Suavizador	37,5	Agente Suavizador como se indica en la Tabla 5	
	Agente acoplador de silano	6	Si69	Degusa Co., Ltd.
	Ácido Esteárico	2	BR-Ácido Esteárico	Nippon Oils & Fats Co., Ltd.
	Antioxidante	1	NOCCLAC6C	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.
Amasadura Final	Óxido de Cinc	3	Blanco de Cinc N° 1	Hakusui Chemicals Inc.
	Azufre	1,5	Azufre	Karuizawa Refinement Co., Ltd.
	Acelerador de la vulcanización 1	1	NOCCELER DM	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.
	Acelerador de la vulcanización 2	1	NOCCELER DPG	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.
	Acelerador de la vulcanización 3	1	NOCCELER NS-F	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.

Las propiedades de rotura, las propiedades de pérdida y la resistencia al desgaste con respecto a la mezcla de caucho y otros varios ingredientes fueron evaluadas por los métodos de evaluación anteriormente descritos. Los valores de las propiedades físicas de las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de los Ejemplos 13 a 18 fueron expresados mediante índices haciendo de las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de los correspondientes números de entre los Ejemplos comparativos 13 a 18 los controles y efectuando el cálculo fijando como de 100 los valores de las propiedades físicas de los controles. Los resultados de las evaluaciones están indicados en la Tabla 8.

Tabla 8-1

SBR Mezclado con Sílice y Negro de Carbón		EJ. COM. 13	EJ. REF. 3	EJ. COM. 14	EJ. 14	EJ. COM. 15	EJ. 15
Composición del Agente Suavizador	Aceite Nafténico Hidrogenado	18,75	-	37,5	37,5	37,5	37,5
	Aceite Aromático (phr)	-	37,5	-	-	-	-
	Asfalto como se indica en la Tabla 2 (phr)	18,75	-	0	0	0	0
Polímero Base	Ejemplo de Producción 1	-	100	-	100	-	100
	Ejemplo de Producción 2	100	-	100	-	100	-
Método de Adición del Agente Suavizador		ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	amasadura	amasadura
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)		1,3	1,3	15	0,1	0,1	0,1
Caucho de Vulcanización	Propiedades de Rotura	100	104	100	109	100	108
	Propiedad de Pérdida	100	108	100	104	100	105
	Resistencia al Desgaste	100	100	100	100	100	100
Resistencia al Desgaste según Lambourne (Índice)		100	108	109	104	100	103

Tabla 8-2

SBR Mezclado con Sílice y Negro de Carbón		EJ. COM. 16	EJ. 16	EJ. COM. 17	EJ. 17	EJ. COM.	EJ. 18
Composición del Agente Suavizador	Aceite Nafténico Hidrogenado	18,75	18,75	18,75	18,75	-	-
	Aceite Aromático (phr)	-	-	-	-	1,5 (4%)	1,5 (4%)
	Asfalto como se indica en la Tabla 2 (phr)	18,75	18,75	18,75	18,75	36 (96%)	36 (96%)
Ejemplo de Producción 1		-	100	-	100	-	100

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

Polímero Base	Ejemplo de Producción 2	SBR-2 (phr)	100	-	100	-	100	-
Método de Adición del Agente Suavizador								
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)	Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)							
Propiedades de Rotura	1,3	1,3	1,3	1,3	100	106	100	99
Propiedad de Pérdida	100	110	100	100	100	109	100	103
Resistencia al Desgaste	100	100	100	100	100	100	100	101
	100	106	100	106	100	105	100	99

ES 2 290 098 T3

Según los resultados que se indican en las Tablas, las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de esta invención son particularmente superiores en cuanto a todas las propiedades de rotura, las propiedades de pérdida (al menos la característica de la tangente δ a 0°C y la tangente δ a 60°C) y la resistencia al desgaste, particularmente cuando la relación en peso del (aceite nafténico hidrogenado)/(asfalto) es de 95/5 a 5/95. Adicionalmente, estableciendo una comparación entre el Ejemplo 14 y el Ejemplo 15 y entre el Ejemplo 16 y el Ejemplo 17, respectivamente, se comprueba que el efecto de esta invención es obtenido ya sea añadiendo el agente suavizador al caucho extendido con aceite o bien añadiendo el agente suavizador en el paso de amasar el caucho.

Además, comparando el Ejemplo 13 y el Ejemplo de referencia 3 se comprueba que la mezcla de caucho y otros varios ingredientes que contiene sílice según esta invención presenta unas superiores propiedades físicas que son equivalentes a o mejores que las de la mezcla convencional de caucho y otros varios ingredientes en la que se usa un aceite aromático.

Ejemplos 19 a 25, Ejemplos comparativos 19 a 25 y Ejemplo de referencia 4

Se preparó según las formulaciones que se indican en la siguiente Tabla 9 una mezcla vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que estaba hecha a base de BR y contenía hidróxido de aluminio y negro de carbón en combinación.

TABLA 9

Etapa de Mezcla	Materiales de Mezcla	Partes en peso	Agente Mezclado	Proveedor
Amasadura de la Mezcla Madre	SBR o BR	100	Polímero Base para el caucho del estudio de viabilidad	
	Carbón N220	75	Tokai Siest 6	Tokai Carbon Co., Ltd.
	Hidróxido de Aluminio	15	Haidilight H-43M	Shouwa Denko K.K.
	Agente Suavizador	37,5	Agente Suavizador como se indica en la Tabla 5	
	Ácido Esteárico	1,5	BR-Ácido Esteárico	Nippon Oils & Fats Co., Ltd.
Amasadura Final	Óxido de Cinc	3	Blanco de Cinc N° 1	Hakusui Chemicals Inc.
	Azufre	1,8	Azufre	Karuizawa Refinement Co., Ltd.
	Acelerador de la vulcanización 1	1,5	NOCCELER DM	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.
	Acelerador de la vulcanización 2	0,8	NOCCELER DM	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.

Fueron evaluadas por los métodos de evaluación anteriormente descritos las propiedades de rotura, las propiedades de pérdida y la resistencia al desgaste con respecto a la mezcla de caucho y otros varios ingredientes. Los valores de las propiedades físicas de las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de los Ejemplos 19 a 25 fueron expresados mediante índices haciendo de las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de los números correspondientes de entre los Ejemplos comparativos 19 a 25 los controles y efectuando el cálculo fijando como de 100 los valores de las propiedades físicas de los controles. Los resultados de las evaluaciones están indicados en la Tabla 10.

Tabla 10-1

SBR Mezclado con Negro de Carbón e Hidróxido de Aluminio		EJ. COM. 19	EJ. 19 -1	EJ. 19 -2	EJ. REF. 4	EJ. COM. 20	EJ. 20	EJ. COM. 21	EJ. 21	
Composición del Agente Suavizador	Aceite Nafténico	-	-	-	-	37,5	37,5	37,5	37,5	
	SNH220 (phr)	18,75	18,75	18,75	-	-	-	-	-	
	Aceite Aromático (phr)	-	-	-	37,5	-	-	-	-	
Asfalto como se indica en la Tabla 2 (phr)		18,75	18,75	18,75	-	0	0	0	0	
Polimero Base	Ejemplo de Producción 3	-	-	100	100	-	100	-	100	
	Ejemplo de Producción 4	-	100	-	-	-	-	-	-	
	Ejemplo de Producción 5	100	-	-	-	100	-	100	-	
Método de Adición del Agente Suavizador		ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)		1,3	1,3	1,3	15	0,1	0,1	1,3	1,3	
Caucho de Vulcanización	Propiedades de Rotura	100	105	110	109	100	106	100	110	
	Propiedad de Pérdida	Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)	100	101	103	103	100	100	100	108
		tg δ a 0°C (Índice)	100	104	108	107	100	110	100	100
	Resistencia al Desgaste	100	105	115	117	100	100	110	110	

Tabla 10-2

SBR Mezclado con Negro de Carbón		EJ. COM. 22	EJ. 22	EJ. COM. 23	EJ. 23	EJ. COM. 24	EJ. 24	EJ. COM. 24	EJ. 25
Composición del Agente Suavizador	Aceite Nafténico	-	-	1,5 (4%)	1,5(4%)	-	-	1,5 (4%)	1,5 (4%)
	SNH46 (phr)	-	-	1,5 (4%)	1,5(4%)	-	-	1,5 (4%)	1,5 (4%)
	SNH220 (phr)	18,75	18,75	-	-	18,75	18,75	-	-

5
10
15
20
25
30
35
40
45
50
55
60
65

		Aceite Aromático (phr)		-		-		-		-		-		-	
		Asfalto como se indica en la Tabla 2 (phr)		18,75		18,75		18,75		18,75		18,75		18,75	
		Ejemplo de Producción 3		-		100		-		100		-		100	
		Ejemplo de Producción 5		100		-		100		-		100		-	
Polimero Base		BR-1 (phr)		-		100		-		100		-		100	
		BR-2 (phr)		100		-		100		-		100		-	
Método de Adición del Agente Suavizador				ext. c. ac.		ext. c. ac.		ext. c. ac.		ext. c. ac.		ext. c. ac.		ext. c. ac.	
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)				1,3		1,3		1,3		1,3		1,3		0,1	
Caucho de Vulcanización		Propiedades de Rotura		100		110		100		100		104		103	
		Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)		100		103		100		100		98		98	
		tg δ a 0°C (Índice)		100		108		100		100		102		102	
		tg δ a 60°C (Índice)		100		115		100		100		104		103	
Resistencia al Desgaste		Resistencia al Desgaste según Lambourne (Índice)		100		115		100		100		104		103	

ES 2 290 098 T3

Según los resultados que se indican en las Tablas, las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de esta invención son particularmente superiores en cuanto a todas las propiedades de rotura, las propiedades de pérdida (al menos la característica de la tangente δ a 0°C y la tangente δ a 60°C) y la resistencia al desgaste, particularmente cuando la relación en peso del (aceite nafténico hidrogenado)/(asfalto) es de 95/5 a 5/95. Además, al comparar el Ejemplo 19-2 y el Ejemplo de referencia 4 se comprueba que la mezcla de caucho y otros varios ingredientes que contiene hidróxido de aluminio según esta invención presenta unas superiores propiedades físicas que son equivalentes a o mejores que las de la mezcla convencional de caucho y otros varios ingredientes en la que se usa un aceite aromático.

10 Ejemplos 26 a 33 y Ejemplo comparativo 26

Se preparó según las formulaciones que se indican en la siguiente Tabla 11 una mezcla vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que estaba hecha a base de SBR y contenía negro de carbón.

15

TABLA 11

Etapa de Mezcla	Materiales de Mezcla	Partes en peso	Agente Mezclado	Proveedor
25 Amasadura de la Mezcla Madre	SBR	100	Polímero Base para el SBR1712	JSR Co., Ltd.
	Carbón N220	75	Tokai Siest 6	Tokai Carbon Co., Ltd.
	Agente Suavizador	37,5	Agente Suavizador como se indica en la Tabla 5	
	Ácido Esteárico	1,5	BR-Ácido Esteárico	Nippon Oils & Fats Co., Ltd.
35 Amasadura Final	Óxido de Cinc	3	Blanco de Cinc N° 1	Hakusui Chemicals Inc.
	Azufre	1,8	Azufre	Karuizawa Refinement Co., Ltd.
	Acelerador de la vulcanización 1	1,5	NOCCELER DM	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.
	Acelerador de la vulcanización 2	0,8	NOCCELER DM	Ouchi Shinko Chemical Co., Ltd.

45 Fueron evaluadas por los métodos de evaluación anteriormente descritos las propiedades de rotura, las propiedades de pérdida y la resistencia al desgaste con respecto a la mezcla de caucho y otros varios ingredientes. Los valores de las propiedades físicas de las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de los Ejemplos 26 a 33 fueron expresados mediante índices haciendo de las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de los números correspondientes del Ejemplo comparativo 26 los controles y efectuando el cálculo fijando como de 100 los valores de las propiedades físicas de los controles. Los resultados de las evaluaciones están indicados en la Tabla 12.

55

60

65

Tabla 12

SBR Mezclado con Negro de Carbón		EJ. COM. 26	EJ. 26	EJ. 27	EJ. 28	EJ. 29	EJ. 30	EJ. 31	EJ. 32	EJ. 33	
Composición del Agente Suavizador	Aceite Nafténico Hidrogenado	0	1,5 (4%)	11,25	36 (96%)	37,5	-	-	-	-	
	C en la Tabla I (phr)	-	-	-	-	-	1,5 (4%)	13,1	36 (96%)	37,5	
	D en la Tabla I (phr)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	
Polimero Base	Asfalto como se indica en la Tabla 2 (phr)	37,5	36 (96%)	26,25	1,5 (4%)	0	36 (96%)	24,4	1,5 (4%)	0	
	Ejemplo de Producción 6	100	100	100	100	100	100	100	100	100	
Método de Adición del Agente Suavizador		ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	ext. c. ac.	
Componente de PCA en el Agente Suavizador (elusión con DMSO, % en peso)		0	0,1	0,5	1,7	1,8	0,0	0,9	2,4	2,5	
Caucho de Vulcanización	Propiedades de Rotura	100	99	101	98	98	99	99	98	98	
	Propiedad de Pérdida	Resistencia a la Rotura por Tracción a 25°C (Índice)	100	98	93	84	83	95	92	84	83
		tg δ a 0°C (Índice)	100	106	122	122	122	122	122	122	122
	Resistencia al Desgaste	100	101	111	105	105	105	102	112	106	
	Resistencia al Desgaste según Lambourne (Índice)										

ES 2 290 098 T3

Según los resultados que se indican en las Tablas, las mezclas de caucho y otros varios ingredientes de esta invención en las que se usan los agentes suavizadores con la relación en peso del (aceite nafténico hidrogenado)/(asfalto) de 95/5 a 5/95 de los Ejemplos 27 y 31 son superiores en cuanto a todas las propiedades de rotura, las propiedades de pérdida (al menos la característica de la tangente δ a 0°C y la tangente δ a 60°C) y la resistencia al desgaste, y queda claramente de manifiesto el efecto de la combinación del aceite nafténico hidrogenado y del asfalto.

Aplicabilidad industrial

Según esta invención, mezclando un agente suavizador que contiene menos de un 3% en peso de componente de PCA que incluye aceite nafténico hidrogenado y SBR o BR de una microestructura especificada, se obtiene según la anterior descripción una mezcla de caucho y otros varios ingredientes que es superior en cuanto a las características de rotura, a la característica de pérdida y a la resistencia al desgaste. Adicionalmente, esta invención también aporta una mezcla de caucho y otros varios ingredientes que presenta unas propiedades físicas que son equivalentes o superiores a las de una mezcla convencional de caucho y otros varios ingredientes en la que se usa un aceite aromático. Por consiguiente, esta invención puede ser aplicable a distintos productos de caucho, a una cubierta neumática, y en particular, a la banda de rodadura de una cubierta.

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

ES 2 290 098 T3

REIVINDICACIONES

1. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes que comprende:

5 un agente suavizador que incluye a un aceite nafténico hidrogenado del cual una cantidad de extracto de sulfóxido de dimetilo (DMSO) obtenida por el método IP 346 está controlada para ser de menos de un 3% en peso, y al menos un caucho seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de (1) un caucho de copolímero de estireno-butadieno con una cantidad de enlaces estirénicos en porcentaje molecular de un 10% en peso a un 60% en peso y con
10 una cantidad de enlaces vinílicos de la parte de butadieno de un 10% a un 80%, y (2) un caucho de butadieno con una cantidad de enlaces cis de al menos un 30%.

15 2. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes según la reivindicación 1, en la que dicha cantidad de enlaces estirénicos en porcentaje molecular del caucho de copolímero de estireno-butadieno es de un 20% en peso a un 50% en peso.

20 3. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes según la reivindicación 1 o la reivindicación 2, en la que dicha cantidad de enlaces vinílicos de la parte de butadieno del caucho de copolímero de estireno-butadieno es de un 10% a un 65%.

25 4. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que dicha cantidad de enlaces cis del caucho de copolímero de estireno-butadieno es de al menos un 60%.

30 5. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que dicho aceite nafténico hidrogenado tiene un contenido de hidrocarburo nafténico de al menos un 30% de CN según medición efectuada según la norma ASTM D2140.

35 6. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que dicho agente suavizador contiene adicionalmente asfalto con hasta un 5% en peso de un componente de asfalto.

40 7. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que una viscosidad cinética a 120°C de dicho asfalto es de hasta 300 mm²/segundo.

45 8. Mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes según la reivindicación 6 o la reivindicación 7, en la que una proporción de mezcla en peso entre el aceite nafténico hidrogenado y el asfalto según la expresión (aceite nafténico hidrogenado/asfalto) en dicho agente suavizador es de 95/5 a 5/95.

50 9. Banda de rodadura de una cubierta hecha usando la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.

55 10. Cubierta neumática hecha usando la mezcla no vulcanizada de caucho y otros varios ingredientes según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8.