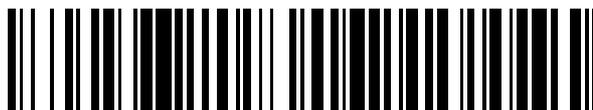


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 566 173**

51 Int. Cl.:

C08F 4/00 (2006.01)

C08F 210/00 (2006.01)

C08G 61/08 (2006.01)

C08J 3/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.02.2012 E 12703771 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.02.2016 EP 2673304**

54 Título: **Material de caucho con material de barrera de copolímeros de cicloolefina**

30 Prioridad:

11.02.2011 EP 11154240

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

11.04.2016

73 Titular/es:

**BASF SE (100.0%)
Carl-Bosch-Strasse 38
67056 Ludwigshafen am Rhein, DE**

72 Inventor/es:

**MÜLLER, KEVIN y
DAHMEN, STEFAN**

74 Agente/Representante:

CARPINTERO LÓPEZ, Mario

ES 2 566 173 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

Material de caucho con material de barrera de copolímeros de cicloolefina

La invención se refiere a un procedimiento para la modificación de un material de caucho con un material de barrera en forma de un copolímero, el cual puede prepararse mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP, por sus siglas en inglés) de (a) monómeros de olefina seleccionados de monómeros de olefina monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros de olefina bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y (b) monómeros de olefina policíclicos con al menos dos enlaces dobles C-C.

En neumáticos de vehículos resulta importante que esté asegurado que el aire comprimido o el gas de llenado con el valor de presión requerido y el volumen de gas necesario permita un funcionamiento del neumático operativo durante el mayor tiempo posible. Por eso, normalmente, los neumáticos convencionales están provistos en el espacio interior del neumático de una capa de goma impermeable al gas o lo menos permeable al gas posible. Esta capa interior de neumático sirve para el aislamiento del espacio interior lleno de gas y reemplaza la cámara de aire en neumáticos sin cámara. Como material puede usarse, por ejemplo, caucho de butilo o una mezcla de caucho vulcanizable que contiene halobutilo.

Se describen polimerizaciones por metátesis con apertura de anillo en el documento EP 1847558 A1 o en la solicitud de patente estadounidense 61/257063. Los homopolímeros preparados por polimerizaciones por metátesis con apertura de anillo de cicloolefinas de cicloocteno o de ciclopentadieno son frecuentemente materiales quebradizos, termoestables o que no forman película, los cuales son inadecuados para la formación de recubrimientos flexibles o tienen propiedades de barrera deficientes o la temperatura de transición vítrea no puede ajustarse al valor deseado. Están descritas polimerizaciones por metátesis con apertura de anillo para la representación de copolímeros de cicloolefinas en las solicitudes de patente estadounidenses 4025708 A, 3778420 A, 2007/0037940 A1, así como en las solicitudes EP 0488135 A2 y WO 2009/154849 A1. En la solicitud de patente estadounidense 4025708 A se propone el uso potencial de un copolímero de ciclopenteno y ciclopentadieno como material de neumático. En la solicitudes WO 00/46255 y WO 02/26858 A1 se describen una pluralidad de posibilidades de aplicación potenciales de copolímeros de cicloolefinas, entre otras su uso potencial como materiales de recubrimiento y/o adhesivos (documento WO 02/26858 A1).

El objetivo de la presente invención era poner a disposición un procedimiento para la modificación de productos de caucho. Productos de caucho son especialmente, pero no exclusivamente, neumáticos. Mediante el procedimiento deberían modificarse productos de caucho con materiales de barrera alternativos. Los materiales de barrera deberían poder aplicarse de manera sencilla, económica y eficiente y/o presentar propiedades de barrera de gas buenas o mejoradas. Objeto de la invención es un procedimiento para la modificación de un material de caucho, aplicándose al menos un copolímero sobre el material de caucho o introduciéndose en el material de caucho y pudiendo prepararse el copolímero mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de

- a) al menos un monómero de olefina seleccionado del grupo compuesto por monómeros de olefina monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros de olefina bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y
- b) al menos un monómero de olefina policíclico con al menos dos enlaces dobles C-C,

realizándose la modificación según uno o varios de los siguientes procedimientos: impregnación por imbibición, por pulverización o por esparcimiento, revestimiento, calandrado; y/o aplicándose el copolímero en forma de una dispersión acuosa del copolímero y formándose una película por secado de la dispersión sobre el sustrato de soporte.

Preferentemente, el copolímero se emplea en forma de una capa de polímero de un grosor de al menos 1 μm . Preferentemente, la relación molar de monómeros de olefina a) a monómeros de olefina policíclicos b) asciende de 99:1 a 15:85 o de 80:20 a 15:85.

Objeto de la invención también es, por consiguiente, un procedimiento para la modificación de un material de caucho con propiedades de barrera de gas, aplicándose al menos uno de los copolímeros anteriormente mencionados y descritos con más detalle a continuación sobre el material de caucho o introduciéndose en el material de caucho.

Objeto de la invención también es el uso de los copolímeros previamente mencionados y descritos con más detalle más adelante para la reducción de la permeabilidad al gas del material de caucho.

El material de caucho provisto del copolímero de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención presenta una propiedad de barrera de gas (por ejemplo, frente a aire, oxígeno, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, etc.), generándose o aumentándose la propiedad de barrera por el uso de acuerdo con la invención del copolímero. El término propiedad de barrera significa, en comparación con el sustrato de soporte no revestido, una transmisión o permeabilidad reducida en comparación con ciertas sustancias. Las propiedades de barrera de gas o de oxígeno pueden medirse, por ejemplo, con la prueba de permeabilidad descrita en los Ejemplos. Preferentemente, la velocidad de transmisión de oxígeno para sustratos revestidos de acuerdo con la invención asciende a menos del 30 %, especialmente a menos del 15 % o a menos del 5 %, por ejemplo, entre el 1 % y el 3 % del valor de los

sustratos no tratados (medida a 23 °C y al 85 % de humedad atmosférica).

Los copolímeros empleados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención pueden prepararse mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo. Por una reacción de metátesis se entiende, en general, una reacción química entre dos compuestos en la que un grupo se intercambia entre ambos reactivos. A este respecto, si se trata de una reacción de metátesis orgánica, se intercambian formalmente los sustituyentes de un enlace doble. No obstante, resulta especialmente importante la reacción de metátesis con apertura de anillo catalizada por complejo metálico de compuestos de cicloolefina orgánicos (del inglés "*ring opening metathesis polymerization*", abreviado ROMP), por la que pasan a ser accesibles las poliolefinas poliméricas. Como complejos metálicos catalizados se emplean especialmente complejos de carbeno metálico de la estructura general $\text{Met}=\text{CR}_2$, siendo R un resto orgánico. Por la elevada propensión a la hidrólisis de los complejos de carbeno metálico, las reacciones de metátesis pueden llevarse a cabo en disolventes orgánicos anhidros o en las olefinas en sí (véanse, por ejemplo, los documentos US-A 2008234451, EP-A 0824125). Para la prevención de etapas de limpieza costosas para la separación de grandes cantidades de disolvente o de olefinas sin reaccionar, la reacción de metátesis de olefinas también puede llevarse a cabo en medio acuoso (documento DE 19859191; solicitud de patente estadounidense 61/257063).

Los copolímeros empleados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se forman de

- a) al menos un monómero de olefina seleccionado del grupo compuesto por monómeros de olefina monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros de olefina bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y
- b) al menos un monómero de olefina policíclico con al menos dos enlaces dobles C-C.

La relación molar de monómeros de olefina a) a monómeros de olefina policíclicos b) asciende preferentemente de 80:20 a 15:85, preferentemente de 65:35 a 20:80.

Los monómeros de olefina a) presentan preferentemente una tensión anular de al menos 2 kcal/mol. Los monómeros de olefina policíclicos b) presentan preferentemente una tensión anular de al menos 15 kcal/mol, con respecto al anillo con la mayor tensión.

Monómeros de olefina a) son, por ejemplo, ciclobuteno, ciclopenteno, 2-metilciclopenteno-1, 3-metilciclopenteno-1, 4-metilciclopenteno-1, 3-butilciclopenteno-1, ciclohexeno, 2-metilciclohexeno-1, 3-metilciclohexeno-1, 4-metilciclohexeno-1, 1,4-dimetilciclohexeno-1, 3,3,5-trimetilciclohexeno-1, ciclohepteno, 1,2-dimetilciclohepteno-1, cis-cicloocteno, trans-cicloocteno, 2-metilcicloocteno-1, 3-metilcicloocteno-1, 4-metilcicloocteno-1, 5-metilcicloocteno-1, ciclonoeno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, ciclooctadieno, ciclohexadieno y norborneno, siendo más preferentes olefinas monocíclicas con un enlace doble C-C, especialmente cis-cicloocteno.

Monómeros de olefina policíclicos b) preferentes son dienos bicíclicos, por ejemplo, norbornadieno, dicitropentadieno (3a,4,7,7a-tetrahidro-1H-4,7-metano-indeno), biciclo[2.2.2]octa-2,5-dieno, biciclo[3.3.]octa-2,6-dieno y oligómeros de ciclopentadieno como, por ejemplo, triciclopentadieno. Resulta más preferente dicitropentadieno.

En una forma de realización preferente, el copolímero se forma mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de cis-cicloocteno y dicitropentadieno.

La preparación de los copolímeros empleados de acuerdo con el procedimiento de acuerdo con la invención se realiza preferentemente en medio acuoso. A este respecto, la reacción de metátesis con apertura de anillo puede realizarse de tal manera que se presenten agua y dispersante en un recipiente de polimerización, se disuelva en cicloolefina un complejo de carbeno organometálico empleado como catalizador, se introduzca la solución de cicloolefina/complejo metálico en la solución de dispersante acuosa, se transforme la macroemulsión de cicloolefina/complejo metálico formada a este respecto en una miniemulsión de cicloolefina/complejo metálico y esta se haga reaccionar a temperatura ambiente dando lugar a una dispersión de poliolefina acuosa. Preferentemente, la reacción de metátesis con apertura de anillo se realiza de tal manera que se presenten al menos una cantidad parcial del agua, al menos una cantidad parcial del dispersante, al menos una cantidad parcial de los monómeros en forma de una macroemulsión de monómero acuosa con un diámetro de gota medio de $\geq 2 \mu\text{m}$, después se transforma con aporte de energía la macroemulsión de monómeros en una miniemulsión de monómeros con un diámetro de gota medio $\leq 1500 \text{ nm}$, y después se añaden a la miniemulsión de monómeros obtenida a temperatura de polimerización la cantidad residual que queda opcionalmente del agua, la cantidad residual que queda opcionalmente del dispersante, la cantidad residual que queda opcionalmente de los monómeros y la cantidad total de un complejo de carbeno organometálico empleado como catalizador.

Como catalizadores de metátesis pueden emplearse complejos de carbeno organometálicos. Los metales son, por ejemplo, metales de transición de los subgrupos VI, VII u VIII, preferentemente molibdeno, wolframio, osmio, renio o rutenio, de los cuales son preferentes osmio y rutenio. Más preferentemente, se emplean complejos de rutenio-alquilideno. Tales catalizadores de metátesis son conocidos en el estado de la técnica y se describen, por ejemplo, en R. H. Grubbs (Ed.) "Handbook of Metathesis", 2003, Wiley-VCH, Weinheim, documentos WO 93/20111, WO 96/04289, WO 97/03096, WO 97/06185, J. Am. Soc. 1996, pág. 784-790, Dalton Trans. 2008, pág. 5791-5799 y en

Coordination Chemistry Reviews, 2007, 251, pág. 726-764.

La concentración de los copolímeros en las soluciones o dispersiones acuosas empleadas para el recubrimiento asciende preferentemente a al menos el 1 % en peso, especialmente a al menos el 5 % en peso y hasta el 50 o hasta el 70 % en peso. La mayoría de las veces el contenido de copolímeros se encuentra en la dispersión acuosa del 10 al 60 % en peso o del 15 al 55 % en peso, especialmente del 20 al 50 % en peso.

Dispersiones acuosas preferentes de copolímeros tienen a valores de pH de 4 y a una temperatura de 20 °C una viscosidad de 10 a 150 000 mPas, o de 200 bis 5000 mPas (medida con un viscosímetro de Brookfield a 20 °C, 20 rpm, husillo 4). El tamaño de partícula medio de las partículas de copolímero dispersadas en la dispersión acuosa es, por ejemplo, de 0,02 a 100 µm, preferentemente de 0,05 a 10 µm. Puede determinarse, por ejemplo, con ayuda de la microscopía óptica, de la dispersión de la luz, de la cromatografía hidrodinámica o de la microscopía electrónica de criofractura.

Los componentes de caucho del material de caucho pueden estar seleccionados, por ejemplo, de caucho de dieno, caucho natural, caucho de butilo, poliisopreno sintético, polibutadieno, copolímero de estireno-butadieno, caucho de isopreno-butadieno, caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de etileno-propileno y caucho de cloropreno.

Preferentemente, en el material de caucho, se trata de un componente de un neumático, especialmente una capa interior de neumático de un neumático o una carcasa de neumático de un neumático.

En una forma de realización, los materiales de caucho en sí se modifican con una solución o dispersión acuosa al menos de uno de los copolímeros anteriormente descritos. En otra forma de realización, los componentes de un objeto que contiene caucho, especialmente de neumáticos, se modifican con el material de barrera y se introducen en el objeto que contiene caucho, preferentemente neumáticos. Por ejemplo, el hilo de cordón textil de neumáticos puede modificarse con los copolímeros que se emplean de acuerdo con la invención.

Objeto de la invención es un procedimiento para la modificación de un material de caucho, aplicándose al menos uno de los copolímeros descritos en la presente sobre el material de caucho o introduciéndose en el material de caucho. La modificación se realiza según uno o varios de los siguientes procedimientos: impregnación por imbibición, por pulverización o por esparcimiento, revestimiento, calandrado. Las soluciones o dispersiones empleadas para el recubrimiento pueden contener otros aditivos o coadyuvantes, por ejemplo, espesantes para la regulación de la reología, coadyuvantes de humectación, sustancias de relleno orgánicas o inorgánicas o aglutinantes.

Preferentemente, el copolímero se aplica en forma de una dispersión acuosa del copolímero y se forma una película por secado de la dispersión sobre el sustrato de soporte.

También es objeto de la invención un procedimiento para la modificación de un material de caucho en el que el material de caucho es un componente de un neumático.

La aplicación como película puede realizarse como película de pulverización o de extensión, por ejemplo, por procedimiento de rodillos, de rasqueta, de cepillo de aire o de estucado de fundición. La aplicación también puede realizarse como hoja, la cual sirve de soporte y, en este caso, se pega o se reticula (vulcanizada) a la carcasa. Soportes de hoja adecuados son, por ejemplo, soportes de hoja de caucho, de poliolefina, de poliéster, de poliamida o de poliuretano.

De manera alternativa, también puede realizarse una aplicación del copolímero en forma de un laminado entre dos hojas de soporte, pegándose o reticulándose el laminado, en este caso, a la carcasa.

En consecuencia, también es objeto de la invención un procedimiento para la modificación de un material de caucho en el que el material de caucho es una capa interior de neumático de un neumático o una carcasa de neumático de un neumático.

Los copolímeros también pueden emplearse como película autoportante.

La aplicación puede efectuarse, por ejemplo, sobre máquinas de recubrimiento de manera que se aplique la composición de recubrimiento sobre una hoja de soporte de un plástico. Siempre y cuando se usen materiales en forma de banda, la dispersión de polímero se aplica normalmente desde una cuba por un rodillo de aplicación y se nivelan con ayuda de un cepillo de aire.

Otras posibilidades de aplicar el recubrimiento son, por ejemplo, con ayuda del procedimiento de grabado inverso, con procedimientos de pulverización o con una rasqueta de rodillo o con otros procedimientos de recubrimiento conocidos por el experto. A este respecto, el sustrato de soporte está revestido al menos en un lado, es decir, puede estar revestido en un lado o en ambos lados.

Para mejorar aún más la adherencia sobre una hoja, la hoja portante puede someterse previamente a un tratamiento corona o, de manera alternativa, emplearse promotores de la adhesión como, por ejemplo, polietileniminas. Las

cantidades aplicadas sobre los materiales planos son, por ejemplo, preferentemente de 1 a 800 g (polímero, sólido) por m², preferentemente de 1 a 400 g/m² o de 5 a 200 g/m². Tras la aplicación de las composiciones de recubrimiento sobre los sustratos de soporte, se evapora el disolvente o el dispersante. Para esto, puede conducirse, por ejemplo, el material en funcionamiento continuo por un canal de secado que puede estar provisto de un dispositivo de radiación infrarroja. Después, se conduce el material recubierto y secado por un rodillo de refrigeración y finalmente se enrolla. El grosor del recubrimiento secado asciende a al menos 1 µm, preferentemente de 1 a 400 µm, más preferentemente de 5 a 200 µm. El grosor de las hojas de soporte se encuentra, en general, en el intervalo de 10 µm a 1 cm.

Los sustratos recubiertos según el procedimiento de acuerdo con la invención muestran un excelente efecto de barrera de gas. Por esta propiedad, son aptos los materiales de caucho modificados de acuerdo con la invención, especialmente para neumáticos.

Ejemplos

Se emplearon las siguientes dispersiones de copolímeros (las relaciones de monómero se refieren a relaciones molares):

15 Dispersión D1:

Dispersión de poli(diciclopentadieno-co-octenámico) acuosa al 30 %, preparada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de diciclopentadieno y cis-cicloocteno (50:50) usando un catalizador de rutenio-alquilideno. Tamaño de partícula promedio numérico: 270 nm

Dispersión D2:

20 Dispersión de poli(diciclopentadieno-co-octenámico) acuosa al 30 %, preparada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de diciclopentadieno y cis-cicloocteno (60:40) usando un catalizador de rutenio-alquilideno.

Dispersión D3:

25 Dispersión de poli(diciclopentadieno-co-octenámico) acuosa al 30 %, preparada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de diciclopentadieno y cis-cicloocteno (70:30) usando un catalizador de rutenio-alquilideno.

Dispersión D4:

30 Dispersión de poli(diciclopentadieno-co-octenámico) acuosa al 40 %, preparada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) usando un catalizador de rutenio-alquilideno de diciclopentadieno y cis-cicloocteno (50:50). Tamaño de partícula promedio numérico de las partículas de látex dispersadas: 265 nm

Dispersión D5:

Dispersión de poli(diciclopentadieno-co-octenámico) acuosa al 30 %, preparada mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo (ROMP) de diciclopentadieno y cis-cicloocteno (2:98) usando un catalizador de rutenio-alquilideno. Tamaño de partícula promedio numérico: 419 nm

35 Determinación de la permeabilidad al oxígeno de una hoja de polialquilenámico autoportante:

La preparación de las hojas se realizó por vertido de una dispersión de polialquilenámico en un molde de silicona con las medidas de 15 cm x 10 cm x 0,5 cm (longitud x anchura x altura). La película de dispersión vertida se secó durante 48 horas a 25 °C y a continuación se templó durante 10 minutos a una temperatura de 65 °C.

40 Las permeabilidades al oxígeno secas y húmedas se midieron con un MOCON OXTRAN[®] 2/21, cuyo principio de medida se basa en el procedimiento de gas portador (ASTM D-3985). En el procedimiento de gas portador, las películas de muestra enmascaradas se incorporan (sin material de soporte) con una superficie, en este caso de 5 cm², a una célula hermética con cavidad por ambos lados. Sobre uno de los lados de la muestra se desvía un gas portador (95 % de N₂ y 5 % de H₂) y sobre el otro lado el gas de medida (100 % de O₂) sin presión. El gas de medida que se difunde por la muestra se aloja por el gas portador y se dirige a un sensor coulométrico. Por lo tanto, la concentración de oxígeno se puede calcular como función del tiempo. Todas las medidas se llevaron a cabo a 23° Celsius y a una humedad ambiental relativa (HR) definida. Ambos lados de la muestra se expusieron a la humedad ambiental definida. El acondicionamiento del aparato y de la muestra duró aproximadamente una media hora. El tiempo de funcionamiento de la máquina para las medidas ascendió de 1 a 4 días. De cada muestra se llevó a cabo una determinación doble. Para el procedimiento de medida, se normalizaron la tasa de transmisión (cm³/(m²*día)) de la muestra con el grosor promedio de la hoja, que se determinó en 5 puntos distintos, a 1 µm y a 0,1 mPa. Por esta normalización se produjo la tasa de permeación [cm³µm/(m²*día*mPa)].

En una primera medida, se determinó la permeabilidad al oxígeno en condiciones secas. En una segunda medida, se determinó la permeabilidad al oxígeno en condiciones húmedas (85 % de humedad relativa). Los resultados están expuestos en la Tabla 1. El espesor de hoja ascendió a 386,8 µm.

Tabla 1: Permeabilidad al oxígeno de una hoja de polialquilenámero autoportante

Muestra	Tasa de transmisión 23 °C, seco [[cm ³ /(m ² *día)]	Tasa de permeación 23 °C, seco [cm ³ µm/(m ² *día*mPa)]	Tasa de permeación 23 °C, 85 % HR [cm ³ /(m ² *día)]	Tasa de permeación 23 °C, 85 % HR [cm ³ µm/(m ² *día*mPa)]
D1	0,272	104,8	0,254	98,247

5 Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de una hoja de polialquilenámero autoportante:

La preparación de la hoja se realizó como se ha descrito anteriormente. La medida de las permeabilidades al vapor de agua se realizó al 85 % de humedad ambiental relativa con un MOCON PERMATRAN- W® 3/33, cuyo principio de medida se basa igualmente en el procedimiento de gas portador. El aparato funciona según la norma ASTM F-1249. En el procedimiento de gas portador, las películas de muestra enmascaradas se incorporan (sin material de soporte) con una superficie, en este caso de 5 cm², a una célula hermética con cavidad por ambos lados. Sobre uno de los lados de la muestra se desvía un gas portador (N₂ seco) y sobre el otro lado el gas de medida (N₂ + vapor de agua) sin presión. El gas de medida que se difunde por la muestra se aloja por el gas portador y se dirige a un sensor selectivo. En aparatos de medida de vapor de agua se emplea un sensor IR. Por lo tanto, la concentración de vapor de agua se puede calcular como función del tiempo. Las medidas se llevaron a cabo a 23° Celsius. El acondicionamiento del aparato duró aproximadamente 30 minutos. El tiempo de funcionamiento de la máquina para todas las medidas ascendió de 1 a 4 días. La tasa de transmisión de la muestra se midió con una regulación lo más exacta posible de la humedad ambiental relativa del 85 %, el pequeño error metrológico en la regulación de la humedad se corrigió a continuación por cálculo. A este respecto, se supuso que la tasa de transmisión se correlaciona linealmente con la humedad ambiental relativa en el intervalo de medida. Para el procedimiento de medida, se normalizó la tasa de transmisión (g/(m²*día)) de la muestra con el grosor promedio de la hoja, que se determinó en 5 puntos distintos. Por esta normalización se produjo la tasa de permeación (*día). Los resultados están expuestos en la Tabla 2. El espesor de hoja ascendió a 320 µm.

Tabla 2: Permeabilidad al vapor de agua de una hoja de polialquilenámero autoportante

Muestra	Tasa de transmisión 23 °C, 85 % HR [g/(m ² *día)]	Tasa de permeación 23 °C, 85 % HR [g*µm/(m ² *día)]
D1	3,76	1203

Determinación de la permeabilidad al oxígeno de una hoja de caucho recubierta con polialquilenámero:

25 El efecto de barrera al oxígeno se midió por determinación de la transmisión de oxígeno de un sustrato de caucho natural recubierto con poli(diciclopentadien-co-octenámero). La determinación de la barrera al oxígeno se llevó a cabo con un MOCON OXTRAN® 2/21, cuyo principio de medida se basa en el procedimiento de gas portador (norma ASTM D-3985). Se midió a 23 °C con aire sintético (21 % de oxígeno). De cada muestra se llevó a cabo una determinación doble. El efecto de barrera al oxígeno se midió al 0 % y al 85 % de humedad ambiental relativa.

30 Muestra 1:

Caucho natural no recubierto (empresa Erwin Telle GmbH, Núremberg),
Grosor de sustrato: 346 µm

Muestra 2:

35 Un sustrato de caucho natural (empresa Erwin Telle GmbH, Núremberg) con un grosor de 346 µm se lavó con etanol, se recubrió con poli(diciclopentadien-co-octenámero) de la dispersión D1, se secó 10 minutos a 50 °C y a continuación se almacenó 7 días a temperatura ambiente. El espesor del recubrimiento de poli(diciclopentadien-co-octenámero) sobre el sustrato de caucho natural ascendió a 8 µm.

Los resultados del efecto de barrera al oxígeno están resumidos en la Tabla 1:

ES 2 566 173 T3

Tabla 1:

Muestra	Tasa de transmisión [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{día})$], 0 % de humedad ambiental relativa	Tasa de transmisión [$\text{cm}^3/(\text{m}^2 \cdot \text{día})$], 85% de humedad ambiental relativa
Muestra 1	5010	5080
Muestra 2	66,1	93,5

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la modificación de un material de caucho, aplicándose al menos un copolímero sobre el material de caucho o introduciéndose en el material de caucho y pudiendo prepararse el copolímero mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de
- 5 a) al menos un monómero de olefina seleccionado del grupo compuesto por monómeros de olefina monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros de olefina bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y
b) al menos un monómero de olefina policíclico con al menos dos enlaces dobles C-C,
- 10 realizándose la modificación según uno o varios de los siguientes procedimientos: impregnación por imbibición, por pulverización o por esparcimiento, revestimiento, calandrado;
y/o aplicándose el copolímero en forma de una dispersión acuosa del copolímero y formándose una película sobre el sustrato de soporte por secado de la dispersión.
2. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la relación molar de monómeros de olefina a) a monómeros de olefina policíclicos b) asciende a de 99:1 a 15:85, preferentemente de 80:20 a 15:85.
- 15 3. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los monómeros de olefina a) presentan una tensión anular de al menos 2 kcal/mol y porque los monómeros de olefina policíclicos b) están seleccionados de dienos bicíclicos con una tensión anular de al menos 15 kcal/mol.
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el copolímero puede prepararse mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de cis-cicloocteno y dicitlopentadieno.
- 20 5. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** los componentes de caucho del material de caucho están seleccionados de caucho de dieno, caucho natural, caucho de butilo, poliisopreno sintético, polibutadieno, copolímero de estireno-butadieno, caucho de isopreno-butadieno, caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de etileno-propileno y caucho de cloropreno.
- 25 6. Procedimiento según una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** en el caso del material de caucho se trata de un componente de un neumático.
7. Procedimiento según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** en el caso del material de caucho se trata de una capa interior de neumático de un neumático o de una carcasa de neumático de un neumático.
8. Uso de un copolímero para la reducción de la permeabilidad al gas del material de caucho, pudiendo prepararse el copolímero mediante polimerización por metátesis con apertura de anillo de
- 30 a) al menos un monómero de olefina seleccionado del grupo compuesto por monómeros de olefina monocíclicos con uno o dos enlaces dobles C-C endocíclicos y monómeros de olefina bicíclicos con un enlace doble C-C endocíclico y
b) al menos un monómero de olefina policíclico con al menos dos enlaces dobles C-C.
- 35 9. Uso según la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el copolímero se usa en forma de una dispersión acuosa del copolímero para la preparación de una película de barrera.
10. Uso según una de las reivindicaciones de uso anteriores, **caracterizado porque** la relación molar de monómeros de olefina a) a monómeros de olefina policíclicos b) asciende a de 80:20 a 15:85 y/o porque el copolímero se emplea con un grosor de capa de al menos 1 μm .