

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 584 416**

51 Int. Cl.:

**C08G 61/08** (2006.01)

**C09D 165/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2013 E 13745639 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.04.2016 EP 2882790**

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

30 Prioridad:

**13.08.2012 US 201261682334 P**  
**13.08.2012 EP 12180272**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**27.09.2016**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SMIT, THEO;**  
**MÜLLER, KEVIN;**  
**DAHMEN, STEFAN;**  
**NEGRETE HERRERA, NORMA LIDIA y**  
**STURM, BERNHARD**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

**ES 2 584 416 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 al uso de un copolímero determinado para reducir la permeabilidad a los gases del material de caucho. La invención también se refiere a un material de caucho provisto de un material de barrera en forma del copolímero. El copolímero se puede producir mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo de a) un primer monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con por lo menos un doble enlace C-C endocíclico, en el que en posición alfa con respecto al doble enlace no está presente ningún átomo de carbono terciario que porta un átomo de hidrógeno, y b) un segundo monómero de olefina con un doble enlace C-C seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con un doble enlace C-C endocíclico, en el que en posición alfa con respecto al doble enlace está presente un átomo de carbono terciario que porta un átomo de hidrógeno y, en el que el copolímero está oxidado al menos en parte.

En los neumáticos de vehículos es importante asegurar que el aire comprimido o el gas de relleno tengan el valor de presión requerido y el volumen de gas necesario para mantener el funcionamiento del neumático con capacidad funcional durante un período máximo. Por esta razón, habitualmente el interior de los neumáticos convencionales tiene una capa de caucho que es impermeable a los gases o que tiene permeabilidad mínima a los gases. Esta capa interna de neumático sirve para sellar el interior lleno de gas, y en neumáticos sin cámara de aire actúa como reemplazo para la cámara. Como material puede usarse, por ejemplo, mezcla de caucho vulcanizable que contiene halobutilo, o caucho de butilo.

Los polímeros (polialquénámeros) producidos mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo se describen en el documento EP 1847558 A1 o en la solicitud de patente de los Estados Unidos 61/257063. Los homopolímeros producidos por medio de polimerización de metátesis con apertura de anillo de cicloolefinas a partir de cicloocteno o a partir de ciclopentadieno son a menudo materiales frágiles que son termoestables o no forman películas, que no son adecuados para la formación de recubrimientos flexibles, o tienen malas propiedades de barrera, o la temperatura de transición vítrea no puede ajustarse al valor deseado. Los polialquénámeros también se describen en los documentos US 4025708, US 3778420, EP0488135, WO 2009/154849, WO 00/46255 y WO 02/26858. Los documentos no describen el uso de polialquénámeros oxidados para aplicaciones de barrera a los gases.

El uso de determinados copolímeros producidos por medio de polimerización de metátesis con apertura de anillo de cicloolefinas como barrera a los gases para materiales de caucho se describe en la solicitud de patente internacional no publicada previamente WO 2012/107418 A1 así como en el documento WO 2012/028530 A1.

Era objetivo de la presente invención proporcionar materiales de barrera alternativos para productos de caucho, en particular para neumáticos, que se pueden aplicar de una manera simple, económica y eficiente, y/o que presentan propiedades buenas o mejoradas de barrera a los gases.

Es objeto de la invención el uso de un copolímero para reducir la permeabilidad a los gases del material de caucho, en el que el copolímero se puede producir mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo de

a) por lo menos un primer monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica (preferentemente monocíclica) con por lo menos un doble enlace C-C endocíclico, en el que en posición alfa con respecto al doble enlace no está presente ningún átomo de carbono terciario que porta un átomo de hidrógeno, y

b) por lo menos un segundo monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con un (es decir, un único) doble enlace C-C endocíclico, en el que en posición alfa con respecto al doble enlace está presente un átomo de carbono terciario que porta un átomo de hidrógeno,

en el que el copolímero está oxidado al menos en parte, y

en el que el copolímero no o solo en menos del 1 % en moles, con respecto a la suma de los monómeros, está producido a partir de monómeros de olefina policíclica con por lo menos dos dobles enlaces C-C.

Es objeto de la invención también un material de caucho dotado de un material de barrera en forma del copolímero mencionado con anterioridad y que se describe en más detalle a continuación, en el que el copolímero está oxidado al menos en parte.

Preferentemente, el copolímero se utiliza en forma de una capa de polímero de un grosor de por lo menos 1  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, la relación molar de monómeros de olefinas a) con respecto a monómeros de olefina policíclica b) asciende a de 99:1 a 1:99; preferentemente es de 90:10 a 10:90; de manera especialmente preferente de 50:50 a 80:20.

Es también objeto de la invención un neumático que comprende un material de caucho de acuerdo con la invención.

Es también objeto de la invención un procedimiento para dotar a un material de caucho de propiedades de barrera a los gases, en el que por lo menos uno de los copolímeros mencionados con anterioridad, y que se describen en más

detalle a continuación, se aplica al material de caucho o se introduce en el material de caucho.

El material de caucho dotado del copolímero de acuerdo con la invención presenta una propiedad de barrera a los gases (por ejemplo, frente al aire, oxígeno, nitrógeno, argón, dióxido de carbono, vapor de agua, etc.), produciéndose o reforzándose la propiedad de barrera por el uso de acuerdo con la invención del copolímero. La expresión propiedad de barrera significa una reducción de la transmisión o permeabilidad con respecto a ciertas sustancias, en comparación con el sustrato de soporte sin recubrir. Las propiedades de barrera a los gases o a oxígeno se pueden medir, por ejemplo, con el ensayo de permeabilidad descrito en los ejemplos. Preferentemente, la tasa de transmisión de oxígeno para sustratos recubiertos de acuerdo con la invención asciende a menos del 30%, en particular menos del 15%, o menos del 5%, por ejemplo entre el 0,1% y el 3% del valor de los sustratos no tratados (medido a 23 °C y 85% de humedad relativa del aire).

Los copolímeros utilizados de acuerdo con la invención se pueden producir mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo. Por una reacción de metátesis se entienden muy en general, una reacción química entre dos compuestos en la que se intercambia un grupo entre dos componentes de reacción. Si, a este respecto, se trata de una reacción de metátesis orgánica, se intercambian formalmente los sustituyentes en un enlace doble. Sin embargo, es de especial importancia la reacción de metátesis con apertura de anillo catalizada por complejo de metal de compuestos orgánicos de cicloolefina ("ring opening metathesis polymerization" polimerización de metátesis con apertura de anillo, abreviado ROMP), mediante la cual puede accederse a poliolefinas poliméricas. Como complejos de metales catalíticos se utilizan en particular complejos de metal-carbeno de estructura general  $\text{Met}=\text{CR}_2$ , en el que R significa un resto orgánico. Debido a que los complejos de metal-carbeno son muy susceptibles a la hidrólisis, las reacciones de metátesis se pueden llevar a cabo en disolventes orgánicos anhídrico o en las olefinas en sí (véanse por ejemplo los documentos US-A 2008234451, EP-A 0.824.125). Con el fin de evitar etapas de purificación complicadas para la eliminación de grandes cantidades de disolvente o de olefinas sin reaccionar, también es posible llevar a cabo la reacción de metátesis de olefinas en un medio acuoso (DE 19859191; solicitud de patente de los Estados Unidos 61/257063).

Los copolímeros utilizados de acuerdo con la invención se forman a partir de

a) por lo menos un primer monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con por lo menos un doble enlace C-C endocíclico, en el que en posición alfa con respecto al doble enlace no está presente ningún átomo de carbono terciario que porta un átomo de hidrógeno, y

b) por lo menos un segundo monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con un doble enlace C-C endocíclico, en el que en posición alfa con respecto al doble enlace está presente un átomo de carbono terciario que porta un átomo de hidrógeno,

en el que el copolímero no o en menos del 1 % en moles, preferentemente en menos del 0,9% en moles o menos del 0,8% en moles, con respecto a la suma de los monómeros, está producido a partir de monómeros de olefina policíclica con por lo menos dos dobles enlaces C-C.

En el caso de los copolímeros se trata preferentemente de hidrocarburos puros, es decir, hidrocarburos no sustituidos con heteroátomos. Los copolímeros están oxidados preferentemente por lo menos en parte en los átomos de C terciarios en posición alfa con respecto al doble enlace endocíclico.

La relación molar de monómeros de olefina a) con respecto a monómeros de olefina b) asciende preferentemente a de 99:1 a 1:99; preferentemente de 90:10 a 10:90; de manera especialmente preferente de 50:50 a 80:20.

Los monómeros de olefina a) son, por ejemplo, ciclobuteno, ciclopenteno, 2-metilciclopent-1-eno, 4-metilciclopent-1-eno, ciclohexeno, 2-metilciclohex-1-eno, 4-metilciclohex-1-eno, 1,4-dimetilciclohex-1-eno, 3,3,5-trimetilciclohex-1-eno, ciclohepteno, 1,2-dimetilciclohept-1-eno, cis-cicloocteno, trans-cicloocteno, 2-metilciclooct-1-eno, 4-metilciclooct-1-eno, 5-metilciclooct-1-eno, ciclononeno, ciclodeceno, cicloundeceno, ciclododeceno, ciclooctadieno, ciclopentadieno y ciclohexadieno, prefiriéndose especialmente olefinas monocíclicas con un doble enlace C-C, en particular, cis-cicloocteno.

Los monómeros de olefina cíclica preferidos b) que presentan solo un único doble enlace C-C son 3-alkil-cicloalqu-1-enos con preferentemente de 1 a 10, o de 1 a 4, átomos de C en el grupo alquilo, y que preferentemente tienen de 5 a 8 átomos de C en el anillo de cicloalqueno, así como olefinas bicíclicas, por ejemplo, norborneno. Son adecuados, por ejemplo compuestos de 3-metilciclopent-1-eno, 3-butilciclopent-1-eno, 3-metilciclohex-1-eno, 3-metilciclooct-1-eno, 3-propilciclopent-1-eno y 3-metilciclooct-1-eno. El norborneno se prefiere en particular. Preferentemente no se usan dienos policíclicos como el monómero de olefina b). Por término "policíclico" se entienden compuestos con por lo menos dos sistemas de anillo.

En una forma de realización preferida, el copolímero está formado mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo de cis-cicloocteno y norborneno.

La producción de los copolímeros utilizados de acuerdo con la invención tiene lugar preferentemente en medio acuoso. A este respecto, la reacción de metátesis con apertura de anillo puede tener lugar de tal manera que se disponen agua y un agente de dispersión en un recipiente de polimerización, se disuelve en la cicloolefina, un

complejo de carbeno organometálico utilizado como catalizador, se introduce la solución de cicloolefina/complejo de metal en la solución acuosa de agente de dispersión, se convierte la macroemulsión cicloolefina/complejo de metal formada a este respecto en una miniemulsión de cicloolefina/complejo de metal, y se hace reaccionar a temperatura ambiente para dar una dispersión acuosa de poliolefina. Preferentemente, la reacción de metátesis con apertura de  
 5 tiene lugar de tal manera que por lo menos una parte parcial del agua, por lo menos una parte de agente de dispersión, por lo menos una cantidad parcial de los monómeros en forma de una macroemulsión acuosa de monómero con un diámetro de una gota promedio  $\geq 2 \mu\text{m}$ , después, con la introducción de energía, se convierte la macroemulsión de monómero en una miniemulsión de monómero con un diámetro de gota promedio  $\leq$  a 1500 nm, y después a la miniemulsión de monómeros obtenida, a temperatura de polimerización, se añade la cantidad residual  
 10 restante opcionalmente del agua, la cantidad residual restante opcionalmente del agente de dispersión, la cantidad residual restante opcionalmente de los monómeros, y la cantidad total de un complejo de carbeno organometálico utilizado como catalizador.

Como catalizadores de metátesis pueden utilizarse complejos de carbeno organometálicos. Los metales son, por ejemplo, metales de transición del sexto, séptimo, u octavo grupo de transición, preferentemente molibdeno,  
 15 tungsteno, osmio, renio o rutenio, entre los que se da preferencia al osmio y al rutenio. De manera especialmente preferente se utilizan complejos de rutenio-alquilideno. Los catalizadores de metátesis de este tipo se conocen de la técnica anterior 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, páginas 784-790, Dalton Trans. 2008, páginas 5791 a 5799, y en Coordination Chemistry Reviews, 2007, 251, páginas 726 a 764.

20 La concentración de los copolímeros en las soluciones o dispersiones acuosas utilizadas para el recubrimiento preferentemente asciende preferentemente por lo menos al 1% en peso, en particular por lo menos el 5% en peso, y hasta el 50, o hasta el 70% en peso. El contenido de los copolímeros en la dispersión acuosa es en su mayoría del 10 al 60% en peso, o del 15 al 55% en peso, en particular del 20 al 50% en peso.

25 La viscosidad de las dispersiones acuosas preferidas de los copolímeros a valores de pH de 4 y a una temperatura de 20 °C es de 10 a 150.000 mPas, o de 200 a 5000 mPas (medida con un viscosímetro Brookfield a 20 °C y 20 rpm, husillo 4). El tamaño promedio de partícula de las partículas de copolímero dispersadas en la dispersión acuosa asciende, por ejemplo, a de 0,02 a 100  $\mu\text{m}$ , preferentemente de 0,05 a 10  $\mu\text{m}$ . Se puede determinar, por ejemplo, con la ayuda de microscopía óptica, de dispersión de la luz, de cromatografía hidrodinámica, o de microscopía electrónica de fractura por congelación.

30 La oxidación de los copolímeros se puede alcanzar mediante almacenamiento en un ambiente que contiene oxígeno, preferentemente con el uso de la energía radiante, energía térmica, y/o aceleradores de oxidación. Por ejemplo, los copolímeros se pueden oxidar en el aire a la luz del día y a temperatura ambiente (20 °C), por ejemplo, ante el almacenamiento del copolímero o de películas de copolímero, o de sustratos recubiertos con el copolímero durante, por ejemplo, dos a tres semanas. La oxidación se puede acelerar a través de energía radiante, energía  
 35 térmica, radiación gamma y/o aceleradores de oxidación químicos, por ejemplo, compuestos de metales de transición conocidos para este fin. Los ejemplos de oxidantes que se pueden utilizar son oxígeno y peróxidos.

Los constituyentes de caucho del material de caucho se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir 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.  
 40

Preferentemente, en el caso del material de caucho se trata de un constituyente de un neumático, en particular una capa interna de neumático, o una carcasa de neumático de un neumático.

45 En una forma de realización, los propios materiales de caucho están provistos de una solución o dispersión acuosa de por lo menos uno de los copolímeros descritos con anterioridad. En otra forma de realización, los constituyentes de un objeto que contiene caucho, en particular de los neumáticos, se dotan del material de barrera y se introducen en el objeto que contiene caucho, preferentemente el neumático. Por ejemplo, el inserto de cordón de fibra de neumáticos puede ser dotado de los copolímeros que van a utilizarse de acuerdo con la invención.

50 Es objeto de la invención también un procedimiento para modificar un material de caucho, en el que por lo menos uno de los copolímeros descritos en la presente memoria se aplica al material de caucho o se introduce en el material de caucho. La modificación se puede alcanzar, por ejemplo, de acuerdo con uno o varios de los siguientes métodos: impregnación, pulverización, extensión, recubrimiento, calandrado. Las dispersiones o soluciones utilizadas para el procedimiento de recubrimiento pueden comprender además aditivos o agentes auxiliares, por ejemplo, espesantes para ajustar la reología, agentes auxiliares humectantes, cargas orgánicas o inorgánicas, o aglutinantes.

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

Es objeto de la invención también un neumático que comprende un material de caucho de acuerdo con la invención. A este respecto, el copolímero puede haber sido aplicado por uno o más de los siguientes métodos:

- aplicación en por lo menos una parte de la superficie o en toda la superficie de la capa interna de neumático;
- introducción en el material de la capa interna de neumático;
- como película, como lámina sin soporte, o como recubrimiento de un soporte de lámina, en el que las películas o láminas se pueden haber introducido además de una capa interna de neumático a base de caucho, o como
- 5 reemplazo de una capa interna de neumático, en el interior del neumático;
- como aglutinante o recubrimiento de un inserto de cordón de fibra del neumático;
- como laminado entre dos o más láminas de apoyo, que está introducido en el interior del neumático.

La aplicación como película puede tener lugar como película de pulverización o película de extensión, por ejemplo, a través de procesos que utilizan rollos, rodillos distribuidores de tinta, aerógrafos o recubrimiento fundido. La

10 aplicación puede tener lugar también como lámina, que sirve como soporte y después se une a la carcasa por medio de unión por adhesivo o reticulación (vulcanización). Los soportes de lámina adecuados son, por ejemplo, soportes de lámina de caucho, poliolefina, poliéster, poliamida o poliuretano.

Como alternativa, también es posible utilizar el copolímero en forma de un laminado entre dos láminas de apoyo, pegándose o reticulándose el laminado se une a la carcasa.

15 Los copolímeros también se pueden utilizar en forma de película autoportante.

El uso puede efectuarse, por ejemplo, en máquinas de recubrimiento de tal manera que la composición de recubrimiento se aplica sobre una lámina de soporte de un plástico. En la medida en que se utilizan los materiales en forma de banda, la dispersión de polímero se aplica, habitualmente, en forma de canal por medio de un rodillo aplicador, y se nivela con la ayuda de un aerógrafo.

20 Otras posibilidades de aplicación del recubrimiento se logran con el uso del procedimiento de grabado inverso, con procesos de pulverización, o con un rodillo distribuidor o con otros procedimientos de recubrimiento conocidos por el experto. El sustrato de soporte está recubierto, a este respecto, en por lo menos un lado, es decir, puede estar recubierto en uno o ambos lados.

Con el fin de alcanzar una mejora adicional en la adherencia sobre una lámina, la lámina de soporte puede ser sometida previamente a un tratamiento de corona o, como alternativa, se pueden utilizar promotores de adherencia, tales como, por ejemplo, polietileniminas. Las cantidades aplicadas sobre los materiales planos ascienden, por ejemplo, preferentemente a de 1 a 800 g (polímero, sólido) por m<sup>2</sup>, o 1 a 400 g/m<sup>2</sup>, o de 5 a 200 g/m<sup>2</sup>. Una vez que las composiciones de recubrimiento se han aplicado sobre los sustratos de soporte, el medio de solución o dispersión se evapora. Para ello, por ejemplo en el caso de funcionamiento continuo, el material se puede pasar a través de un canal de secado, que puede estar equipado con un aparato de irradiación infrarroja. El material recubierto y secado después se conduce a través de un rodillo de enfriamiento y finalmente se enrolla. El grosor del recubrimiento secado asciende por lo menos a 1 µm, preferentemente de 1 a 400 µm, en particular de 5 a 200 µm. El grosor de las láminas de soporte se encuentra en general en el intervalo de 10 µm a 1 cm. El copolímero en la superficie de la capa de copolímero es a este respecto está oxidado por lo menos en parte. En el caso de capas más

35 gruesas, el núcleo del recubrimiento puede contener copolímero no oxidado.

Los sustratos recubiertos de acuerdo con la invención muestran un excelente efecto de barrera a los gases.

### Ejemplos

Se utilizaron las siguientes dispersiones de homopolímero y de copolímero (las relaciones de monómeros de los copolímeros se refieren a relaciones molares):

40 Dispersión D1 (comparación):

Dispersión acuosa de polioctenámico al 30% producida por medio de polimerización de metátesis con apertura de anillo (ROMP) de cis-cicloocteno con el uso de un catalizador de rutenio-alquilideno.  
Tamaño de partícula promedio en número: 378 nm

Dispersión D2:

45 Dispersión acuosa de poli(norborneno-co-octenámico) al 30% producida por medio de polimerización de metátesis con apertura de anillo (ROMP) de norborneno y cis-cicloocteno (50:50) con el uso de un catalizador de rutenio-alquilideno.  
Tamaño de partícula promedio en número: 499 nm

Dispersión D3:

50 Dispersión acuosa de poli(norborneno-co-octenámico) al 30% producida por medio de polimerización de metátesis con apertura de anillo (ROMP) de norborneno y cis-cicloocteno (20:80) con el uso de un catalizador de rutenio-alquilideno.  
Tamaño de partícula promedio en número: 307 nm

Determinación del grado de oxidación de la lámina de polialquénamero:

El grado de oxidación de los polímeros se puede determinar por medio de espectroscopía infrarroja (Nexus 470 de la empresa Thermo Fischer Scientific, espectrómetro FTIR con unidad Diamant ATR (Smart Orbit ATR)). La evaluación tiene lugar a través de la extinción de las bandas de carbonilo a 1710 +/- 5 cm<sup>-1</sup> con la línea de base en el intervalo de 1855 +/- 5 cm<sup>-1</sup> y 1498 +/- 5 cm<sup>-1</sup>, así como extinción de las bandas de doble enlace C=C en 970 +/- 5 cm<sup>-1</sup> con la línea de base en el intervalo de 1001 +/- 5 cm<sup>-1</sup> y 918 +/- 5 cm<sup>-1</sup>. Se calcula el cociente de las extinciones del grupo carbonilo y el doble enlace C=C. Los resultados están representados en la Tabla 1.

Tabla 1: Grado de oxidación de polialquénamero antes y después de tres semanas de almacenamiento al aire a temperatura ambiente (aproximadamente 20 °C)

Muestra	C=O/C=C antes del almacenamiento	C=O/C=C después del almacenamiento
D1	0,01	0,01
D3	0,03	1,71

Determinación de la permeabilidad al oxígeno de una lámina de polialquénamero autoportante:

La producción de la lámina tuvo lugar a través de la fundición de una dispersión de polialquénamero en un molde de silicona con las dimensiones 15 cm x 10 cm x 0,5 cm (longitud x anchura x altura). La película de dispersión fundida se secó durante 48 h a 25 °C, y a continuación se atemperó durante 10 minutos a una temperatura de 65 °C, y a continuación se almacenó durante tres semanas a temperatura ambiente.

Las permeabilidades al oxígeno secas y húmedas se midieron con un MOCON OXTRAN® 2/21, cuyo principio de medición se basa en el método de gas portador. Medición en seco a 0% de humedad del aire: ASTM D3985; medición de humedad con humedad del aire elevada: ASTM F1927. En el método de gas portador, un área de las películas de especímenes enmascarados, en este caso de 5 cm<sup>2</sup> (sin material de soporte) se instala en una celda hermética con una cavidad en cada lado. En un lado de la muestra se hace pasar sin presión un gas portador (95% de N<sub>2</sub> y 5% de H<sub>2</sub>), y en el otro lado el gas de medición (100% de O<sub>2</sub>). El gas de medición que se difunde a través de la muestra es arrastrado por el gas portador y se pasa a un sensor coulombimétrico. La concentración de oxígeno de este modo se puede determinar en función del tiempo. Todas las mediciones se llevaron a cabo a 23° Celsius y una humedad relativa del aire definida (HR). Ambos lados de la muestra se expusieron a la humedad del aire definida. El acondicionamiento de los aparatos y de la muestra duró aproximadamente media hora. El tiempo de funcionamiento de la máquina para las mediciones ascendió a de 1 a 4 días. Por cada muestra se llevó a cabo una determinación doble. Para el procedimiento de medición se normalizó a 1 μm y 1 bar la tasa de transmisión (cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*día)) de la muestra con el grosor promedio de la lámina, que se determinó en 5 sitios distintos. Mediante esta normalización se obtuvo la tasa de permeación [cm<sup>3</sup>μm/(m<sup>2</sup>\*día\*bar)].

Los resultados están resumidos en la Tabla 2 (seco: al 0% de humedad del aire).

Tabla 2: Permeabilidad al oxígeno de una lámina de polialquénamero autoportante

Muestra	Grosor de película [μm]	Tasa de transmisión 23 °C, seco [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> *día)]	Tasa de permeación 23 °C, seco [cm <sup>3</sup> μm/(m <sup>2</sup> *día*bar)]	Tasa de transmisión 23 °C, 85% de HR [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> *día)]	Tasa de permeación 23 °C, 85% de HR [cm <sup>3</sup> μm/(m <sup>2</sup> *día*bar)]
D1	641	2660	1,71 x 10 <sup>6</sup>	-	-
D2	416	8,37	3,48 x 10 <sup>3</sup>	8,95	3,82 x 10 <sup>3</sup>
D3	448	8,30	3,72 x 10 <sup>3</sup>	5,88	2,63x10 <sup>3</sup>
D3 *)	448	458		632	

\*) Transmisión después de 24 horas (no oxidado)

Los resultados muestran que las muestras no oxidadas D3 (antes del almacenamiento) y la muestra D1 exhibieron un efecto notablemente peor de barrera al oxígeno que las muestras oxidadas, de acuerdo con la invención, D2 y D3 (después del almacenamiento).

Determinación de la permeabilidad al vapor de agua de una lámina de polialquénamero autoportante:

La producción de la lámina tuvo lugar de acuerdo con lo descrito con anterioridad. La medición de las permeabilidades al vapor de agua tuvieron lugar a una humedad relativa del aire del 85% con un MOCON PERMATRAN-W® 3/33, el principio de medición que se basa asimismo en el método de gas portador. El aparato funciona de acuerdo con ASTM F1249. En el método de gas portador, un área de las películas de muestra enmascaradas, en este caso de 5 cm<sup>2</sup> (sin material de soporte) se instalan en una celda hermética con una cavidad

5 en cada lado. En un lado de la muestra se pasa sin presión un gas portador (N<sup>2</sup> seco), y el gas de medición (N<sub>2</sub> + vapor de agua) en el otro lado. El gas de medición que se difunde a través de la muestra es arrastrado por el gas portador y se pasa a un sensor selectivo. El aparato de medición de vapor de agua que se utiliza es un sensor IR. Por lo tanto, es posible determinar la concentración de vapor de agua en función del tiempo. Las mediciones se llevaron a cabo a 23° Celsius. El acondicionamiento de los equipos duró 30 minutos. La tasa de transmisión de la muestra se midió con una humedad relativa del aire establecida con la máxima precisión al 85%, y después se utilizó un cálculo para corregir el pequeño error metrológico en la determinación del nivel de humedad. La correlación lineal entre la tasa de transmisión y la humedad relativa del aire en la región de medición fue asumida en este caso. La tasa de transmisión (cm<sup>3</sup>/(m<sup>2</sup>\*día)) de la muestra se normalizó para el procedimiento de medición por medio de la inclusión del grosor promedio de la lámina en el cálculo, esto se había determinado 5 sitios diferentes. Esta normalización dio la tasa de permeación (g\*µm/(m<sup>2</sup>\*día)). Los resultados se exponen en la Tabla 3. El grosor de la lámina ascendió a 439 µm.

Tabla 3: Permeabilidad al vapor de agua de una lámina de polialquénámero autoportante

Muestra	Tasa de transmisión 23 °C, 85% de HR [g/(m <sup>2</sup> *día)]	Tasa de permeación 23 °C, 85% de HR [g*µm/(m <sup>2</sup> *día)]
D3	5,30	2330

15 Determinación de la permeabilidad al oxígeno de una lámina de caucho recubierta de polialquénámero:

El efecto de barrera al oxígeno se midió por medio de la determinación de la transmisión de oxígeno de un sustrato de caucho natural recubierto con poli(norborneno-co-octenámero). La barrera de oxígeno se determinó con un MOCON OXTRAN® 2/21, el principio de medición del cual está basado en el método de gas portador (D3985 ASTM). Las mediciones se realizaron a 23 °C con aire sintético (21% de oxígeno). Se llevaron a cabo dos determinaciones en cada muestra. El efecto de barrera al oxígeno se midió al 0% y una humedad relativa del 85%.

Muestra 1:

Caucho natural sin recubrimiento (empresa Erwin Teile GmbH, Nuremberg),  
Grosor del sustrato: 346 µm

Muestra 2:

25 Un sustrato de caucho natural (empresa Erwin Teile GmbH, Nuremberg) de 346 µm de grosor se limpió con etanol, se recubrió con poli(norborneno-co-octenámero) de la dispersión D2, se secó durante 10 min a 50 °C, y después se mantuvo a temperatura ambiente durante 14 días. El grosor del recubrimiento de poli(norborneno-co-octenámero) sobre el sustrato de caucho natural ascendió a 35 µm.

Los resultados del efecto de barrera al oxígeno están resumidos en la Tabla 4:

30 Tabla 4: Efecto de barrera al oxígeno en el sustrato de caucho

Muestra	Tasa de transmisión [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> *día)], 0% de humedad relativa del aire	Tasa de transmisión [cm <sup>3</sup> /(m <sup>2</sup> *día)], 85% de humedad relativa del aire
Muestra 1	5010	5080
Muestra 2	29,1	40,6

**REIVINDICACIONES**

1. Uso de un copolímero para reducir la permeabilidad a los gases de material de caucho, en el que el copolímero se puede preparar mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo de
  - a) por lo menos un primer monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con por lo menos un doble enlace C-C endocíclico, en donde en una posición alfa con respecto al doble enlace no está presente ningún átomo de carbono terciario que lleve un átomo de hidrógeno, y
  - b) por lo menos un segundo monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con un doble enlace C-C endocíclico, en donde en por lo menos una posición alfa con respecto al doble enlace está presente un átomo de carbono terciario que lleva un átomo de hidrógeno,
- 5 en donde el copolímero está oxidado al menos en parte, y en donde el copolímero no está preparado, o lo está con menos del 1 % en moles con respecto a la suma de los monómeros, a partir de monómeros de olefina policíclica con al menos dos dobles enlaces C-C.
2. Uso de acuerdo con 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.
- 15 3. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** la relación molar de monómeros de olefina a) con respecto a monómeros de olefina b) asciende a de 99:1 a 1:99 y/o porque el copolímero se emplea en un grosor de capa de al menos 1  $\mu\text{m}$ .
4. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el copolímero está oxidado al menos en parte en los átomos de C terciarios en posición alfa con respecto al doble enlace endocíclico.
- 20 5. Uso de acuerdo con una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado porque** el copolímero puede prepararse mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo de cis-cicloocteno y norborneno.
6. Material de caucho equipado con un material de barrera en forma de un copolímero, que puede prepararse mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo de
  - a) por lo menos un primer monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con por lo menos un doble enlace C-C endocíclico, en donde en posición alfa con respecto al doble enlace no está presente ningún átomo de carbono terciario que lleve un átomo de hidrógeno, y
  - b) por lo menos un segundo monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con un doble enlace C-C endocíclico, en donde en al menos una posición alfa con respecto al doble enlace está presente un átomo de carbono terciario que lleva un átomo de hidrógeno,
- 25 en donde el copolímero está oxidado al menos en parte, en donde el copolímero no está preparado, o lo está con menos del 1 % en moles con respecto a la suma de los monómeros, a partir de monómeros de olefina policíclica con al menos dos dobles enlaces C-C.
7. Material de caucho de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el copolímero está oxidado al menos en parte en los átomos de C terciarios en posición alfa con respecto al doble enlace endocíclico.
- 35 8. Material de caucho de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 7, **caracterizado porque** el copolímero se emplea en un grosor de capa de al menos 1  $\mu\text{m}$  y el copolímero está oxidado por lo menos en parte en la superficie de la capa de polímero.
9. Material de caucho de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 8, **caracterizado porque** la relación molar de monómeros de olefina a) con respecto a monómeros de olefina b) asciende a de 99:1 a 1:99.
- 40 10. Material de caucho de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 9, **caracterizado porque** el copolímero puede prepararse mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo de cis-cicloocteno y norborneno.
11. Material de caucho de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 10, **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.
- 45 12. Material de caucho de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 11, **caracterizado porque** se trata de un componente de un neumático.
13. Material de caucho de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** se trata de una capa interna de neumático o se trata de una carcasa de neumático de un neumático.
- 50 14. Neumático que comprende el material de caucho de acuerdo con una de las reivindicaciones 6 a 13.



15. Neumático de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** el copolímero está aplicado de acuerdo con uno o varios de los siguientes procedimientos:
- aplicación en por lo menos una parte de la superficie o en toda la superficie de la capa interna de neumático;
  - introducción en el material de la capa interna de neumático;
- 5
- como película, como lámina sin soporte, o como recubrimiento de un soporte de lámina, pudiendo estar introducidas las películas o las láminas además de una capa interna de neumático a base de caucho, o como reemplazo de una capa interna de neumático, en el interior del neumático;
  - como aglutinante o recubrimiento de un inserto de cordón de fibra del neumático;
  - como laminado entre dos o más láminas de soporte, que está introducido en el interior del neumático.
- 10
16. Procedimiento para la modificación de un material de caucho con propiedades de barrera a los gases, en el que por lo menos un copolímero se aplica al material de caucho o se introduce en el material de caucho, y el copolímero se puede preparar mediante polimerización de metátesis con apertura de anillo de
- a) por lo menos un primer monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con por lo menos un doble enlace C-C endocíclico, en donde en posición alfa con respecto al doble enlace no está presente ningún átomo de carbono terciario que lleve un átomo de hidrógeno, y
- 15
- b) por lo menos un segundo monómero de olefina seleccionado del grupo que consiste en monómeros de olefina cíclica con un doble enlace C-C endocíclico, en donde en al menos una posición alfa con respecto al doble enlace está presente un átomo de carbono terciario que lleva un átomo de hidrógeno,
- en donde el copolímero es oxidado al menos en parte,
- 20
- y en donde el copolímero no está preparado, o lo está con menos del 1 % en moles con respecto a la suma de los monómeros, a partir de monómeros de olefina policíclica con al menos dos dobles enlaces C-C.
17. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación anterior, **caracterizado porque** la modificación tiene lugar de acuerdo con uno o varios de los siguientes procedimientos: impregnación mediante saturación, mediante pulverización, o mediante difusión, recubrimiento, o calandrado.
- 25
18. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, **caracterizado porque** el copolímero se aplica en forma de una dispersión acuosa del copolímero, y se forma una película por medio del secado de la dispersión sobre el sustrato de soporte.
- 30
19. Procedimiento de acuerdo con una de las reivindicaciones de procedimiento anteriores, **caracterizado porque** la oxidación del copolímero tiene lugar mediante almacenamiento en un ambiente que contiene oxígeno, preferentemente con el uso de energía radiante, energía térmica y/o aceleradores de oxidación.