

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 439 278**

51 Int. Cl.:

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2010 E 10168647 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.09.2013 EP 2404964**

54 Título: **Mezcla de cauchos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.01.2014

73 Titular/es:

**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)
Vahrenwalder Strasse 9
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

WEBER, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 439 278 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

Mezcla de cauchos

El invento se refiere a una mezcla de cauchos, en particular para cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, cinturones, correas de propulsión y mangueras.

5 La composición de cauchos de la banda de rodadura determina en alta medida las propiedades de marcha de una cubierta, en particular de una cubierta de neumático de vehículos automóviles. Asimismo las mezclas de cauchos, que encuentran utilización en correas de propulsión, mangueras y cinturones, sobre todo en los sitios fuertemente cargados mecánicamente, son responsables esencialmente de la estabilidad y la larga vida de estos artículos de caucho vulcanizado. Por lo tanto, a estas mezclas de cauchos para cubiertas de neumáticos de vehículos
10 automóviles, cinturones, correas de propulsión y mangueras se les plantean unos requisitos muy altos.

Para el mejoramiento de las propiedades de marcha, por ejemplo la banda de rodadura de una cubierta de neumático de vehículos automóviles se divide con frecuencia en dos partes, a saber, por un lado, en la parte superior de la banda de rodadura, que está en contacto directo con la calzada y es designada como caperuza (en inglés cap) y, por otro lado, en la parte inferior de la banda de rodadura situada debajo de aquella, que es designada
15 también como base.

La base ha de cumplir en este caso varias misiones. Mediante el empleo de una base, se debe de reducir la resistencia a la rodadura de la cubierta, de tal manera que la mezcla empleada debe de poseer una pequeña histéresis. Al mismo tiempo, la mezcla de cauchos para la base debe de tener una pegajosidad suficientemente alta durante el proceso de producción de la cubierta, para que la banda de rodadura permanezca adherida a la
20 infraestructura de la cubierta. En muchas mezclas de cauchos para la caperuza se emplea, por diferentes motivos, una cantidad relativamente alta de ácido silícico, lo cual a su vez conduce a que la parte superior de la banda de rodadura no posea ninguna conductividad eléctrica o posea una conductividad eléctrica solamente muy pequeña. En este caso la conductividad eléctrica de la banda de rodadura se debe de garantizar mediante la utilización de un "estructura central de carbono" (en inglés carbón center beam), es decir un camino conductivo que atraviesa la
25 caperuza a base de una mezcla de caucho vulcanizado que contiene negro de carbono, que es conductora de la electricidad, lo cual significa un gasto adicional de fabricación. Además de esto, con frecuencia se solicita una alta rigidez, con el fin de mejorar las propiedades de manipulación (en inglés handling). Junto a todos estos requisitos debe de estar garantizada asimismo la durabilidad estructural.

Es conocido que los requisitos más arriba mencionados, tales como una pequeña histéresis, una suficiente pegajosidad, una conductividad eléctrica, una alta rigidez y una durabilidad estructural están en un conflicto entre sí
30 y en la mayor parte de los casos se puede encontrar solamente un compromiso insatisfactorio, es decir que si se mejora uno de los requisitos, se empeora entonces por lo menos otro de los requisitos. Así, por ejemplo, el requisito de una "pequeña histéresis" necesita una mezcla de cauchos con un pequeño grado de relleno y un alto grado de reticulación, lo cual conduce sin embargo a una mala conductividad eléctrica y a una pequeña durabilidad
35 estructural.

Asimismo existe un conflicto de objetivos entre la estabilidad frente al desgarramiento (durabilidad estructural), la rigidez (manipulación) y la histéresis (resistencia a la rodadura). Tales requisitos se pueden encontrar también en el caso de artículos técnicos de caucho vulcanizado tales como cinturones y correas de propulsión.

A partir del documento de solicitud de patente europea EP 1 589 068 A1 (D1) se conocen unas mezclas de cauchos para la base de la banda de rodadura, que contienen una combinación de 5 hasta 50 phr de un caucho de butadieno y de 50 hasta 95 phr de un poliisopreno como componentes del caucho. La mezcla de cauchos contiene como único componente de material de carga un negro de cargo activo, de manera preferida en unas cantidades de 55 hasta 75 phr. La mezcla de cauchos tiene una alta flexibilidad al mismo tiempo que una alta rigidez, para mejorar de esta manera las propiedades de manipulación.
40

Para el mejoramiento del comportamiento de Chipping (abrasión por fragmentos de rocas), y Chunking (desprendimiento por corrosión por partículas pequeñísimas) de una banda de rodadura de una cubierta de neumático de vehículos automóviles, la mezcla de cauchos descrita en el documento EP 1 808 456 A1 (D2) contiene de 5 hasta 80 phr de un plastificante de un aceite mineral y de 5 hasta 30 phr de una resina con un peso molecular y un punto de reblandecimiento determinados y asimismo todavía de 5 hasta 100 phr de un determinado negro de carbono. Un componente de caucho, que se utiliza en altas cantidades es en este contexto un caucho de estireno y butadieno.
50

En el documento de solicitud de patente internacional WO 2009/115383 A1 (D3) se describe una mezcla de cauchos, en particular para la base de una banda de rodadura, que se distingue por una mejorada acumulación de

calor y un mejorado comportamiento de abrasión. Las mezclas de cauchos que allí se describen contienen solamente de 20 hasta 40 phr de un negro de carbono.

5 El documento EP - A - 2 090 613 describe una mezcla de cauchos diénicos para la producción de cubiertas, correas y cinturones. Las mezclas se usan de manera preferida para la producción de una banda de rodadura que puede tener una estructura de caperuza y base.

Los documentos EP - A - 1 876 203 y EP - A - 1 529 803 describen unas mezclas de cauchos diénicos para la producción de componentes de cubiertas.

10 El documento EP - A - 1 526 002 describe unas cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles con una banda de rodadura que tiene una estructura de caperuza y base. Para conseguir una buena posibilidad de producción, una buena estabilidad y una buena manipulación, la mezcla de cauchos para la base de la banda de rodadura contiene por lo menos un caucho diénico, un material de carga, una resina de hidrocarburo aromático, un ácido graso y/o una sal metálica de un ácido graso y/o un derivado de ácido graso.

15 El documento EP - A - 2 113 531 describe unas mezclas de cauchos para cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, correas de propulsión y cinturones, que contienen 0, 1 - 50 phr de un poliisopreno natural o sintético, A) 0, 1 - 40 phr de por lo menos un caucho de butadieno y 10 - 99,8 phr de un caucho de estireno y butadieno modificado o B) 10 - 99,8 phr de un caucho de butadieno y 0, 1 - 40 phr de un caucho de estireno y butadieno modificado, 1 - 300 phr de un ácido silícico amorfo, 0 - 120 phr de un negro de carbono y 2 - 200 phr de otros materiales aditivos.

20 El invento se basa por lo tanto en la misión de poner a disposición una mezcla de cauchos, especialmente para cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles con una estructura de caperuza y base de la banda de rodadura, que pueda resolver el conflicto de objetivos entre una histéresis más pequeña y una rigidez más alta mediando mantenimiento de la estabilidad frente al desgarramiento en un nivel más alto y de esta manera haga posible el empleo de unas mezclas de cauchos con una histéresis más baja, en particular para la base de una cubierta de neumático de vehículos automóviles, sin que se influya negativamente sobre el proceso de producción de la
25 cubierta ni sobre las otras propiedades de las cubiertas.

El problema planteado por esta misión se resuelve mediante una mezcla de cauchos que tiene la siguiente composición:

- de 60 hasta 85 phr de por lo menos un poliisopreno natural o sintético y
- de 15 hasta 40 phr de por lo menos un caucho de butadieno (BR) y/o de por lo menos un caucho de
30 estireno y butadieno (SBR), habiendo sido polimerizado en solución el caucho de estireno y butadieno y poseyendo una temperatura de transición vítrea más pequeña o igual que -55°C, y
- de 5 hasta 15 phr de por lo menos un aceite plastificante y
- de 15 hasta 75 phr de por lo menos un ácido silícico y
- de 2 hasta 10 phr de por lo menos una resina que confiere pegajosidad y
- otras sustancias aditivas.
35

El dato de phr (acrónimo de parts per hundred parts of rubber by weight = partes por cien partes de caucho en peso) utilizado en este documento es en este contexto el dato cuantitativo usual en la industria de los cauchos para recetas de mezclas. La dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales se refiere en este caso siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

40 De modo sorprendente, se encontró que mediante la combinación de 60 hasta 85 phr de un poliisopreno natural y/o sintético y de 15 hasta 40 phr de un caucho de butadieno y/o de un caucho de estireno y butadieno, habiendo sido polimerizado en solución el caucho de estireno y butadieno y poseyendo una temperatura de transición vítrea más pequeña o igual que -55°C, y de 15 hasta 75 phr de un ácido silícico, se hacen posibles unas mezclas de cauchos
45 con una histéresis más baja, en particular para la base de una cubierta de neumático de vehículos automóviles, sin que se influya negativamente sobre el proceso de producción de la cubierta o las otras propiedades de la cubierta. Esto es válido no solamente para las bandas de rodadura de vehículos automóviles en particular para la base, sino también para otras piezas constructivas internas de la cubierta. Las mezclas de cauchos para las otras piezas constructivas internas de la cubierta interiores se recopilan a continuación y, como es usual en la tecnología de las cubiertas, se designan también como composiciones del cuerpo (en inglés body compounds) o mezclas para el
50 cuerpo.

El concepto de mezcla para el cuerpo implica en lo esencial a una pared lateral, un alma interna, un ápice, una cintura, un espaldón, un perfil de cintura, una escobilla limpiaparabrisas, una carcasa, un reforzador del talón, otros insertos de refuerzo y/o un aro de rueda o bandaje.

La mezcla de cauchos conforme al invento encuentra un uso adicional en el desarrollo de mezclas para correas de propulsión, cinturones y mangueras, puesto que también en este caso se establecen requisitos en lo que refiere a una pequeña histéresis, una suficiente pegajosidad, una conductividad eléctrica y una durabilidad estructural.

5 La mezcla de cauchos contiene de 60 hasta 85 phr, de manera preferida de 65 hasta 80 phr, de por lo menos un poliisopreno natural o sintético, y de 15 hasta 40 phr, de manera preferida de 10 hasta 35 phr, de por lo menos un caucho de butadieno y/o de por lo menos un caucho de estireno y butadieno, habiendo sido polimerizado en solución el caucho de estireno y butadieno y poseyendo una temperatura de transición vítrea T_g más pequeña o igual que -55°C .

10 El caucho de estireno y butadieno está funcionalizado con grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxilo y/o grupos de ftalocianina. Entran en cuestión sin embargo también otras funcionalizaciones conocidas por una persona experta en la especialidad, designadas también como modificaciones.

Por lo demás la mezcla de cauchos puede contener de 0 hasta 5 phr, de manera preferida de 0 hasta 2 phr, de otro caucho polar o no polar.

15 El caucho polar o no polar se selecciona en tal caso entre el conjunto que se compone de un caucho de estireno y butadieno polimerizado en emulsión y/o cauchos líquidos y/o un caucho halobutílico, y/o un poli(norborneno) y/o un copolímero de isopreno e isobutileno y/o un caucho de etileno, propileno y un compuesto diénico y/o un caucho de nitrilo y/o un caucho de cloropreno y/o un caucho de acrilato y/o un caucho fluorado y/o un caucho de silicona y/o un caucho de polisulfuro y/o un caucho de epiclorhidrina y/o un terpolímero de estireno, isopreno y butadieno.

20 En particular pasan a emplearse en el caso de la producción de artículos técnicos de caucho vulcanizado un terpolímero de estireno, isopreno y butadieno, un caucho butílico, un caucho halobutílico o un caucho de etileno, propileno y un compuesto diénico.

25 La mezcla de cauchos conforme al invento contiene de 15 hasta 75 phr, de manera preferida de 20 hasta 60 phr, de manera especialmente preferida de 20 hasta 50 phr, de un ácido silícico. La cantidad total del ácido silícico está en este caso, en una forma de realización especialmente ventajosa, fijada a la matriz polimérica mediante un agente de acoplamiento, de manera preferida un silano.

30 Los ácidos silícicos empleados en la industria de las cubiertas son por regla general unos ácidos silícicos precipitados, que son caracterizados en particular según su superficie. Para la caracterización se indican en este caso la superficie de adsorción de nitrógeno (BET) según las normas DIN 66131 y DIN 66132 como una medida para las superficies internas y externas del material de carga en m^2/g y la superficie de CTAB según la norma ASTM D 3765 como medida de la superficie externa, que se considera con frecuencia como la superficie eficaz para los cauchos, o señalados en m^2/g

35 De acuerdo con el invento se emplean unos ácidos silícicos con una superficie de adsorción de nitrógeno comprendida entre 120 y 300 m^2/g , de manera preferida entre 150 y 250 m^2/g , y una superficie de CTAB comprendida entre 120 y 230 m^2/g , de manera preferida entre 140 y 200 m^2/g .

40 La cantidad del silano utilizado de manera ventajosa es de 0,5 hasta 10 phr, de manera preferida de 1,0 hasta 6 phr, de manera especialmente preferida de 1,5 hasta 4 phr. Como agentes de acoplamiento del tipo de silanos se pueden utilizar en este caso todos los agentes de acoplamiento del tipo de silanos que son conocidos por un experto en la especialidad para la utilización en mezclas de cauchos. Sin embargo, también es posible que el ácido silícico no esté fijado, es decir que no se utilice ningún agente de acoplamiento.

45 En particular, para la utilización de la mezcla de cauchos conforme al invento como la base de la banda de rodadura de una cubierta es necesaria indispensablemente una suficiente pegajosidad de la mezcla no vulcanizada, para que la banda de rodadura permanezca adherida durante el proceso de producción. Para esto, en la mezcla de cauchos deben estar presentes por lo menos de 2 hasta 10 phr de una resina que confiere pegajosidad. Como resinas que confieren pegajosidad se pueden emplear unas resinas naturales o sintéticas, tales como unas resinas de hidrocarburos, que actúan como agentes conferidores de pegajosidad. Las resinas de hidrocarburos pueden ser fenólicas, aromáticas o alifáticas. Se prefieren las resinas que confieren pegajosidad seleccionadas entre el conjunto que se compone de resinas de colofonia y sus ésteres, resinas de terpenos y fenoles, resinas de alquinos y fenoles, resinas de fenoles y resinas de cumarona e indeno, siendo especialmente bien adecuadas para el presente invento las resinas de fenoles.

55 La mezcla de cauchos conforme al invento contiene además de 5 hasta 15 phr, de manera preferida de 5 hasta 10 phr, de por lo menos un aceite plastificante, siendo el aceite plastificante de manera preferida un aceite mineral, que se selecciona entre el conjunto que se compone de los DAE (acrónimo de Distillated Aromatic Extracts = extractos aromáticos destilados) y/o RAE (acrónimo de Residual Aromatic Extract = extractos aromáticos residuales) y/o TDAE (acrónimo de Treated Distillated Aromatic Extracts = extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (acrónimo de Mild Extracted Solvents = disolventes extraídos suavemente) y/o aceites nafténicos. Es ventajoso añadir un aceite plastificante a la mezcla de cauchos para la base de una banda de rodadura, puesto que en la cubierta terminada, los plastificantes emigran generalmente de un modo correspondiente al gradiente de concentraciones y la migración puede ser limitada por la medida técnica mencionada. Se ha mostrado una influencia positiva sobre el

comportamiento de resistencia a la rodadura, cuando el aceite plastificante tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) relativamente baja. Por lo tanto, es preferida sumamente la utilización de unos MES, la de los TDAE es muy preferida y la de RAE es preferida.

5 En la mezcla de cauchos pueden estar presentes todavía de 0 hasta 5 phr de por lo menos otro plastificante adicional. Este otro plastificante puede ser un plastificante sintético y/o un ácido graso y/o un derivado de un ácido graso y/o una resina y/o un caucho facticio y/o un aceite vegetal o un aceite de BTL (acrónimo de biomass to liquid = de biomasa a líquido) o BTL-Ö1.

10 En una forma de realización especialmente preferida, la mezcla de cauchos contiene de 20 hasta 60 phr, de manera preferida de 45 hasta 60 phr, de por lo menos un negro de carbono. Se prefiere en este contexto que el negro de carbono posea un índice de yodo según la norma ASTM D 1510 comprendido entre 60 y 300 g / kg, de manera preferida entre 80 y 130 g / kg y un índice de DBP (ftalato de dibutilo) según la norma ASTM D 2414 comprendido entre 80 y 200 cm^3 /100 g, de manera preferida entre 100 y 140 cm^3 /100 g. El índice de yodo según la norma ASTM D 1510 es designado también como índice de absorción de yodo. El índice de DBP según la norma ASTM D 2414 determina el volumen de absorción específico de un negro de carbono, o de un material de carga claro mediante ftalato de dibutilo. La utilización de uno de tales negros de carbono muestra ventajas en lo que se refiere al comportamiento de abrasión de toda la banda de rodadura, puesto que a través del reflujo durante el proceso de producción de la cubierta unas pequeñas cantidades del negro de carbono de la base llegan a la mezcla de cauchos de la caperuza. Unos ensayos con cubiertas han mostrado que ya unas cantidades tan pequeñas conducen a que, en el caso de la utilización de un negro de carbono con otros índices de yodo y de DBP distintos de los antes mencionados, se empeore manifiestamente la abrasión.

20 La cantidad total de materiales de carga, es decir en lo esencial las cantidades del ácido silícico y del negro de carbono en común, debería estar situada entre 50 y 80 phr, con el fin de mantener en un buen nivel al grado de relleno de la mezcla y de esta manera no influir desventajosamente sobre las propiedades solicitadas.

25 Por lo demás, la mezcla de cauchos contiene de manera preferida todavía de 0,1 hasta 10 phr, de manera especialmente preferida de 0,2 hasta 8 phr, de manera muy especialmente preferida de 0,2 hasta 4 phr, de óxido de zinc.

30 Es usual añadir a una mezcla de cauchos, para la reticulación con azufre y con unos agentes aceleradores de la vulcanización, óxido de zinc como agente activador en la mayor parte de los casos en combinación con ciertos ácidos grasos (p.ej. ácido esteárico). El azufre es entonces activado para la vulcanización mediante la formación de compuestos complejos. El óxido de zinc usualmente utilizado tiene en este contexto por regla general una superficie según BET de menos que 10 m^2 /g. Sin embargo, se puede utilizar también un denominado nano-óxido de zinc con una superficie según BET de 10 a 60 m^2 /g.

Por lo demás, la mezcla de cauchos contiene todavía otras sustancias aditivas.

35 El concepto de sustancias aditivas implica en lo esencial al sistema de reticulación (agentes reticulantes, aceleradores y retardadores), a unos agentes protectores contra el ozono, a unos agentes protectores contra el envejecimiento, a unos agentes auxiliares de la masticación y a otros agentes activadores.

La proporción cuantitativa de la cantidad total de otras sustancias aditivas es de 2 hasta 50 phr, de manera preferida de 5 hasta 20 phr.

40 La vulcanización de la mezcla de cauchos se lleva a cabo en presencia de azufre o de agentes donantes de azufre, pudiendo algunos agentes donantes de azufre actuar al mismo tiempo como agentes aceleradores de la vulcanización. El azufre o los agentes donantes de azufre se añaden en la última etapa de mezclado a la mezcla de cauchos en las cantidades habituales para un experto en la especialidad (de 0,4 hasta 4 phr, de azufre de manera preferida en unas cantidades de 1,5 hasta 2,5 phr). Para el control del periodo de tiempo necesario y/o de la necesaria temperatura de la vulcanización y para el mejoramiento de las propiedades de vulcanización, la mezcla de cauchos puede contener unas sustancias que influyen sobre la vulcanización, tales como agentes aceleradores de la vulcanización y agentes retardadores de la vulcanización que, de acuerdo con el invento, están contenidas/os en las sustancias aditivas más arriba descritas, y contienen unos agentes activadores de la vulcanización, como más arriba se ha descrito.

50 La preparación de la mezcla de cauchos conforme al invento se efectúa de acuerdo con el procedimiento usual en la industria de los cauchos, en cuyo caso primeramente, en uno o varios escalones de mezclado, se produce una mezcla de base con todos los componentes, exceptuando al sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización). Mediante una adición del sistema de vulcanización en un último escalón de mezclado, se produce la mezcla terminada. La mezcla terminada es elaborada ulteriormente p.ej. mediante un proceso de extrusión y llevada a la correspondiente forma.

55 El invento se basa además en la misión de utilizar la mezcla de cauchos más arriba descrita para la producción de cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, en particular para la producción de la base de la banda de rodadura de una cubierta y/o de una mezcla para el cuerpo de una cubierta y para la producción de correas de propulsión, cinturones y mangueras.

- Para la utilización en cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, la mezcla es llevada de manera preferente a la forma de una banda de rodadura y es aplicada tal como es conocido en el caso de la producción de la pieza en bruto para la cubierta de neumático de vehículos automóviles. Sin embargo, la banda de rodadura puede ser enrollada también sobre una pieza en bruto para cubierta en forma de una estrecha franja de mezcla de cauchos. Si la banda de rodadura, tal como se ha descrito al comienzo, está dividida en dos partes, entonces la mezcla de cauchos encuentra uso preferiblemente como una mezcla para la base. La preparación de la mezcla de cauchos conforme al invento para la utilización como mezcla para el cuerpo en cubiertas de vehículos automóviles se efectúa tal como ya se ha descrito para las bandas de rodadura. La diferencia se encuentra en la conformación después del proceso de extrusión. Las formas de la mezcla de cauchos conforme al invento, obtenidas de esta manera para una o varias mezclas para el cuerpo, sirven entonces para la estructuración de una pieza en bruto para cubierta.
- Para la utilización de la mezcla de cauchos conforme al invento en correas de propulsión y cinturones, en particular en cintas transportadoras, la mezcla extrudida es llevada a la correspondiente forma y durante este proceso o posteriormente es provista de soportes de resistencia mecánica, p.ej. fibras sintéticas o cordoncillos de acero. En la mayor parte de los casos se establece de esta manera una estructura de capas múltiples, que se compone de una y/o varias capas de una mezcla de cauchos, de una y/o varias capas de unos soportes de resistencia mecánica iguales y/o diferentes y/o de una o varias otras capas de la misma mezcla de cauchos y/o de otra distinta mezcla de cauchos distinta. En este caso es relevante asimismo una suficiente pegajosidad, para que se pueda formar una buena unión adhesiva entre las capas individuales o eventualmente entre la mezcla de cauchos y los soportes de resistencia mecánica.
- El invento debe de ser explicado con mayor detalle seguidamente con ayuda de unos Ejemplos de comparación y de realización, que están recopilados en la Tabla 1. Las mezclas conformes al invento comienzan con una "E", mientras que las mezclas de comparación son caracterizadas con una "V".
- En los casos de todos los Ejemplos de mezclas contenidos en la Tabla, los datos cuantitativos indicados son unas partes en peso, que están referidas a 100 partes en peso del caucho total (phr).
- La preparación de la mezcla se efectuó en condiciones usuales en dos escalones en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las muestras se produjeron unos cuerpos de ensayo por vulcanización y con estos cuerpos de ensayo para la industria del caucho se determinaron las típicas propiedades de los materiales. Para los ensayos más arriba descritos en cuerpos de ensayo se usaron los siguientes procedimientos de ensayo:
- dureza Shore-A a la temperatura ambiente (TA) y 70°C de acuerdo con la norma DIN 53 505
 - elasticidad de rebote a la temperatura ambiente (TA) y 70°C de acuerdo con la norma DIN 53 512
 - valores de la tensión (módulo) con un alargamiento de 200 % a la temperatura ambiente de acuerdo con la norma DIN 53 504
 - resistencia a la tracción a la temperatura ambiente (TA) de acuerdo con la norma DIN 53 504
 - resistencia al desgarre progresivo de acuerdo con Graves a la temperatura ambiente (TA) según la norma DIN 53 515
 - energía de desgarramiento y rotura a la temperatura ambiente (TA) según la norma DIN 53 448
 - alargamiento a la rotura a la temperatura ambiente (TA) según la norma DIN 53 504
 - módulo de almacenamiento dinámico E' a 55 °C según la norma DIN 53 513 con un alargamiento de 8 %
 - resistencia eléctrica al paso de la corriente según la norma DIN IEC 93
- Se utilizaron en las cantidades usuales
- ^a SMR 10
- ^b un polibutadieno alto en cis, proporción de cis \geq 95 % en peso
- ^c un SSBR, NS612 de la entidad Nippon Zeon, T_g -65°C, modificado con grupos OH
- ^d un SSBR NS210 de la entidad Nippon Zeon, T_g -45°C
- ^e VN3, de la entidad Evonik
- ^f TESP
- ^g MES
- ^h resina fenólica, Koresin®, de la entidad BASF
- ⁱ agentes protectores contra el envejecimiento, ceras, y eventualmente DPG
- ^j agente acelerador del tipo de sulfenamida, CBS
- ZnO, ácido esteárico y eventualmente otros agentes auxiliares de la elaboración.

Tabla 1

| Componentes | Unid. | V1 | V2 | V3 | V4 | V5 | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 |
|---|-------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|-----------|
| Poliisopreno ^a | phr | 100 | 40 | 70 | 70 | 70 | 80 | 70 | 60 | 70 | 70 | 70 |
| BR ^b | phr | - | 60 | - | 30 | 30 | 20 | 30 | 40 | -- | 30 | -- |
| SSBR ^c | phr | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | 30 | -- | 30 |
| SSBR ^d | phr | -- | -- | 30 | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- | -- |
| Ácido silícico ^e | phr | 20 | 20 | 20 | -- | 10 | 20 | 20 | 20 | 20 | 50 | 50 |
| Silano ^f | phr | 1,5 | 1,5 | 1,5 | -- | 0,75 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 1,5 | 3,7 | 3,7 |
| Negro de carbono, N339 | phr | 50 | 50 | 50 | 65 | 55 | 50 | 50 | 50 | 50 | 20 | 20 |
| Aceite plastificante ^g | phr | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 5 | 7 | 7 |
| Resina que confiere pegajosidad ^h | phr | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 | 4 |
| Sustancias aditivas W. ⁱ | phr | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7 | 7,5 | 7,5 |
| Agentes aceleradores ^j | phr | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3 | 3,3 | 3,3 |
| Azufre | phr | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2 | 2,1 | 2,1 |
| Propiedad | Unid. | V1 | V2 | V3 | V4 | V5 | E1 | E2 | E3 | E4 | E5 | E6 |
| Dureza a la TA | ShA | 68 | 72 | 69 | 71 | 70 | 70 | 70 | 71 | 70 | 69 | 68 |
| Dureza a 70°C | ShA | 63 | 67 | 64 | 66 | 65 | 66 | 66 | 66 | 65 | 65 | 65 |
| Rebote a la TA | % | 44 | 49 | 41 | 45 | 46 | 46 | 46 | 47 | 47 | 48 | 48 |
| Rebote a 70°C | % | 58 | 62 | 58 | 58 | 61 | 60 | 61 | 61 | 61 | 63 | 65 |
| Módulo de 200 % | MPa | 10 | 9,9 | 9,8 | 11,4 | 10,2 | 10,1 | 10 | 10,1 | 10,2 | 8,5 | 9,6 |
| E' a 55°C, 8 % | MPa | 6,1 | 6,5 | 6,6 | 7,4 | 6,6 | 6,3 | 6,5 | 6,4 | 6,5 | 5,9 | 5,9 |
| Resistencia al desgarramiento | MPa | 22 | 19 | 21 | 19 | 20 | 21 | 21 | 20 | 22 | 21 | 21 |
| Alargamiento de rotura | % | 420 | 350 | 390 | 320 | 370 | 410 | 390 | 380 | 400 | 480 | 480 |
| Energía de desgarramiento y rotura | MJ/m | 3,9 | 3,3 | 3,9 | 2,7 | 3,1 | 3,7 | 3,7 | 3,5 | 3,6 | 4,2 | 3,3 |
| Resistencia al desgarre progresivo | N/mm | 70 | 52 | 69 | 57 | 67 | 69 | 65 | 61 | 65 | 67 | 55 |
| Resistencia eléctrica al paso de la corriente | Ω*cm | 3E +04 | 4E +04 | 5E +04 | 3E +02 | 2E +03 | 2E +04 | 9E +03 | 1E +04 | 2E +04 | 1E +14 | 3E +14 |

- Las investigaciones han dado como resultado que para la mezcla de cauchos de la base de una banda de rodadura de una cubierta de neumático de vehículos automóviles, el valor del rebote a 70°C está correlacionado con el comportamiento de resistencia a la rodadura y la dureza a la TA está correlacionada con la manipulación. Como parámetros para la durabilidad estructural se han acreditado la energía de desgarramiento y rotura y la resistencia al desgarre progresivo como parámetros físicos de mezclas con el fin de caracterizar a la estabilidad frente al desgarramiento. A partir de la Tabla I se puede reconocer que existe una correlación entre la energía de desgarramiento y rotura, el valor de la tensión con un alargamiento de 200 % y el valor para el rebote a la TA. Cuanto más alto es el valor para el rebote a la TA o el valor de la tensión con un alargamiento de 200 %, tanto más pequeño es el valor para la energía de desgarramiento y rotura. La misión del presente invento se puede recopilar de modo abreviado en el sentido de que debería encontrarse una mezcla de cauchos con un módulo más bajo pero con una dureza y un rebote más alta y respectivamente más alto.
- De modo sorprendente, tal como se puede reconocer a partir de la Tabla 1, se ha manifestado como ventajoso el empleo de un BR o respectivamente de un SSBR definido más arriba. Esto era sorprendente, por cuanto que la utilización de un BR influye negativamente sobre las propiedades de desgarramiento. Con la ayuda de la mezcla V1 que contiene solamente un poliisopreno, asombrosamente apenas se muestran ventajas en lo que se refiere a las propiedades de desgarramiento, sino que incluso se muestran desventajas en el rebote y en la dureza a la TA. La utilización de un BR o respectivamente de un SSBR más arriba definido conduce de manera sorprendente a un desplazamiento de este conflicto, puesto que en las mezclas correspondientes se aumentan la dureza a la TA y el rebote sin aumentar al mismo tiempo el módulo con un alargamiento de 200 %. Se ha puesto de manifiesto que un intervalo óptimo para un BR o respectivamente para un SSBR definido como más arriba está situado entre 15 y 40 phr. Por debajo de este intervalo, el efecto es demasiado pequeño y por encima de él la estabilidad frente al desgarramiento (véase el valor para la resistencia al desgarre progresivo) es demasiado pequeña (mezclas V1, V2 y E1 hasta E3). Unos SSBR con un bajo valor de T_g y preferiblemente modificados muestran un efecto similar al del BR (mezclas V3 y E2, E4, E5, E6). Otra medida técnica para levantar este conflicto de objetivos a un nivel más alto es el intercambio (parcial) del negro de carbono por el ácido silícico, que preferiblemente está fijado mediante un agente de acoplamiento. Este intercambio (parcial) da lugar a una disminución del módulo con una dureza constante y una histéresis sorprendentemente reducida (mezclas V4, V5 y E2, E5, E6).
- Con el fin de no quedar por debajo de la conductividad eléctrica de la cubierta, prescrita de acuerdo con la directriz 110 del Wirtschaftsverbandes der deutschen Kautschukindustrie e.V. (Asociación económica de la industria alemana del caucho), la resistencia eléctrica al paso de la corriente, en particular de la mezcla de base, no debe de estar

situada por debajo de $1E+08 \Omega \cdot \text{cm}$, mejor $1E+05 \Omega \cdot \text{cm}$. A partir de la Tabla 1 puede verse que no debería quedarse por debajo de la cantidad de negro de carbono de 45 phr (mezclas E5, E6). En otro caso, la solicitada conductividad eléctrica debe de ser asegurada mediante otras medidas técnicas o respectivamente piezas constructivas.

- 5 Resumiendo, con ayuda de la Tabla 1 puede comprobarse que una mezcla de cauchos conforme al invento conduce a una mezcla de cauchos significativamente mejorada en lo que se refiere a una histéresis pequeña con una alta rigidez y una buena resistencia al desgarramiento, tal como se exige en particular para la mezcla de cauchos para la base de una banda de rodadura hecha de dos partes.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de cauchos, **caracterizada por** la siguiente composición_
- 5 - de 60 hasta 85 phr de por lo menos un poliisopreno natural o sintético y
 - de 15 hasta 40 phr de por lo menos un caucho de butadieno y/o de por lo menos un caucho de estireno y butadieno, habiendo sido polimerizado en solución el caucho de estireno y butadieno y poseyendo una temperatura de transición vítrea más pequeña o igual que -55°C, y
 - de 5 hasta 15 phr de por lo menos un aceite plastificante y
 - de 15 hasta 75 phr de por lo menos un ácido silícico y
 10 - de 2 hasta 10 phr de por lo menos una resina que confiere pegajosidad y otras sustancias aditivas.
2. Mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** ella contiene de 70 hasta 85 phr de un poliisopreno natural o sintético.
3. Mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizada por que** ella contiene de 15 hasta 30 phr de un caucho de butadieno y/o de un caucho de estireno y butadieno, habiendo sido polimerizado en solución el caucho de estireno y butadieno y poseyendo una temperatura de transición vítrea más pequeña o igual que - 55°C.
- 15 4. Mezcla de cauchos de acuerdo una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizada por que** el caucho de estireno y butadieno está modificado con grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o grupos de siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxilo y/o grupos de ftalocianina.
5. Mezcla de cauchos de acuerdo una de las reivindicaciones 1 hasta 4, **caracterizada por que** ella contiene adicionalmente de 45 hasta 60 phr de por lo menos un negro de carbono.
- 20 6. Mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** el negro de carbono tiene un índice de absorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 60 a 300 g/kg y un índice de DPB según la norma ASTM D 2414 de 80 a 200 cm³/100 g.
7. Mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizada por que** el negro de carbono tiene un índice de absorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 80 a 130 g/kg y un índice de DPB según la norma ASTM D 2414 de 100 a 140 cm³/100 g.
- 25 8. Mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, **caracterizada por que** el ácido silícico es activado mediante un agente de acoplamiento.
9. Mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8, **caracterizada por que** ella contiene de 5 hasta 10 phr de un aceite plastificante.
- 30 10. Mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, **caracterizada por que** el plastificante es un aceite mineral
11. Mezcla de cauchos de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 hasta 10, **caracterizada por que** la resina que confiere pegajosidad es una resina fenólica.
- 35 12. Utilización de una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11, para la producción de una cubierta de neumático de vehículos automóviles.
13. Utilización de una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicación 12, caracterizada por la producción de una banda de rodadura o de una mezcla para el cuerpo de una cubierta de vehículos automóviles.
- 40 14. Utilización de una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 11 para la producción de un cinturón, una correa de propulsión o una manguera.