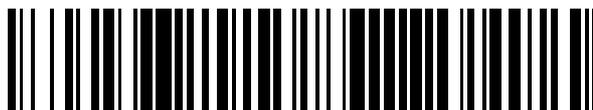


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 458 097**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/00** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08K 5/372** (2006.01)  
**C08K 5/42** (2006.01)  
**C08K 5/549** (2006.01)  
**B60C 1/00** (2006.01)  
**C08K 5/36** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.09.2009 E 09783227 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **22.01.2014 EP 2342088**

54 Título: **Mezcla de cauchos para cubiertas con un agente de vulcanización mejorado**

30 Prioridad:

**30.10.2008 US 290427**

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

**29.04.2014**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RECKER, CARLA;  
KRAMER, THOMAS;  
HERZOG, KATHARINA;  
MERGELL, BORIS;  
YORK, WILLIAM MICHAEL y  
CRUSE, RICHARD W.**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 458 097 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 para cubiertas con un agente de vulcanización mejorado

El invento se refiere a una mezcla de cauchos, en particular para cubiertas de ruedas de vehículos, con una mejorada abrasión y una mejorada estabilidad frente a la fatiga.

5 Un surtido muy grande de aditivos se añade a las mezclas, con el fin de influir sobre las propiedades de las mezclas y del material vulcanizado, y/o se utilizan unos polímeros específicos para esta finalidad. Unos ejemplos de aditivos, que se pueden mencionar en el presente caso, son unos materiales de carga (p.ej. un negro de carbono), unos agentes plastificantes, unos agentes antioxidantes y unos sistemas de reticulación, que se componen de azufre, agentes aceleradores y agentes activadores. No obstante, si mediante la variación de la mezcla se mejora una  
10 propiedad, esto con frecuencia va acompañado con un perjuicio de otra propiedad, y existen por lo tanto determinados conflictos de objetivos. Unos ejemplos de estos conflictos de objetivos en el caso de las mezclas para superficies de rodadura de cubiertas se pueden encontrar en conexión con el rendimiento de abrasión, la estabilidad frente a la fatiga y una acumulación aumentada de calor, lo cual conduce a una peor elasticidad de rebote y por lo tanto a una peor resistencia a la rodadura. Un procedimiento especial, que se utiliza con el fin de resolver este  
15 conflicto de objetivos, consiste en la variación de la calidad y de la condición de la mezcla y en particular también en unas alteraciones o modificaciones en el caso de ciertos aditivos, pretendiéndose conseguir un nivel mejorado de las propiedades, que normalmente están correlacionadas de un modo contrapuesto.

Un importante conjunto de aditivos, que influyen sobre la velocidad de vulcanización y las propiedades físicas de los materiales vulcanizados, lo constituye el conjunto de los agentes aceleradores de la vulcanización. Existen  
20 diferentes conjuntos de agentes aceleradores de la vulcanización, que son obtenibles para la producción de cubiertas y que son conocidos por una persona experta en la especialidad, y éstos se pueden utilizar también en combinación entre sí, estableciéndose algunas veces unos efectos de sinergia.

Estos agentes aceleradores de la vulcanización sirven para la activación del azufre, que se utiliza como agente de vulcanización. La adición de azufre y de ciertos agentes aceleradores de la vulcanización es adaptada aquí  
25 individualmente a las propiedades que se han de conseguir de la mezcla de cauchos para cubiertas. Estas propiedades que se han de conseguir son dependientes del retículo que se produce durante la vulcanización, p.ej. entre las cadenas poliméricas propiamente dichas o entre unos polímeros y unos materiales de carga, y por lo tanto al tipo y al grado de la reticulación en lo que respecta a las propiedades físicas de los materiales vulcanizados se les puede atribuir una gran importancia.

30 Tiene una importancia especial la estructura de la reticulación, que es bien conocida por una persona experta en la especialidad. La distribución de las cadenas que contienen azufre influye sobre el comportamiento de fatiga.

El estado de la técnica en vinculación con los sistemas de vulcanización o los sistemas de reticulación se describe más detalladamente a continuación mediando utilización de las siguientes publicaciones:

35 (D1) documento de patente alemana DE 603 03 203 T2  
(D2) documento de patente de los EE.UU. US 5.342.900  
(D3) documento de solicitud de patente de los EE.UU. US 2002/0058760A1  
(D4) documento de patente europea EP 0 530 590 B1  
(D2) documento US 7.189.866.

40 El documento D1 divulga un polisulfuro-siloxano, que se puede utilizar como agente de reticulación y el procedimiento para su preparación. El sistema de reticulación contiene aquí el descrito polisulfuro-siloxano y por lo menos un agente acelerador primario de la vulcanización. El polisulfuro-siloxano se utiliza en una composición, que se basa en un elastómero diénico y en un material de carga reforzador. El elastómero diénico que aquí se describe contiene varios componentes, y los materiales de carga que aquí se describen comprenden en particular una sílice y un negro de carbono, y cada uno de los Ejemplos aquí divulgados se refiere a una mezcla de cauchos, que se  
45 compone de un caucho natural como el único polímero y de un negro de carbono como el único material de carga.

El documento D2 divulga un caucho diénico vulcanizado, llevándose a cabo la vulcanización en presencia de un agente reticulante, que contiene grupos bencilo, azufre y agentes aceleradores del tipo de mercapto y un agente acelerador del tipo de sulfenamida.

50 En el documento D3 divulga un procedimiento de conformación para el equipamiento de protección, en particular de uno que está en situación de unir de una manera suficiente a una placa de material plástico y a una parte espumada de una parte de un equipamiento de protección, y de llevar a ambas al mismo tiempo a una forma sin ninguna periferia adhesiva.

El documento D4 divulga un procedimiento para la producción de materiales vulcanizados de cauchos diénicos que poseen una estabilidad frente al envejecimiento y una estabilidad frente a la reversión muy altas. Los materiales vulcanizados de cauchos diénicos comprenden en el presente caso de 1 a 2,5 partes de un agente acelerador del tipo de mercapto o de 0,2 a 0,8 partes de un agente acelerador del tipo de sulfenamida o de 0,3 a 2,5 partes de un agente acelerador del tipo de mercapto y de 0,1 a 0,8 partes de un agente acelerador del tipo de sulfenamida. Se utilizan asimismo de 0,1 a 0,2 partes de azufre por cada 100 partes de un caucho, de manera preferida de un caucho diénico extendido con aceite.

El Documento D5 se refiere a unos agentes de reticulación que son utilizables para la reticulación de redes de elastómeros, en particular en la producción de cubiertas y productos fabricados semiacabados para cubiertas. En los ejemplos, el procedimiento se lleva a cabo con el tetrametil-disiloxano polisulfurado cíclico. Este procedimiento muestra que es posible reticular una composición de cauchos sin la adición de azufre. Además, se comprueba una mejoría en la estabilidad térmica (en el comportamiento de reversión) de las composiciones que se basan en el polisulfuro.

El azufre elemental se utiliza usualmente como un agente de vulcanización para polímeros orgánicos insaturados. Los sitios de reticulación, que el azufre forma con el polímero orgánico, son principalmente unos sitios de reticulación con polisulfuros, que reducen la estabilidad térmica de los materiales vulcanizados. La utilización de unos compuestos orgánicos, que tienen unos grupos reactivos con un contenido de azufre, es conocida por la persona experta en la especialidad como agentes de vulcanización para cauchos diénicos. Estos compuestos con un contenido de azufre contienen con frecuencia solamente dos grupos de ditiocarbamato o de tiosulfonato de sodio, que están unidos químicamente a un grupo formador de puentes. El pequeño número de puntos de unión es ineficaz en el caso de la reticulación de los polímeros diénicos vulcanizados y consigue unos materiales vulcanizados que tienen un buen equilibrio entre las resistencias a la abrasión y al desgarramiento. Sería deseable tener un nuevo tipo de agentes reticulantes para elastómeros, que mejore las propiedades de fatiga, abrasión y desgarramiento, en especial los comportamientos de desgarramiento y abrasión, y que en tal contexto mantenga al mismo tiempo la dureza.

Usualmente unas mezclas de cauchos son vulcanizadas con unos agentes reticulantes, que ponen a disposición dos puntos de unión, que teóricamente tienen una funcionalidad de reticulación de 4, lo que significa que 4 brazos de un polímero están unidos con un sitio de reticulación, véase la Figura 1. En el procedimiento, la densidad de reticulación en una mezcla reticulada de cauchos está situada aproximadamente entre  $10 \cdot 10^{-5}$  y  $25 \cdot 10^{-5}$  moles/cm<sup>3</sup> (su determinación se efectúa mediante un hinchamiento en equilibrio en unas composiciones de cauchos que están desprovistas de materiales de carga).

La misión del presente invento, que se ha mencionado más arriba, es la de poner a disposición una mezcla de cauchos para cubiertas, que resuelva o por lo menos suavice los conflictos de objetivos más arriba mencionados. En lo esencial se deben de mejorar el comportamiento de abrasión y la energía de unas mezclas de cauchos para cubiertas, y las demás propiedades de las mezclas de cauchos han de permanecer en un nivel similar.

Los conceptos de mezclas de cauchos para cubiertas, de una mezcla para cubiertas o una composición para cubiertas se utilizan como sinónimos en este documento. Si se utiliza a solas el concepto de mezcla de cauchos, éste, cuando no se hace reconocible de otro modo, se refiere a cubiertas en general.

El problema más arriba mencionado se resuelve poniendo a disposición una composición para cubiertas que tiene la siguiente composición:

Una composición para cubiertas con una dureza Shore A según las normas DIN 53 505 y ASTM D2240 de no menos que 40 ShA y no más que 95 ShA y con una temperatura de transición vítrea Tg (E''max) según la norma DIN 53 513 en el caso de un barrido (del inglés sweep) de temperaturas especificado de desde -80 °C hasta +80 °C y con una compresión especificada de 10 + 0,2 % a 10 Hz, de no menos que -80 °C y no más que 0 °C, conteniendo la composición:

- por lo menos un caucho diénico vulcanizable, seleccionado a partir de cauchos naturales, y cauchos de poliisopreno, cauchos de poliisobutileno, cauchos de polibutadieno y cauchos de estireno y butadieno sintéticos;
- de 35 a 300 phr de por lo menos un material de carga activo, seleccionado a partir de negros de carbono, sílices, materiales de carga basados en silicio y óxidos metálicos, de los cuales por lo menos 10 phr deben de ser de un negro de carbono, de una sílice o de una combinación de éste/ésta;
- de 0 a 250 phr de otros aditivos distintos o adicionales;
- de  $0,1 \cdot 10^{-3}$  a  $42 \cdot 10^{-3}$  mhr de un agente de vulcanización que está reticulado con una funcionalidad mayor que 4; y
- de 0,1 a 20 phr de un agente acelerador de la vulcanización.

El dato de phr (acrónimo de **p**arts per **h**undred parts of **r**ubber by weight = partes por cien partes de caucho en peso) que se utiliza en este documento, es en este caso el dato cuantitativo usual en la industria de los cauchos para unas 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.

5 El dato de mhr (acrónimo de **m**ol per **h**undred parts of **r**ubber = moles por cien partes de caucho) es en este caso otro dato cuantitativo para recetas de mezclas, que está referido al número de moles. La dosificación de las proporciones molares de las sustancias individuales se refiere en este caso siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos que están presentes en la mezcla.

10 Se pone a disposición un agente de vulcanización, que tiene una funcionalidad de más que 4. Cuando la funcionalidad es p.ej. de 6, véase la Figura 2, se introducen en la matriz polimérica tres sitios de reticulación por cada molécula en vez de dos sitios de reticulación, es decir con una funcionalidad de cuatro, que se pueden encontrar en el estado actual de la técnica. Los centros de reticulación que se han formado de nuevas impiden el crecimiento de las fisuras y la flexibilidad de estos centros absorbe energía, con el fin de prevenir el desgarramiento de la mezcla de cauchos. El agente de vulcanización conforme al invento es designado en lo sucesivo también como un agente de reticulación.

15 Como un ejemplo, el presente invento resuelve el problema antes mencionado de la siguiente manera. Se introducen en la mezcla de cauchos unas estructuras de reticulación, que tienen una funcionalidad más alta que la es conocida a partir del estado de la técnica. En este caso, hay que prestar atención a que por ejemplo tres sitios de reticulación habituales que ponen a disposición una funcionalidad de cuatro, en comparación con dos sitios de reticulación, que ponen a disposición en la mezcla de cauchos una funcionalidad de seis, conducen a la misma rigidez y a la misma densidad de reticulación analítica. En el caso de una inserción completa en una mezcla de cauchos, se introducen por ejemplo aproximadamente desde  $6,6 \cdot 10^{-5}$  hasta  $18 \cdot 10^{-5}$  moles/cm<sup>3</sup> de sitios de reticulación con una funcionalidad de seis.

20 La unidad estructurada central puede estar compuesta también a base de unos elementos unidos o de unos elementos de cualquier otra naturaleza química, tales como hidrocarburos (p.ej. un siloxano). Ya la introducción parcial de unos elementos de funcionalidad más alta conduce al efecto deseado que más arriba se ha descrito.

Las ventajas del invento comprenden:

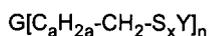
1. Se presentan uniones en 3 frente a 2 puntos;
2. Tiene una estructura flexible del núcleo; y
3. Pone a disposición una segunda red de reticulaciones en la matriz polimérica.

30 Otro problema técnico distinto, que se resuelve con el presente invento, consiste en mejorar la estabilidad o la durabilidad dinámica de unas mezclas de cauchos, que dan como resultado una durabilidad mejorada de las cubiertas y una abrasión mejorada de las cubiertas, por ejemplo en lo que se refiere a una mejorada energía de desgarramiento (valores de HSTE, acrónimo de **h**igh-**s**peed **t**earing **e**nergy = *energía de desgarramiento a alta velocidad*).

35 Las ventajas del presente invento y sus características técnicas se muestran en la producción de cubiertas con una durabilidad mejorada de las superficies de rodadura, por ejemplo con un mejor comportamiento frente al conocido fenómeno denominado de Chipping (abrasión por fragmentos de rocas), y Chunking (desprendimiento por corrosión por partículas pequeñísimas). En el caso de un uso en mezclas para el cuerpo (en inglés body) es decir para unas mezclas que se utilizan en las piezas componentes internas de la cubierta y no en la franja de rodadura, se consiguen una durabilidad mejorada y una mejor estabilidad frente a la fatiga.

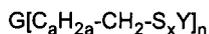
De manera preferida el agente de vulcanización contiene unas estructuras que tienen la naturaleza química de unos hidrocarburos o siloxanos.

45 De manera especialmente preferida, el agente de vulcanización contiene una estructura con un contenido de azufre de la fórmula general:



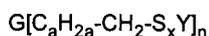
siendo **G** un grupo de hidrocarburo cíclico polivalente y/o un grupo de heterohidrocarburo polivalente y/o un grupo de siloxano polivalente, que contiene de 1 hasta 100 átomos, estando seleccionado cada uno de los **Y** de manera independiente a partir de un grupo activo para cauchos; y siendo **a**, **x** y **n** unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a** es igual a 0 hasta 6; **x** es igual a 0 hasta 8; y **n** es igual a 3 hasta 5.

De manera preferida, el agente de vulcanización contiene una estructura cíclica con un contenido de azufre de la fórmula general:



5 siendo **G** un grupo de hidrocarbilo cíclico polivalente y/o un grupo de heterohidrocarbilo cíclico polivalente y/o un grupo de siloxano cíclico polivalente, que contiene desde 1 hasta 30 átomos en la estructura cíclica, estando seleccionado cada uno de los **Y** de manera independiente a partir de un grupo activo para cauchos que contiene funcionalidades con un contenido de azufre; y siendo **a**, **x** y **n** unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a** es igual a 0 hasta 6; **x** es igual a 0 hasta 8; y **n** es igual a 3 hasta 5. En una forma preferida de realización **G** es un grupo de hidrocarbilo cíclico polivalente, que contiene desde 5 hasta 7 átomos de carbono, y cada uno de los **Y** se selecciona de manera independiente a partir de un grupo activo para cauchos, que contiene funcionalidades con un contenido de azufre, y **a**, **x** y **n** son unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a** es igual a 0 hasta 6; **x** es igual a 0 hasta 8; y **n** es igual a 3 hasta 5.

De una manera especialmente preferida, el agente de vulcanización contiene un hidrocarbilo alifático cíclico con un contenido de azufre de la fórmula general:



15 siendo **G** un grupo de hidrocarbilo cíclico polivalente, que contiene desde 5 hasta 7 átomos de carbono; cada uno de los **Y** está seleccionado de manera independiente a partir de un grupo de tiosulfonato, un grupo de ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo de hidrocarbilo y un grupo de tiosulfonato de sodio (grupo de sal de Bunte); y **a**, **x** y **n** son unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a** es igual a 0 hasta 6; **x** es igual a 0 hasta 8; y **n** es igual a 3 hasta 5.

En una forma de realización especialmente preferida **Y** se selecciona de manera independiente a partir de un grupo de tiosulfonato o un grupo de ditiocarbamato.

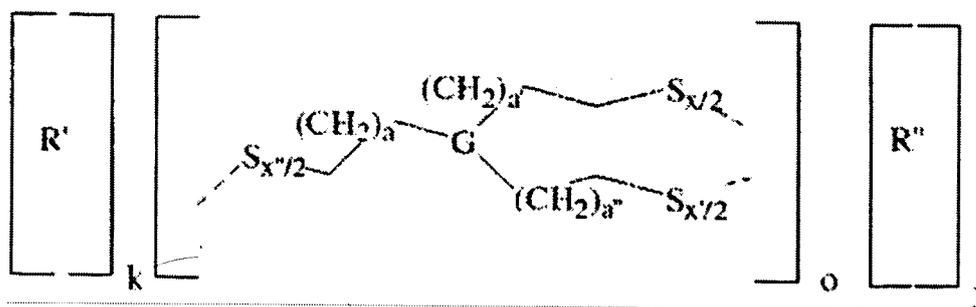
En una forma de realización preferida el agente de vulcanización de la composición para cubiertas contiene un compuesto cicloalifático que contiene grupos de polisulfuro reticulados



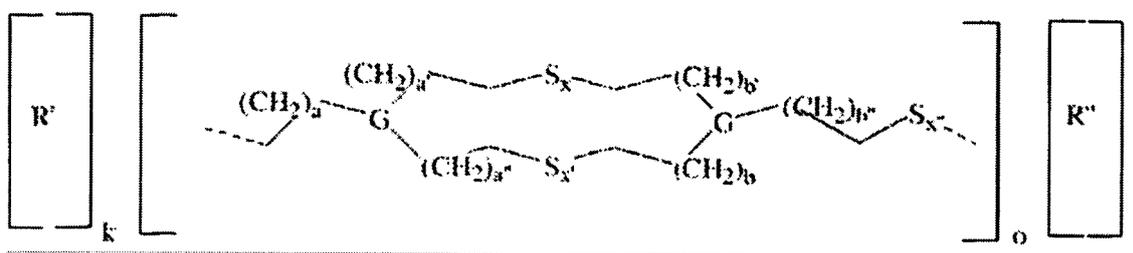
25 siendo **G**<sup>1</sup> un grupo alifático monocíclico saturado con la valencia **n**, que contiene desde 5 hasta 12 átomos de carbono y opcionalmente por lo menos un halógeno; **G**<sup>2</sup> es un grupo alifático cíclico divalente saturado con la valencia 2, que contiene desde 5 hasta 12 átomos de carbono y opcionalmente por lo menos un halógeno; cada uno de los **R** está seleccionado de manera independiente entre el conjunto que se compone de un hidrógeno, un hidrocarbilo monovalente con hasta 20 átomos de carbono y un átomo de halógeno; cada uno de los **a**, **b**, **c**, **d**, **m**, **n**, **o**, **p**, **q**, **x** e **y** es de manera independiente un número entero, siendo válido que: **a** es igual a 2 hasta 6; **b** es igual a 2 hasta 6; **c** es igual a 1 hasta 6; **d** es igual a 1 hasta 6; **m** es igual a 1 ó 2; **n** es igual a 3 hasta 5; **o** es igual a un número entero positivo, **p** es igual a 0 o a un número entero positivo; **q** es igual a un número entero positivo; **x** es igual a 1 hasta 10 e **y** es igual a 1 hasta 10, con la condición de que

- 35 (i) por lo menos uno de los **x** ha de ser igual a 2 hasta 10;  
 (ii) la relación de **p** a **o** ha de ser más pequeña que 1 hasta 5; y  
 (iii) **q** ha de ser igual a la suma de las valencias abiertas de los grupos  $(C_aH_{2a})_mG^1(-C_bH_{2b}S_x)_{n-m}$  y  $C_cH_{2c}-G^2-C_dH_{2d}S_y$

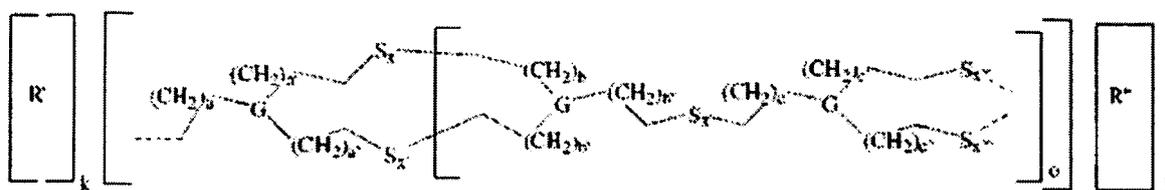
40 Otra forma de realización preferida existe cuando el agente de vulcanización contiene una estructura con un contenido de azufre de las siguientes fórmulas generales, o unas mezclas de éstas:



o

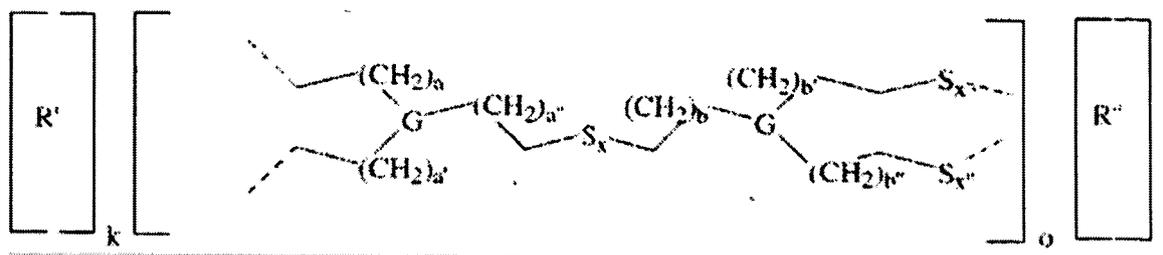


o



5

o



10

siendo **G** un grupo de hidrocarburo polivalente y/o un grupo de heterohidrocarburo y/o un grupo de siloxano, que contiene desde 1 hasta 100 átomos; y en cada caso los **a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'', k, j, o, x, x', x'', x''' y x''''** son unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a, a', a'', b, b', b'', c, c', c''** son iguales a 0 hasta 8; **o, k, j** son iguales a unos números enteros positivos; y **x, x', x'', x''', x''''** son iguales a desde 2 hasta 8; estando seleccionado cada uno de los **R', R''** de manera independiente entre el conjunto que se compone de un hidrocarburo monovalente con hasta 20 átomos de carbono y de un átomo de halógeno.

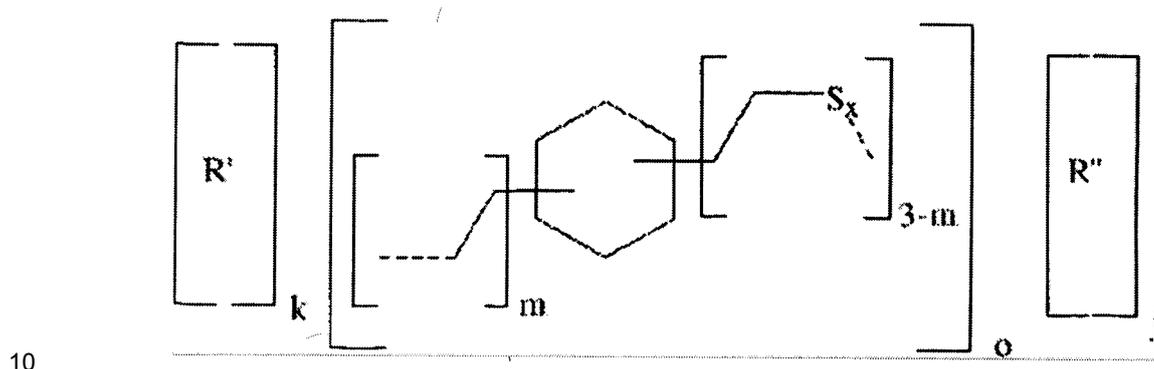
15

En una forma de realización preferida, **G** es un grupo de hidrocarburo polivalente cíclico y/o de heterohidrocarburo y/o de siloxano, que contiene desde 1 hasta 30 átomos en una estructura cíclica; y en cada caso los **a, a', a'', b, b', b'', c, c', c'', k, j, o, x, x', x'', x''' y x''''** son unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a, a', a'', b, b', b'', c, c', c''** son iguales a 0 hasta 8; **o, k, j** son iguales a unos números enteros positivos; y **x, x', x'', x''', x''''** son iguales a 2 hasta 8; estando seleccionado cada uno de los **R', R''** de manera independiente entre el

conjunto que se compone de un átomo de hidrógeno, un hidrocarburo monovalente con hasta 20 átomos de carbono y un átomo de halógeno.

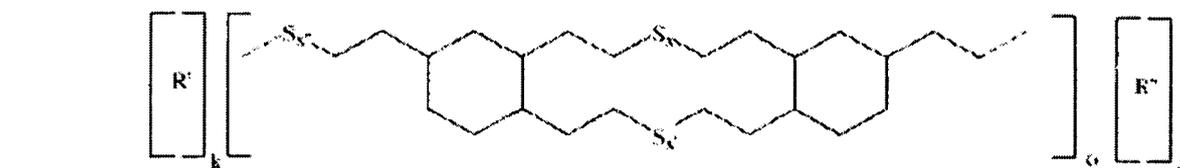
5 En una forma de realización especialmente preferida **G** es un grupo de hidrocarbilenos cíclico polivalente que contiene desde 5 hasta 7 átomos de carbono; y en cada caso los **a**, **a'**, **a''**, **b**, **b'**, **b''**, **c**, **c'**, **c''**, **k**, **j**, **o**, **x**, **x'**, **x''**, **x'''** y **x''''** son unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a**, **a'**, **a''**, **b**, **b'**, **b''**, **c**, **c'**, **c''** son iguales a 0 hasta 8; **o**, **k**, **j** son iguales a unos números enteros positivos; y **x**, **x'**, **x''**, **x'''**, **x''''** son iguales a 2 hasta 8; estando seleccionado cada uno de los **R'**, **R''** de manera independiente entre el conjunto que se compone de un átomo de hidrógeno, un hidrocarburo monovalente con hasta 20 átomos de carbono y un átomo de halógeno.

De manera preferida, el agente de vulcanización contiene



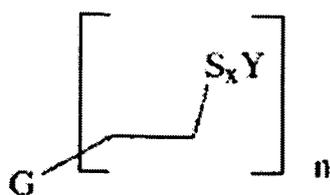
siendo cada uno de los **n**, **o**, **k**, **j** y **x** unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **m** es igual a 0 hasta 2; **o**, **k**, **j** son iguales a unos números enteros positivos; y **x** es igual a 2 hasta 8; estando seleccionado cada uno de los **R'**, **R''** de manera independiente entre el conjunto que se compone de un átomo de hidrógeno, un hidrocarburo monovalente con hasta 20 átomos de carbono y un átomo de halógeno.

15 De manera preferida, el agente de vulcanización contiene



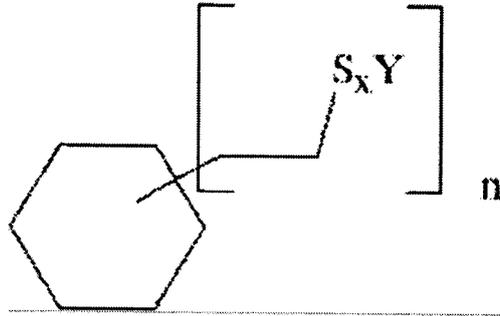
siendo cada uno de los **k**, **o**, **j**, **x**, **x'** y **x''** unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **x**, **x'**, **x''** son iguales a 2 hasta 8; **o**, **k** y **j** son iguales a unos números enteros positivos; estando seleccionado cada uno de los **R'**, **R''** de manera independiente entre el conjunto que se compone de un átomo de hidrógeno, un hidrocarburo monovalente con hasta 20 átomos de carbono y un átomo de halógeno.

El agente de vulcanización contiene



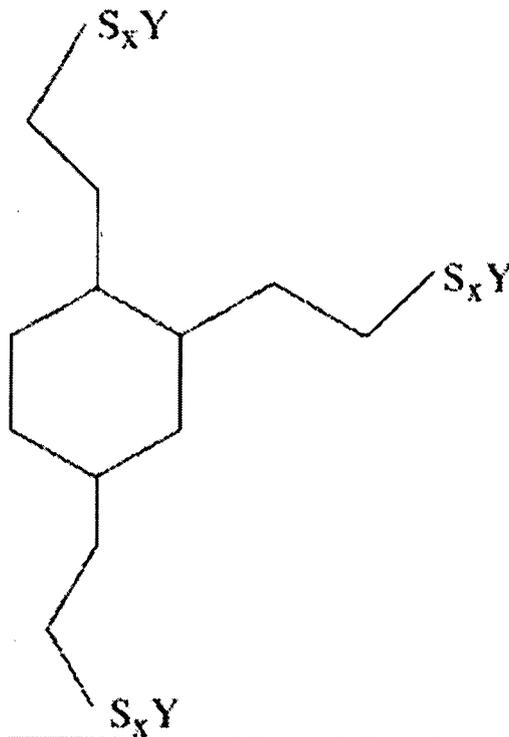
siendo **G** una estructura cíclica y estando seleccionado cada uno de los **Y** de manera independiente a partir de un grupo activo para cauchos; y en cada caso los **x** y **n** son unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **x** es igual a 0 hasta 8 y **n** es igual a 3 hasta 8.

De manera especialmente preferida, el agente de vulcanización contiene



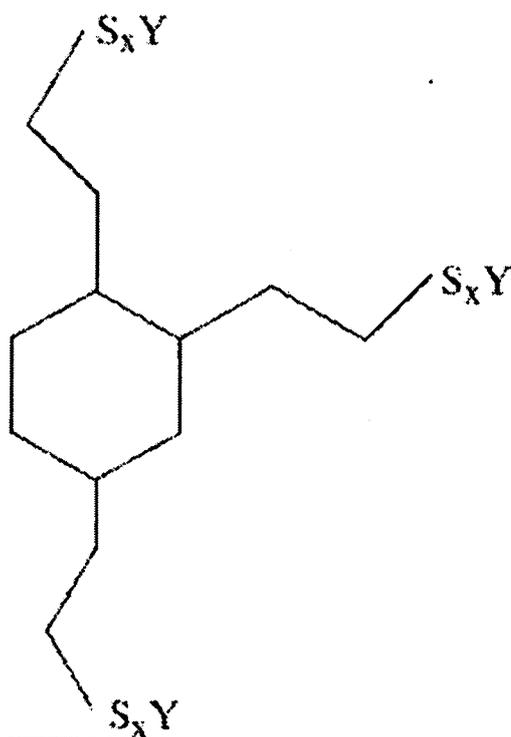
5 estando seleccionados cada uno de los  $Y$  de manera independiente a partir de un grupo activo para cauchos; y en cada caso los  $x$  y  $n$  son unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que:  $x$  es igual a 0 hasta 8 y  $n$  es igual a 3 hasta 6. En una forma de realización preferida, el grupo activo para cauchos es un grupo activo para cauchos que contiene funcionalidades con un contenido de azufre. Este grupo activo para cauchos que contiene funcionalidades con un contenido de azufre, se puede seleccionar a partir de un grupo de tiosulfonato, un grupo de ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo de hidrógeno y un grupo de hidrocarburo, pero no está limitado a éstos, aun cuando se prefieren especialmente un grupo de ditiocarbamato o un grupo de tiosulfonato.

10 Se prefiere que el agente de vulcanización contenga



estando seleccionado cada uno de los  $Y$  de manera independiente a partir de un grupo activo para cauchos y en cada caso los  $x$  son unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que:  $x$  es igual a 0 hasta 8.

15 De manera preferida el agente de vulcanización contiene



estando seleccionado cada uno de los  $Y$  de manera independiente a partir de un grupo activo para cauchos, que contiene funcionalidades con un contenido de azufre; y en cada caso los  $x$  son unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que:  $x$  es igual a 0 hasta 8.

5 El grupo  $Y$  activo para cauchos con un contenido de azufre se escoge de manera preferida a partir de un grupo de tiosulfonato, un grupo de tiocarbamato, un grupo tiocarbonilo un grupo de hidrógeno y un grupo de hidrocarburo, pero no está limitado a éstos, aun cuando son especialmente preferidos el grupo de ditiocarbamato o el grupo de tiosulfonato.

10 Por una persona experta en la especialidad son conocidos los procedimientos para la preparación del agente de vulcanización.

A pesar de todo se recopilan brevemente a continuación algunos procedimientos, aun cuando existen otros procedimientos, con los que se puede preparar el agente de vulcanización:

15 El procedimiento para la preparación de un agente de vulcanización cicloalifático que contiene grupos de polisulfuro, contiene las siguientes etapas:

a) una reacción de un cicloalcano sustituido con polialquenoilo con un tioácido en presencia de una fuente de radicales libres, con el fin de poner a disposición un alquil-cicloalcano sustituido con politiocarboxilato;

20 b) una reacción de un alquil-cicloalcano sustituido con politiocarboxilato con un agente de desbloqueo, con el fin de formar un alquil-cicloalcano funcional con polimercaptano;

c) una reacción del alquil-cicloalcano funcional con polimercaptano libre con un agente de oxidación, seleccionado a partir de un compuesto con un contenido de azufre halogenado, al que representa la fórmula general:



siendo  $X^1$  igual a un átomo de cloro, bromo o yodo, siendo  $X^2$  igual a  $X^1$ , hidrógeno o un hidrocarburo con hasta 12 átomos de carbono, y  $z$  es de manera independiente un número entero, siendo  $z$  igual a 1 hasta 10; peróxidos; hidroperóxidos; y oxígeno,

30 con el fin de poner a disposición un agente de vulcanización cicloalifático que contiene grupos de polisulfuro que está reticulado.

Un agente de vulcanización cicloalifático que contiene grupos de mercaptano se prepara mediante el procedimiento que contiene las siguientes etapas:

- 5 a) una reacción de un cicloalcano sustituido con polialqueno con un tioácido en presencia de una fuente de radicales libres, con el fin de poner a disposición un alquil-cicloalcano sustituido con politiocarboxilato; y  
 b) una reacción de un alquil-cicloalcano sustituido con politiocarboxilato con un agente de desbloqueo, con el fin de formar un alquil-cicloalcano funcional con polimercaptano.

Otro procedimiento para la preparación de un agente de vulcanización cicloalifático con un contenido de azufre, contiene las siguientes etapas:

- 10 a) una reacción de un cicloalcano sustituido con polialqueno con un tioácido en presencia de una fuente de radicales libres, con el fin de poner a disposición un alquil-cicloalcano sustituido con politiocarboxilato;
- b) una reacción de un alquil-cicloalcano sustituido con politiocarboxilato con un agente de desbloqueo, con el fin de formar un alquil-cicloalcano funcional con polimercaptano libre;
- c) una reacción de un alquil-cicloalcano funcional con polimercaptano libre con un agente de halogenación, con el fin de poner a disposición un cicloalcano funcional con poli(haluro de sulfenilo); y
- 15 d) una reacción de un alquil-cicloalcano funcional con poli(haluro de sulfenilo) con una sal de un metal alcalino, a la que representa la fórmula  $R-S(=O)_b-M^+$ , siendo **R** un hidrocarburo monovalente con hasta 20 átomos de carbono;  $M^+$  un catión de metal alcalino; y **b** un número entero 1 ó 2, con el fin de proporcionar el compuesto cicloalifático con un contenido de azufre;

o

- 20 d) una reacción de un alquil-cicloalcano funcional con poli(haluro de sulfenilo) con una sal de un metal alcalino, a la que representa la fórmula  $R_2NC(=S)S-M^+$ , siendo **R** un hidrocarburo monovalente con hasta 20 átomos de carbono; siendo  $M^+$  un catión de metal alcalino, con el fin de proporcionar un compuesto cicloalifático funcional con tiocarbamoíldisulfanilo;

25 Una composición para cubiertas significa una composición, que contiene por lo menos un caucho vulcanizable, que está seleccionado a partir de cauchos naturales (NR), cauchos de poliisopreno (IR), cauchos de poliisobutileno (PIB), cauchos de polibutadieno (BR) y cauchos de estireno y butadieno (SBR, S-SBR, E-SBR) sintéticos, y que contiene unos materiales de carga activos, seleccionados entre negros de carbono, sílices, materiales de carga basados en silicio y óxidos metálicos, que están presentes en común en una cantidad de por lo menos 35 phr, debiendo por lo menos 10 phr de éstos ser unos negros de carbono, unas sílices o unas combinaciones de éstos/éstas. Estas composiciones tienen una dureza Shore A según las normas DIN 53 505 y ASTM D2240 de no menos que 40 ShA y no más que 95 ShA y una temperatura de transición vítrea  $T_g$  ( $E''_{max}$ ) según la norma DIN 53 513 en el caso de un barrido de temperaturas especificado de desde -80 °C hasta +80 °C y de una compresión especificada de 10 + 0,2 % a 10 Hz, de no menos que -80 °C y de no más que 0 °C.

30 Estas composiciones se utilizan de manera preferida para la construcción y el desarrollo de unos componentes de cubiertas y de unas cubiertas.

De manera preferida, la composición para cubiertas contiene de 30 hasta 100 phr de por lo menos un caucho diénico.

Para superficies de rodadura de automóviles es válido p.ej. de manera preferida que: SBR / BR: 0 - 50 phr;

- 40 NR: 0 - 50 phr, de manera preferida 0 - 30 phr,  
 de manera especialmente preferida 0 - 20 phr;

Por lo menos un caucho diénico se seleccionó entre el conjunto que se componía de un poliisopreno natural y/o de un poliisopreno sintético y/o de un polibutadieno y/o de un copolímero de estireno y butadieno y/o de un copolímero de estireno y butadieno polimerizado en solución y/o de un copolímero de estireno y butadieno polimerizado en emulsión y/o de un copolímero de butadieno e isopreno; y/o de un terpolímero de estireno, isopreno y butadieno y/o de un caucho butílico y/o de un caucho halobutílico. Los polímeros pueden ser no funcionalizados o funcionalizados, también son posibles unas mezclas de polímeros funcionalizados y no funcionalizados.

Diferentes usos en el caso de cubiertas (para la superficie de rodadura el cuerpo, cubiertas de automóviles y de camiones) están vinculados con unas diferentes composiciones poliméricas preferidas:

Superficie de rodadura para automóviles:

La composición para cubiertas contiene de manera preferida por lo menos un caucho de estireno y butadieno (SBR), de manera preferida un caucho de estireno y butadieno (SSBR) polimerizado en solución.

Superficie de rodadura para camiones:

- 5 - La composición para cubiertas contiene de manera preferida desde 40 hasta 100 phr de un caucho natural, desde 0 hasta 50 phr de un caucho de butadieno y desde 0 hasta 60 phr de un SBR, de manera preferida de un SBR polimerizado en solución (SSBR).

Cuerpo:

- 10 - la composición para cubiertas contiene de manera preferida desde 20 hasta 100 phr de un caucho natural, desde 0 hasta 80 phr de un caucho de butadieno y desde 0 hasta 50 phr de un SBR.

La composición para cubiertas del invento contiene además unas características adicionales; comprendiendo los materiales de carga una sílice, otros óxidos metálicos distintos, unas sales metálicas (tales como p.ej. unos carbonatos, sulfatos, etc.), unos microgeles o un negro de carbono;

- 15 El concepto de sílice se utiliza en este caso como sinónimo con un ácido silícico, un ácido silícico de precipitación o un ácido silícico amorfo, tal como éstos se emplean en la industria de los cauchos. La proporción de materiales de carga es desde 35 hasta 300 phr, de manera preferida de 40 - 150 phr, de por lo menos un material de carga activo conocido, tal como una sílice, otros materiales de carga minerales o unos microgeles poliméricos modificados o un negro de carbono.

- 20 Cuando se utiliza una sílice como el componente principal de un material de carga, ésta tiene una superficie específica habitual comprendida entre 100 hasta 300 m<sup>2</sup>/g, medida como superficie según BET (por adsorción de nitrógeno), de manera preferida comprendida entre 120 y 250 m<sup>2</sup>/g y de manera especialmente preferida comprendida entre 140 y 220 m<sup>2</sup>/g. Cuando se utiliza un negro de carbono como el componente principal de un material de carga, su índice de absorción de yodo es de desde 25 hasta 300 g/kg, de manera preferida desde 70 hasta 200 g/kg para usos en superficies de rodadura, desde 40 hasta 90 g/kg para usos en un cuerpo, y cuyo índice de DBP es de desde 50 hasta 300 cm<sup>3</sup>/100 g, de manera preferida de desde 70 hasta 150 cm<sup>3</sup>/100 g; Sin embargo, se puede utilizar también una composición, que se compone de una sílice con las propiedades mencionadas y de un negro de carbono con las propiedades mencionadas como componentes principales de materiales de carga.

- 30 Para diferentes usos, unas diferentes proporciones globales preferidas para los materiales de carga son también; para una superficie de rodadura de un automóvil desde 50 hasta 200 phr, de manera más preferida desde 60 hasta 150 phr; para una superficie de rodadura de un camión desde 40 hasta 70 phr, de manera más preferida desde 40 hasta 65 phr; para un cuerpo desde 35 hasta 80 phr.

- 35 La composición para cubiertas, en común con una sílice y/o con un negro de carbono, puede contener opcionalmente también otros materiales de carga distintos, tales como por ejemplo hidróxido de aluminio, filosilicatos, gredas, almidones, óxido de magnesio, dióxido de titanio, geles de cauchos, fibras cortas, etc. en cualquier combinación deseada.

Quando se utiliza una sílice, ésta puede ser activada con unos organosilanos, tales como los que se utilizan en la industria de los cauchos.

- 40 Unos ejemplos, pero que no están limitados a éstos, son TESP, TESPT o los organosilanos indicados en los documentos US11/617.683, US11/617.649, US11/617.663, US11/617.653 o los tipos de silanos NXT, NXT-low-VOC, NXT-Z de la entidad MPM (Momentive Performance Materials), tal como se describen en el documento US2006/0161015 o en el documento WO2008/003514.

- 45 La composición para cubiertas contiene desde 0,1 hasta 20 phr, de manera preferida desde 0,1 hasta 15 phr, de manera especialmente preferida desde 0,1 hasta 10 phr, de por lo menos un agente acelerador de la vulcanización, que se selecciona entre el conjunto que contiene agentes aceleradores del tipo de tiazol, agentes aceleradores del tipo de mercapto, agentes aceleradores del tipo de guanidina, agentes aceleradores del tipo de aminas, tioureas y/u otros agentes aceleradores conocidos.

- 50 La proporción cuantitativa del agente acelerador de la vulcanización es de manera preferida de desde 0,1 hasta 6 phr y aquí es preferido por lo menos un agente acelerador, que se selecciona entre los conjuntos de los agentes aceleradores del tipo de sulfenamida, habiéndose de utilizar de manera preferida la N-terc.-butil-2-benzotiazol-sulfenamida (TBBS) o la ciclohexil-benzotiazol-sulfenamida (CBS). La mezcla puede contener opcionalmente también unos agentes donantes de azufre, que contienen unos agentes de reticulación, que donan azufre al retículo,

5 tal como son conocidos por una persona experta en la especialidad, o como se describen p.ej. en la obra de Hofmann & Gupta: Handbuch der Kautschuktechnologie (Manual de la tecnología de los cauchos), editorial Gupta (2001), capítulo 7, tales como un disulfuro de tiuram, de manera preferida TBzTD o unos ditiofosfatos tales como DipDis (bis-(diisopropil)disulfuro de tiofosforilo), SDT (p.ej. Rhenocure SDT 50, de Rheinchemie GmbH), un alquil-ditiofosfato de zinc (ZDT) (p.ej. Rhenocure ZDT/S, de Rheinchemie GmbH).

10 La usual proporción total cuantitativa de los otros aditivos o de otros distintos es de desde 0 hasta 250 phr, de manera preferida de desde 10 hasta 220 phr y de manera especialmente preferida de desde 10 hasta 200 phr. Los aditivos comprenden p.ej. los agentes auxiliares de la vulcanización que no son agentes aceleradores, los donantes de azufre y el azufre, que son conocidos por una persona experta en la especialidad, tales como p.ej. ZnO, ácido esteárico, resinas, etc. Otros aditivos comprenden uno o varios agentes auxiliares de tratamiento, uno o varios agentes plastificantes, uno o varios agentes protectores contra el ozono y/o uno o varios agentes antioxidantes. Otros aditivos, que son bien conocidos en la tecnología de las mezclas de cauchos, se pueden añadir eventualmente también.

15 Los aditivos comprenden 0 - 60 phr de componentes adicionales, de manera preferida 0 - 40 phr, tales como ceras protectoras contra el ozono, resinas, ZnO, agentes protectores contra el envejecimiento, etc.

20 Los aditivos comprenden, además de ello, desde 0 hasta 120 phr, de manera preferida 0 - 90 phr, de manera especialmente preferida 0 - 80 phr de por lo menos un agente plastificante, siendo el agente plastificante un aceite plastificante, p.ej. un aceite mineral, que se selecciona entre el conjunto que contiene DAE (acrónimo de Distillated Aromatic Extracts = extractos aromáticos destilados) y/o un RAE (acrónimo de Residual Aromatic Extract = extracto aromático residual) y/o TDAE (acrónimo de Treated Distillated Aromatic Extracts = extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (acrónimo de Mild Extracted Solvents = disolventes extraídos en condiciones suaves) y/o unos aceites nafténicos.

25 Desde 0 hasta 80 phr de por lo menos otro agente plastificante adicional pueden estar presentes en la composición para cubiertas. Estos otros agentes plastificantes pueden ser un agente 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 polímero con un bajo peso molecular y/o un aceite vegetal y/o unos aceites minerales y/o unos ésteres y/o unos aceites procedentes de la licuación de biomasa y/o unos mezclas de estos materiales.

30 Por medio de la adición del eslabón de reticulación con una funcionalidad mayor que 4, que es conforme al invento, se puede conseguir un rendimiento de durabilidad sorprendentemente bueno. El resultado es en realidad una mejoría del valor de la durabilidad, mientras que otras propiedades físicas permanecen al mismo tiempo en el mismo nivel.

Esto hace posible el desacoplamiento de los conflictos de objetivos, por ejemplo entre la resistencia a la rodadura y la durabilidad. Esto es válido no solamente para la superficie de rodadura, sino también para otros componentes de cubiertas, p.ej. la pared lateral u otras mezclas para un cuerpo.

35 La composición para cubiertas del invento se utiliza de manera preferida para la producción de una cubierta. Ésta puede ser una cubierta de goma maciza o una cubierta de neumático. Un uso especialmente importante es aquí la utilización en la superficie de rodadura de una cubierta de neumático o en una mezcla para el cuerpo de una cubierta de neumático. La expresión "mezcla para un cuerpo" comprende aquí una pared lateral, una capa interna, un ápice, una cintura, un espaldón, un perfil de cintura, una franja de goma (escobilla limpiaparabrisas, del inglés squeegee), una carcasa y/o una armadura, pero no está limitado a estos componentes.  
40 Las composiciones para cubiertas de acuerdo con el invento son útiles también el caso de la producción de artículos de caucho técnicos tales como por ejemplo una manguera, un resorte neumático, unos cuerpos de amortiguadores y/o una correa de transmisión de fuerza.

45 Por ejemplo, se utilizó el siguiente proceso de mezclado y/o el siguiente equipamiento de mezclado, con el fin de obtener los compuestos descritos, pero son asimismo posibles otros equipamientos y procesos mixtos, que son conocidos para una persona experta en la especialidad. Los compuestos, en todos los Ejemplos, se mezclaron en un mezclador OOC-BANBURY® (de Farrell Corp.) con un volumen de la cámara de 158 pulgadas cúbicas (2.600 cm<sup>3</sup>). La mezclado del caucho se llevó a cabo en tres etapas. El mezclador se conectó con el mezclador a 80 rpm (revoluciones por minuto) y el agua de refrigeración a 71 °C. Los polímeros de cauchos se añadieron al mezclador y se mezclaron apisonando durante 30 segundos. Los materiales de carga y el silano, en el caso de que éste se utilice, se añadieron al mezclador y se mezclaron apisonando durante 30 segundos. Los otros componentes en la mezcla preliminar tomada de la Tabla 1 se añadieron al mezclador, dejando aparte los aceites, y se mezclaron apisonando durante 60 segundos. La velocidad de mezclado se redujo a 65 rpm y luego se añadieron al mezclador los aceites de la mezcla preliminar y se mezclaron apisonando durante 60 segundos. El cuello del mezclador se sacudió y los componentes se mezclaron apisonando hasta que se alcanzó la temperatura de 150 °C.  
50 Los componentes se mezclaron luego durante otros 3 minutos y 30 segundos. La velocidad de mezclado se ajustó de tal manera que la temperatura se mantuviese entre 150 y 155 °C. El caucho se descargó por vuelco (se retiró

desde el mezclador), una banda se formó a aproximadamente 85 ° hasta 90 °C en un molino de rodillos y luego se podía enfriar hasta la temperatura ambiente.

5 En la segunda etapa, la mezcla preliminar se añadió de nuevo al mezclador. La velocidad del mezclador fue de 80 rpm, el agua de refrigeración se ajustó a 71 °C y la presión del émbolo se ajustó a 25 psi. La mezcla preliminar se mezcló apisonando durante 150 segundos, mientras que la temperatura de la mezcla preliminar se llevó hasta 150 °C y luego la velocidad del mezclador se redujo a 50 rpm. El caucho se mezcló durante 40 segundos a unas temperaturas comprendidas entre 150 y 155 °C. Después de la mezcladura, el caucho se descargó por vuelco (se retiró desde el mezclador), una banda se formó a aproximadamente 85 ° hasta 90 °C en un molino de rodillos. El caucho se podía enfriar hasta la temperatura del entorno.

10 En la tercera etapa, la velocidad del mezclador se ajustó a 50 rpm, el agua de refrigeración se ajustó a 71 °C y la presión del émbolo se ajustó a 25 psi. La mezcla preliminar de cauchos y los agentes de vulcanización se mezclaron apisonando durante 190 segundos, mientras que la temperatura de la mezcla terminada se llevó a 115 °C. Después de la mezcladura el caucho se descargó por vuelco (se retiró desde el mezclador), una banda se formó a aproximadamente 85 ° hasta 90 °C en un molino de rodillos y luego se podía enfriar hasta la temperatura ambiente.  
15 La condición de reticulación fue de 160 °C durante 20 minutos.

El invento se explica seguidamente de una manera más detallada con ayuda de unos Ejemplos comparativos y de unos Ejemplos conformes al invento, que se compararon en las siguientes Tablas,. Las Tablas se basan en diferentes composiciones, que contienen diferentes componentes, que a su vez dependen de la clase del silano y del uso de los compuestos.

20 La Tabla 1 muestra la composición de una mezcla y los resultados de laboratorio vinculados con ella, además ella muestra los resultados de los ensayos, que se obtuvieron directamente en una cubierta.

La composición para cubiertas C 1 es una mezcla comparativa. que solamente contiene azufre. mientras que las composiciones para cubiertas E 1 conformes al invento se vulcanizaron con azufre y mediando la adición del agente de vulcanización del presente invento.

25 En todos los Ejemplos de mezclas, que se muestran en la Tabla, los datos se acerca de la proporción cuantitativa están en partes, en peso, basándose en 100 partes en peso de la masa de caucho total.

La preparación de la mezcla de laboratorio tuvo lugar en un mezclador tangencial de laboratorio. Se utilizaron todas mezclas con el fin de producir por vulcanización unas probetas de ensayo, siendo producidas éstas en las condiciones de vulcanización que son conocidas para un experto en la especialidad, y estas probetas de ensayo se utilizaron con el fin de determinar las típicas propiedades de materiales para la industria del caucho. Para los  
30 ensayos realizados en las probetas de ensayo se usaron los siguientes procedimientos de ensayo:

- dureza Shore A a la temperatura ambiente y a 70 °C según la norma DIN 53 505
- elasticidad de rebote a la temperatura ambiente y a 70 °C según la norma DIN 53 512
- resistencia a la tracción a la temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- 35 • alargamiento de rotura a la temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- valores de tensiones con un alargamiento estático de 300 % a la temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- valores de abrasión según la norma DIN 53 516
- abrasión según Grosch de acuerdo la cita de Grosch, K.A., the 131th ACS Rubber Div. Meeting, nº 97  
40 (1987) y la de Grosch, K.A. y colaboradores, en la obra Kautschuk Gummi Kunststoffe (materiales sintéticos de gomas de caucho), 50, 841 (1997)
- resistencia al desgarre progresivo según Graves a la temperatura ambiente según la norma DIN 53 515
- estabilidad frente a la fatiga como el número de los cambios de cargas mecánicas hasta la rotura de una muestra en forma de haltera bajo un ciclo de cargas mecánicas que se repite constantemente con una  
45 frecuencia de  $104 \pm 8 \text{ min}^{-1}$ , determinada con un aparato de ensayo de Fatigue-to-Failure (FTF, de fallo por fatiga) con una carga de 136 % y a 60 °C
- energía de desgarramiento a alta velocidad (HSTE) según la norma DIN 53 448 o ASTM D 624-86
- análisis de la duración de vida útil (LTA) con una carga de 30 %
- vulcanización incipiente de Mooney según la norma ASTM D 1646
- 50 • viscosidad de Mooney según la norma ASTM 1646
- módulo de almacenamiento/módulo de pérdidas según la norma DIN 53 513
- valor de réometro (MDR2000) según la norma DIN 53 529

Unas cubiertas con un tamaño de 205/55/R16 se produjeron con una superficie de rodadura, que se componía a base de las mezclas que se enumeran en la Tabla 1, y las cubiertas se utilizaron para ensayos de frenado en  
55 húmedo sobre asfalto ( $\mu$  bajo) y hormigón ( $\mu$  alto) y también para el Aquaplaning (deslizamiento incontrolado sobre

una superficie mojada) y también para la resistencia a la rodadura. La abrasión se midió asimismo. Las propiedades de la cubierta, en la que se había utilizado la mezcla C1 se tomaron como 100 y unos valores de más que 100 para la mezcla E1 designan una mejoría en el caso de la correspondiente propiedad. Los resultados de los ensayos se muestran en la Tabla 1.

- 5 Se comprobó que la mezcla comparativa C1, que había sido vulcanizada con la adición habitual de azufre elemental, tiene en los resultados de laboratorio, compárese la Tabla 1, una abrasión (abrasión DIN) más alta en aproximadamente 15 % y su propiedad de abrasión es por lo tanto esencialmente peor. Esta tendencia es observable también en los correspondientes ensayos de cubiertas, compárese la Tabla 1. Otras propiedades físicas permanecen aproximadamente en el mismo nivel, no solamente en el laboratorio, compárese la Tabla 1, sino
- 10 también en un ensayo de cubiertas, compárese la Tabla 1.

Cuando la abrasión se indica como datos de laboratorio en números absolutos ( $\text{mm}^3$ ), ella representa la pérdida de peso producida durante el ensayo, lo que significa que unos valores más bajos designan a una mejoría en todas las Tablas con datos físicos. En el caso de unos números relativos (en %) en relación con la abrasión o las propiedades de las cubiertas, unos valores más altos significan siempre un mejor rendimiento.

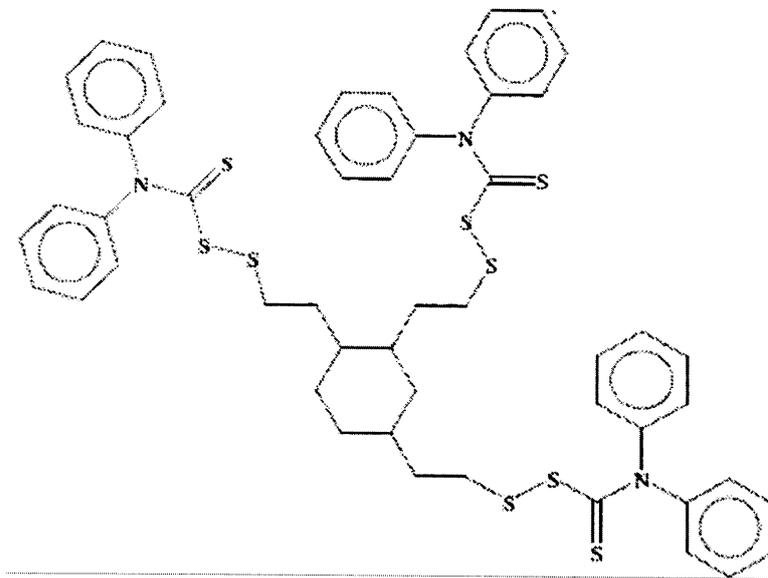
- 15 Otros Ejemplos, que se indican en las Tablas 2 hasta 6, muestran el uso de diferentes especies, que corresponden a diferentes agentes de reticulación con funcionalidades mayores que 4 en diferentes composiciones para cubiertas. Los resultados de laboratorio reflejan siempre la mejoría de las propiedades de fatiga y/o de desgarramiento y/o de abrasión, mientras que al mismo tiempo las otras propiedades de materiales permanecen en lo esencial constantes.

- 20 Aún cuando se muestran y describen solamente algunas pocas formas de realización del presente invento, se entiende que éstas no están limitadas a ellas.

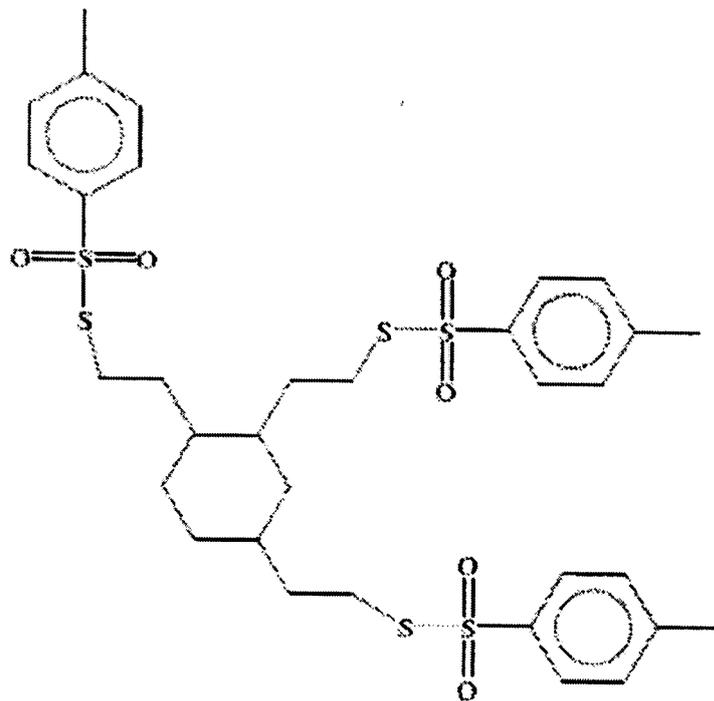
Las composiciones con "C" son unas composiciones testigos y las composiciones con "E" son conformes al invento que se describe.

Las estructuras de los diferentes agentes de vulcanización conformes al invento, denominados abreviadamente MFXL (para Multifunctional Crosslinker = agentes reticulantes multifuncionales) son como sigue

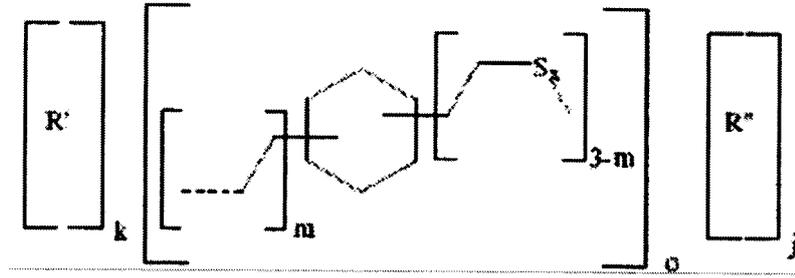
MFXL 1 →



MFXL 2 →

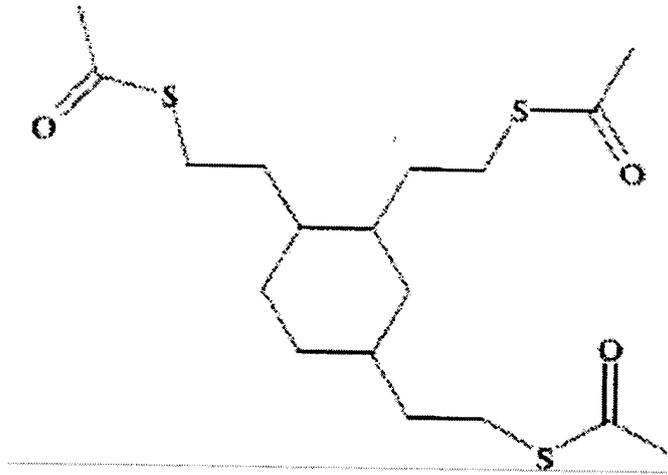


**MFLX 3 →**



siendo  $m$  igual a 0 hasta 2,  $k$ ,  $o$  y  $j$  unos números enteros positivos.

**MFLX 4 →**



**Tabla 1 Mejoría en los casos de fatiga, desgarramiento y abrasión/desgaste para superficies de rodadura de automóviles en comparación con agentes reticulantes testigos y agentes reticulantes multifuncionales**

Superficie de rodadura de automóvil		C1	E1
NR		20,000	20,000
BR		35,000	35,000
SSBR		45,000	45,000
Sílice		85,000	85,000
Agente plastificante		45,000	45,000
Protección contra el envejecimiento		6,000	6,000
ÓXIDO DE ZINC		2,500	2,500
ÁCIDO ESTEÁRICO		2,500	2,500
TESPT		6,754	6,754
TBBS		1,810	1,810
VULCUREN VP KA 9188		2,544	-
<b>MFXL 1</b>	<b>phr</b>	-	<b>2,640</b>
<b>MFXL 1</b>	<b>mhr</b>		<b>0,0027</b>
Mooney (ML1+4)	Unidades de Mooney	43,5	43,8
MDR 2000 160 C			
Duración (grado de vulcanización) -10	Min.	2,54	2,59
Duración (grado de vulcanización) -95	Min.	15,25	14,42
ML	dNm	1,79	1,85
MHF	dNm	19,04	19,54
MHF - ML	dNm	17,25	17,69
Distancia de reticulación	nm	7,9	7,8
Densidad a la TA (temperatura ambiente)	g/cm <sup>3</sup>	1,164	1,165
Dureza Shore A a la TA	Shore A	58,6	58,1
Elasticidad a la TA	tanto por ciento	42,5	42,1
Elasticidad a 70 °C	tanto por ciento	54,1	54,8
Ensayo de resistencia a la tracción a la TA			
Resistencia a la tracción	MPa	15,9	15,3
Alargamiento de rotura	tanto por ciento	550	558
Tensión (alargamiento) - 50	MPa	1,02	1,09
Tensión (alargamiento) - 100	MPa	1,85	1,83
Tensión (alargamiento) - 200	MPa	4,3	4,24
Tensión (alargamiento) - 300	MPa	7,58	7,44
Abrasión de Grosch	%	100	109
Abrasión DIN53516 TA	mm <sup>3</sup>	49,23	42,9
Tg (E'')	°C	-52	-52
<b>Ensayo de cubiertas* )</b>			
Dureza Shore A a la TA		58,1	59
Frenado en húmedo ABS (μ bajo)	%	100	102
Frenado en húmedo ABS (μ alto)	%	100	99,9
Frenado en seco	%	100	100
Manipulación en seco	%	100	100,6
Aquaplaning	%	100	100
Tracción sobre nieve	%	100	98
Hielo artificial	%	100	98,5
Resistencia a la rodadura	%	100	99
Desgaste	%	100	108

\*) Unos valores más altos significan un mejor rendimiento

**Tabla 2 Mejoría en los casos de fatiga, desgarramiento y abrasión/desgaste para cubiertas de rodadura de camiones en comparación con agentes reticulantes testigos y agentes reticulantes multifuncionales**

Superficie de rodadura de camión		C 2	C 3 C6-T2	E 2 MFXL
NR	Phr	100,000	100,000	100,000
N 220	phr	43,500	43,500	43,500
Protección contra el envejecimiento	phr	6,000	6,000	6,000
OXIDO DE ZINC INDIRECTO	Phr	3,000	3,000	3,000
ÁCIDO ESTEÁRICO	phr	2,000	2,000	2,000
TBBS	phr	1,000	1,000	1,100
AZUFRE	phr	1,800	1,602	1,100
C6-T2	phr	-	0,946	-
<b>MFXL 2</b>	<b>phr</b>	-	-	<b>2,780</b>
<b>MFXL 2</b>	<b>mhr</b>			<b>0,00382</b>
Mooney ML(1+4) 100°C				
Mooney (ML1+4)	Unidades de Mooney	60	59,3	60,3
MDR 2000 160°C				
Duración (grado de vulcanización) - 10	Min.	2,41	2,2	2,28
Duración (grado de vulcanización) - 95	Min.	5,92	6,05	7,6
ML	dNm	2,52	2,53	2,67
MHF	dNm	15,15	16,1	15,12
MHF - ML	dNm	12,63	13,57	12,45
Densidad a la TA	g/cm <sup>3</sup>	1,09	1,09	1,09
Dureza Shore A a la TA	Shore A	56,9	59,5	60,9
Dureza Shore A a 70 °C	Shore A	51,6	55,3	54,6
Elasticidad a la TA	Tanto por ciento	45,7	46,8	43,6
Elasticidad a 70 °C	Tanto por ciento	56,9	57,9	52,4
Ensayo de resistencia a la tracción a la TA				
Resistencia a la tracción	MPa	20,9	23,3	21,7
Alargamiento de rotura	Tanto por ciento	559	562	571
Tensión (alargamiento) - 50	MPa	0,96	1,1	1,07
Tensión (alargamiento) - 300	MPa	8,87	10,16	9,02
Densidad de energía de rotura	J/cm <sup>3</sup>	42,2	48,5	45,3
HSTE	MJ/m <sup>3</sup>	10,13	9,18	13,03
Graves a 100°C	N/mm	60,02	60,52	73,20
Ej. barrido de temperaturas 50/30 NT (E"max)	° Celsius	-61,3	-61,2	-61,2

Tabla 3: **Mejoría en los casos de fatiga, desgarramiento y abrasión/desgaste para la unión con la carcasa (capa de cinturón) en comparación con agentes reticulantes testigos y agentes reticulantes multifuncionales**

<b>Mezcla para cinturón</b>		<b>C4</b>	<b>E3</b>	<b>E4</b>	<b>E5</b>
NR	phr	80,000	80,000	80,000	80,000
BR	phr	20,000	20,000	20,000	20,000
Sílice	phr	56,500	56,500	56,500	56,500
Resinas	phr	7,500	7,500	7,500	7,500
Protección contra el envejecimiento	phr	3,750	3,750	3,750	3,750
Sal de Co		0,360	0,360	0,360	0,360
Agente auxiliar de tratamiento	phr	1,500	1,500	1,500	1,500
ZnO	phr	8,000	8,000	8,000	8,000
TESPT	phr	8,500	8,500	8,500	8,500
N 339	phr	2,000	2,000	2,000	2,000
HMMM RESINA 65 %	phr	3,850	3,850	3,850	3,850
DCBS	phr	1,600	1,600	1,600	1,600
AZUFRE	phr	6,000	5,700	5,100	3,600
<b>MFXL 3</b>	<b>mhr</b>		<b>0,00190</b>	<b>0,00380</b>	<b>0,00760</b>
<b>MFXL 3</b>	<b>phr</b>	-	<b>0,680</b>	<b>1,360</b>	<b>2,720</b>
Mooney (ML1+4) MDR 2000 160°C	Unidades de Mooney	90,6	91,2	92,7	89,8
Duración (grado de vulcanización) - 10	Min.	0,93	0,84	0,83	0,83
Duración (grado de vulcanización) - 95	Min.	15,55	14,45	13,86	13,95
ML	dNm	3,7	3,84	3,84	3,71
MHF	dNm	37,68	38,64	36,83	31,38
MHF - ML	dNm	33,98	34,8	32,99	27,67
Densidad a la TA	g/cm <sup>3</sup>	1,21	1,211	1,211	1,204
Dureza Shore A a la TA	Shore A	78	79,8	78,65	75,9
Dureza Shore A a 70 °C	Shore A	75,1	76,65	77,05	72,9
Elasticidad a la TA	Tanto por ciento	43,9	44,7	44	42,5
Elasticidad a 70 °C	Tanto por ciento	55,3	56,9	55,1	52,9
Ensayo de resistencia a la tracción (R1) a la TA					
Resistencia a la tracción	MPa	18,5	18,2	15,5	19,0
Alargamiento de rotura	Tanto por ciento	412	408	363	477
Tensión (alargamiento) - 50	MPa	2,2	2,3	2,3	1,9
Tensión (alargamiento) - 300	MPa	14,1	14,2	13,8	12,1
Graves a 100 °C	N/mm	51,1	56,2	62,2	57,3

Tabla 4: **Mejoría en los casos de fatiga y desgarramiento y abrasión/desgaste para la unión con la carcasa (capa de cinturón) en comparación con agentes reticulantes testigos y agentes reticulantes multifuncionales**

<b>Mezcla para cinturón</b>		<b>C5</b>	<b>E6</b>	<b>E7</b>	<b>E8</b>
NR	phr	100,000	100,000	100,000	100,000
N326	phr	55,000	55,000	55,000	55,000
Sílice	phr	9,800	9,800	9,800	9,800
Resina	phr	9,800	9,800	9,800	9,800
Protección contra el envejecimiento	phr	2,500	2,500	2,500	2,500
Sal de Co	phr	2,000	2,000	2,000	2,000
Agente auxiliar de tratamiento	phr				
ZnO	phr	8,000	8,000	8,000	8,000
N 339	phr	2,000	2,000	2,000	2,000
HMMM RESINA 65 %	phr	2,000	2,000	2,000	2,000
DCBS	phr	1,300	1,300	1,300	1,300
AZUFRE	phr	5,520	5,330	4,300	3,900
<b>MFXL 3</b>	<b>phr</b>	-	<b>0,680</b>	<b>1,360</b>	<b>2,720</b>
<b>MFXL 3</b>	<b>mhr</b>		<b>0,0019</b>	<b>0,0038</b>	<b>0,0076</b>
Mooney (ML1+4)	Unidades de Mooney	80,2	80,9	82,3	82,9
MDR 2000 160°C					
Duración (grado de vulcanización) - 10	Min.	1,59	1,67	1,73	1,78
Duración (grado de vulcanización) - 95	Min.	10,38	10,42	9,3	9,26
ML	dNm	3,18	3,19	3,35	3,43
MHF	dNm	32,08	31,43	29,16	28,02
MHF - ML	dNm	28,9	28,24	25,81	24,59
Densidad a la TA	g/cm <sup>3</sup>	1,204	1,202	1,202	1,203
Dureza Shore A a la TA	Shore A	77,5	76,8	75,1	75,6
Dureza Shore A a 70 °C	Shore A	75	73,7	71,5	71,35
Elasticidad a la TA	Tanto por ciento	39,1	39,3	38,5	37,6
Elasticidad a 70 °C	Tanto por ciento	53,3	52,5	51,9	50,5
Ensayo de resistencia a la tracción a la TA					
Resistencia a la tracción	MPa	19,9	19,8	19,5	19,3
Alargamiento de rotura	Tanto por ciento	360	362	375	377
Tensión (alargamiento) - 50	MPa	2,7	2,6	2,5	2,4
Tensión (alargamiento) - 300	MPa	18,2	18,0	17,0	16,7
Densidad de energía de rotura	J/cm <sup>3</sup>	31,9	31,8	32,2	32,1
Graves a 100 °C	N/mm	48,95	53,55	59,28	63,37

**Tabla 5 Mejoría en los casos de fatiga y desgarramiento y abrasión/desgaste para superficies de rodadura de camiones en comparación con agentes reticulantes testigos y agentes reticulantes multifuncionales**

Superficie de rodadura de camión		C6	E9	C7	E10	C8	E11
NR	phr	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
N121	phr	48,000	46,000	46,000	46,000	46,000	46,000
Agente auxiliar de tratamiento	phr	6,900	2,400	2,400	2,400	2,400	2,400
Protección contra el envejecimiento	phr	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ácido esteárico	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
ZnO	phr	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
TBBS	phr	0,800	0,800	1,200	1,200	2,600	2,600
Azufre	phr	1,600	1,040	1,200	0,870	0,550	0,450
<b>MFXL 3</b>	<b>phr</b>		<b>4,078</b>	-	<b>4,078</b>	-	<b>1,359</b>
<b>MFXL 3</b>	<b>mhr</b>	-	<b>0,0114</b>		<b>0,0114</b>		<b>0,0038</b>
MDR 2000 160°C							
Duración	Min.	2,66	2	2,99	2,05	3,27	2,8
(grado de vulcanización) -10							
Duración	Min.	6,39	6,64	6,16	6,72	8,03	8,38
(grado de vulcanización) - 90							
ML	dNm	2,68	2,84	2,66	2,74	2,46	2,57
MHF	dNm	16,02	13,62	16,02	14,74	15,26	14,96
MHF - ML	dNm	13,34	10,78	13,36	12	12,8	12,39
Densidad a la TA	g/cm <sup>3</sup>	1,098	1,101	1,097	1,099	1,095	1,096
Dureza Shore A a la TA	Shore A	61,3	59,1	60,2	60,1	59,55	59,05
Dureza Shore A a 70 °C	Shore A	56,2	51,75	55,05	53,25	53,95	53
Elasticidad a la TA	Tanto por ciento	44,6	42,1	44,6	42,6	45,7	44,1
Elasticidad a 70 °C	Tanto por ciento	59,3	52,9	60,2	55,1	57,3	58
Resistencia a la tracción a la TA							
Resistencia a la tracción	MPa	24,7	20,5	24,5	22,1	23,6	23,
Alargamiento de rotura	Tanto por ciento	525	508	522	508	498	511
Tensión 59 %	MPa	1,17	1,07	1,14	1,13	1,05	1,05
Tensión 300 %	MPa	12,70	10,75	12,68	11,83	12,78	12,41
HSTE	MJ/cm <sup>3</sup>	7,67	13,38	7,58	10,33	7,14	8,5
Graves a 100	N/mm	64,20	74,17	65,93	81,38	62,23	85,18

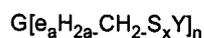
**Tabla 6 Mejoría en los casos de fatiga y desgarramiento y abrasión/desgaste para superficies de rodadura de camiones en comparación con agentes reticulantes testigos y agentes reticulantes multifuncionales (C significa testigo)**

Superficie de rodadura de camión		C9	E12	E13	C10	E13	C11	E14
NR	phr	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
N121	phr	48,000	48,000	48,000	48,000	48,000	48,000	48,000
Agente auxiliar de tratamiento	phr	2,400	2,400	2,400	2,400	2,400	2,400	2,400
Protección contra el envejecimiento	phr	6,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
Ácido esteárico	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
ZnO	phr	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
TBBS	phr	0,800	0,800	0,800	1,200	1,200	2,600	2,600
AZUFRE	phr	1,600	1,250	1,250	1,200	1,080	0,550	0,460
<b>MFXL 4</b>	<b>Phr</b>	-	<b>1,016</b>	<b>1,484</b>	-	<b>1,016</b>		<b>1,016</b>
<b>MFXL 4</b>	<b>mhr</b>		<b>0,003</b>	<b>0,004</b>		<b>0,003</b>		<b>0,003</b>
MDR 2000 160°C								
Duración	Min.	2,6	2,85	2,86	2,97	3,01	3,25	3,29
(grado de vulcanización) -10								
Duración	Min.	6,36	6,48	6,43	6,09	6,18	8,04	8,5
(grado de vulcanización) -90								
ML	dNm	2,77	2,64	2,61	2,68	2,54	2,47	2,4
MHF	dNm	15,98	14,33	14	16,05	15,08	15,31	13,7
MHF - ML	dNm	13,21	11,69	11,39	13,37	12,54	12,84	11,3
Temperatura (° Celsius)		160	160	160	160	160	160	160
Duración (Min)		10	10	10	10	10	15	15
Densidad a la TA	g/cm <sup>3</sup>	1,099	1,098	1,098	1,097	1,097	1,095	1,095
Dureza Shore A a la TA	Shore A	60,2	58,1	57,25	60,55	58,9	59,45	58,45
Dureza Shore A a 70°C	Shore A	55,7	52,25	51,4	54,75	53,1	54,25	51,5
Elasticidad a la TA	Tanto por ciento	46,3	43,1	43,6	46,8	44,4	46,8	42,3
Elasticidad a 70 °C	Tanto por ciento	59,1	56,7	58,2	60,4	58,3	59	55,2
Resistencia a la tracción a la TA								
Resistencia a la tracción	MPa	25,4	23,7	23,6	25,1	24,6	24,5	22,2
Alargamiento de rotura	Tanto por ciento	537,3	556,3	555,6	527,0	549,2	517,2	521,0
Tensión 50 %	MPa	1,163	1,007	0,995	1,14	1,048	1,058	0,948
Tensión 100 %	MPa	2,067	1,709	1,688	2,028	1,814	1,908	1,62
Tensión 200 %	MPa	6,182	5,092	5,071	6,264	5,575	6,184	5,097
Tensión 300 %	MPa	12,6	10,8	10,7	12,9	11,6	12,8	11,0
Densidad de energía de rotura	J/cm <sup>3</sup>	51,9	48,8	48,8	50,4	50,8	47,6	42,1
HSTE	MJ/m <sup>3</sup>	7,69	10,64	10,95	7,53	9,71	6,79	10,04
Graves a 100°C	N/mm	61,55	66,48	73,90	72,32	76,30	54,02	57,75

## REIVINDICACIONES

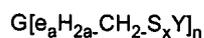
1. Composición para cubiertas con una dureza Shore A según las normas DIN 53 505 y ASTM D2240 de no menos que 40 y no más que 95 y con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  ( $E''_{max}$ ) según la norma DIN 53 513 en el caso de un barrido de temperaturas especificado desde  $-80$  °C hasta  $+80$  °C y una compresión especificada de  $10 + 0,2\%$  a  $10$  Hz, de no menos que  $-80$  °C y no más que  $0$  °C, **caracterizada por que**

- por lo menos un caucho diénico vulcanizable, seleccionado a partir de cauchos naturales, y cauchos de poliisopreno, cauchos de poliisobutileno, cauchos de polibutadieno y cauchos de estireno y butadieno sintéticos;
- de 35 a 300 phr de por lo menos un material de carga activo, seleccionado a partir de negros de carbono, sílices, materiales de carga basados en silicio y óxidos metálicos, de los cuales por lo menos 10 phr deben de ser de un negro de carbono, de una sílice o de una combinación de éste/ésta;
- de 0 a 250 phr de otros aditivos distintos o adicionales;
- de  $0,1 \cdot 10^{-3}$  a  $42 \cdot 10^{-3}$  mhr de un agente de vulcanización que está reticulado con una funcionalidad mayor que 4; y
- de 0,1 a 20 phr de un agente acelerador de la vulcanización, conteniendo el agente auxiliar de la vulcanización unas estructuras de tipo químico de hidrocarburos o heterohidrocarburos o siloxanos y conteniendo una estructura con un contenido de azufre que tiene la siguiente fórmula general



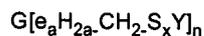
siendo **G** un grupo de hidrocarburo polivalente y/o un grupo de heterohidrocarburo o un grupo de siloxano, que contiene desde 1 hasta 100 átomos, seleccionándose cada aparición de **Y** de manera independiente a partir de un grupo de tiosulfonato, un grupo de ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo de hidrocarburo o un grupo de tiosulfonato de sodio (grupo de sal de Bunte); y siendo cada aparición de las variables **a**, **x** y **n** unos números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a** es igual a 0 hasta 6; **x** es igual a 0 hasta 8; y **n** es igual a 3 hasta 5.

2. Composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el agente auxiliar de vulcanización es una estructura cíclica con un contenido de azufre que tiene la siguiente fórmula general



siendo **G** un grupo de hidrocarbilenos cíclicos polivalente y/o un grupo de heterohidrocarbilenos y/o un grupo de siloxano cíclico, que contiene desde 5 hasta 8 átomos en la estructura cíclica, cada uno de los **Y** está seleccionado de manera independiente a partir de un grupo de tiosulfonato, un grupo de ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo de hidrocarburo y un grupo de tiosulfonato de sodio (grupo de sal de Bunte); y en cada caso **a**, **x** y **n** son números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a** es igual a 0 hasta 6; **x** es igual a 0 hasta 8; y **n** es igual a 3 hasta 5.

3. Composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el agente de vulcanización es un hidrocarburo alifático cíclico con un contenido de azufre que tiene la siguiente fórmula general



siendo **G** un grupo hidrocarbilenos cíclicos polivalente que contiene desde 5 hasta 7 átomos de carbono; cíclica, cada uno de los **Y** está seleccionado de manera independiente a partir de un grupo de tiosulfonato, un grupo de ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo de hidrocarburo o un grupo de tiosulfonato de sodio (grupo de sal de Bunte); y en cada caso **a**, **x** y **n** son números enteros, para los que es válido de manera independiente que: **a** es igual a 0 hasta 6; **x** es igual a 0 hasta 8; y **n** es igual a 3 hasta 5.

4. Composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** ella contiene de 30 hasta 100 phr de por lo menos un caucho diénico.

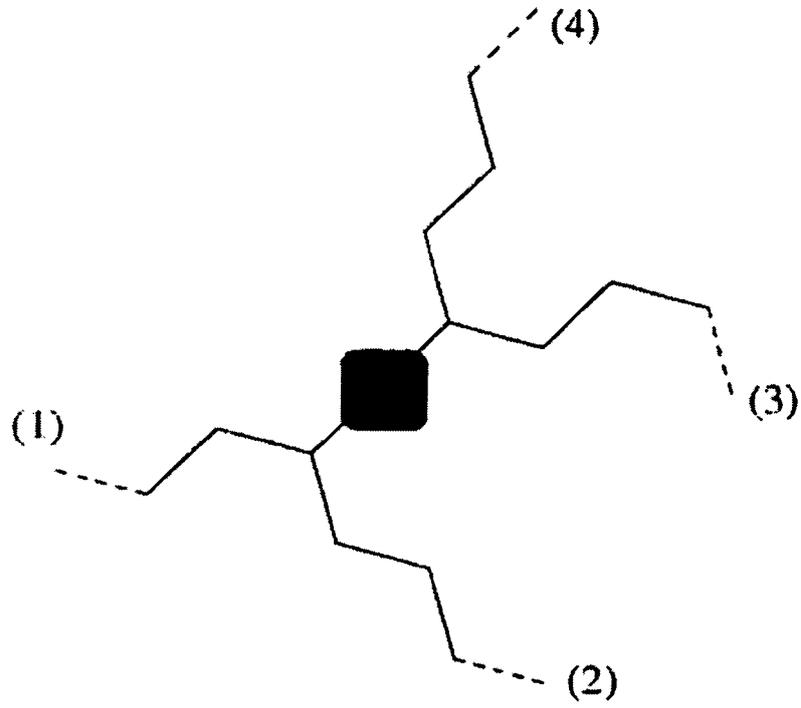
5. Composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** otros aditivos comprenden agentes plastificantes.

6. Composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** ella contiene desde 0,1 hasta 15 phr de un agente acelerador de la vulcanización.

7. Composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** ella contiene desde 10 hasta 220 phr de otros aditivos.

8. Composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el material de carga es por lo menos una sílice amorfa.

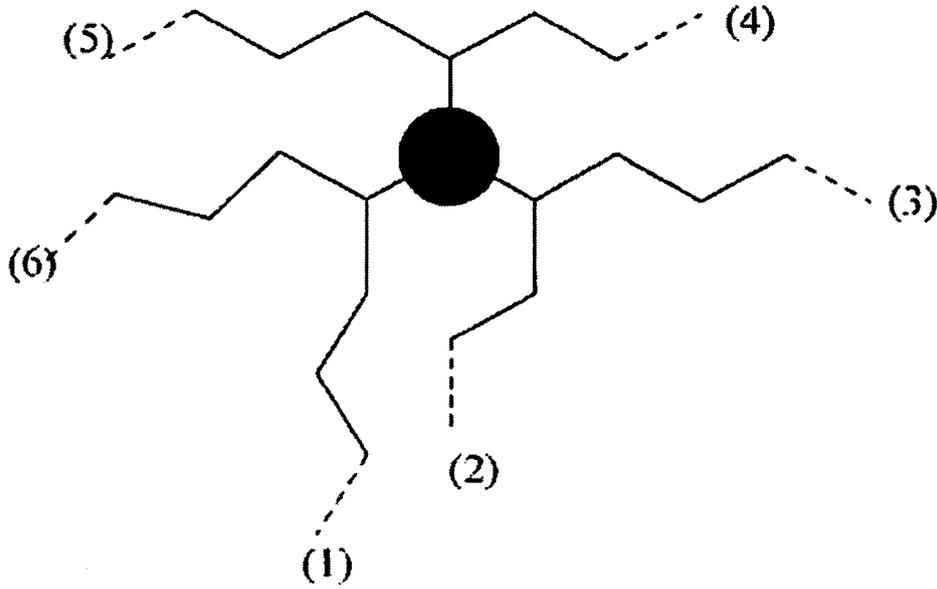
9. Composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el material de carga contiene una sílice amorfa y un negro de carbono.
10. Composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** el material de carga es por lo menos un negro de carbono.
- 5 11. Utilización de la composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 1, para la producción de una cubierta.
12. Utilización de la composición para cubiertas de acuerdo con la reivindicación 11, para la producción de la superficie de rodadura o de una pieza componente interna de una cubierta.



Estructura de reticulación (▪) con una funcionalidad de 4

(x) - Número de los ramales o brazos de polímero unidos

**Figura 1 Funcionalidad de 4**



Estructura de reticulación (•) con una funcionalidad de 6  
(x) - Número de los ramales o brazos de polímero unidos

**Figura 2 Funcionalidad de 6**