(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 461 898**

(51) Int. Cl.:

B60C 9/18	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
C08K 3/06	(2006.01)
C08K 5/13	(2006.01)
C08K 5/3445	(2006.01)
C08K 5/3492	(2006.01)
C08K 5/405	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.12.2010** **E 10196102 (7)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.02.2014** **EP 2468530**

(54) Título: **Cubiertas de neumáticos para vehículos automóviles**

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
21.05.2014

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KRÜGER, JÖRN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

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).

ES 2 461 898 T3

DESCRIPCIÓN

Cubiertas de neumáticos para vehículos automóviles

El invento se refiere a una cubierta de neumático para vehículos automóviles, en particular para vehículos utilitarios industriales, con una capa interior impermeable al aire, con una carcasa reforzada por unos elementos portantes de resistencia mecánica, realizada por lo menos en forma de una capa, con unas zonas de talones con unos núcleos de talones, con unas paredes laterales, con una cintura de múltiples capas provista de unos elementos metálicos cauchutados portantes de resistencia mecánica, y de una banda de rodadura con unas ranuras perfiladas.

Las cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles en un modo constructivo radial poseen usualmente para su estabilización una cintura de múltiples capas, que contiene unos elementos metálicos cauchutados portantes de resistencia mecánica. En el caso de los elementos metálicos cauchutados portantes de resistencia mecánica se trata por regla general de unos cordoncillos de acero latonados. Para el empotramiento de estos cordoncillos de acero se emplean unas mezclas especiales de cauchutado, con cuya ayuda se debe de conseguir una buena adhesión entre la mezcla de cauchos (mezcla de cauchutado) empotradora, y el cordoncillo de acero, con el fin de garantizar de este modo la durabilidad del material compuesto de caucho vulcanizado y de cordoncillos de acero.

Los cordoncillos de acero latonados situados dentro de la cubierta son susceptibles de experimentar una corrosión electroquímica. Ésta puede aparecer en particular cuando haya tenido lugar un deterioro inicial del cordoncillo de acero y de su cauchutado circundante p.ej. debido a la penetración de piedras en la superficie de rodadura de una cubierta, y el cordoncillo de acero haya sido sometido, después de esto, a una acción persistente de unas sustancias que actúan corroyendo, tales como el agua de lluvia, el oxígeno del aire o el agua salada. Esta acción de las sustancias da lugar a una propagación progresiva de las zonas corroídas, lo que da como resultado una pérdida de la adhesión entre el caucho vulcanizado y el cordoncillo de acero en las zonas corroídas, y por consiguiente puede conducir a fin de cuentas a un fallo activo de la cubierta. En el caso de cubiertas de vehículos utilitarios industriales se debe de tomar en cuenta, además de ello, el hecho de que, en el caso de un grado demasiado alto de corrosión, la capa de cintura exterior radial de las cubiertas ya no es adecuada para el recauchutado.

Para la evitación de la corrosión de los metales, es suficientemente conocido el recurso de emplear unos agentes inhibidores de la corrosión, cuya presencia sobre la superficie metálica inhiba a la corrosión. Como agentes inhibidores de la corrosión, en unos denominados decapados ahorrativos se emplean, por ejemplo, ciertos compuestos orgánicos tales como dialquiltioureas, sulfóxidos, 2-mercapto-benzotiazol, tritionas, 2-propin-1-ol, 2-butin-1,4-diol, hexametilentetraamina o tioamidas, que protegen ampliamente al metal de base frente a un ataque mediante el recurso de que ellos pasan a tomar parte en reacciones redox con mayor rapidez que el metal.

Sin embargo, en el caso de las cubiertas de neumáticos para vehículos automóviles, se ha puesto de manifiesto que unos agentes inhibidores de la corrosión, que están adheridos sobre el cordoncillo de acero latonado, disminuyen la adhesión entre el caucho vulcanizado y el cordoncillo de acero tan fuertemente que no es posible el empleo de unos agentes orgánicos inhibidores de la corrosión directamente sobre el cordoncillo de acero o en la mezcla de cauchutado empotradora. Los agentes inhibidores de la corrosión impiden u obstaculizan la reacción que tiene lugar durante la vulcanización entre la superficie latonada del cordoncillo de acero y el sistema adhesivo en la mezcla de cauchutado.

El efecto de una insuficiente adhesión entre las capas debido a la presencia de unos agentes inhibidores de la corrosión se ha descrito también para el revestimiento galvánico de metales en el documento de solicitud de patente alemana DE 41 19 102 A1, por lo que los agentes inhibidores son desorbidos electroquímicamente antes del revestimiento galvánico.

El invento se basa en la misión de mejorar la durabilidad y la capacidad de recauchutado en el caso de una cubierta de neumático para un vehículo automóvil del tipo citado al principio.

El problema planteado por esta misión se resuelve conforme al invento mediante el recurso de que la cubierta de neumático para un vehículo automóvil, radialmente fuera de la cintura de múltiples capas, con unos elementos metálicos cauchutados portantes de resistencia mecánica, contiene por lo menos una mezcla vulcanizada de cauchos, que no está en contacto directo con los elementos metálicos portantes de resistencia mecánica, y que contiene por lo menos un agente orgánico inhibidor de la corrosión.

La idea fundamental del invento ha de ser vista en el hecho de que, por una parte, no sea perjudicada la adhesión entre el elemento metálico portante de resistencia mecánica y la mezcla de cauchutado, y sin embargo, por otra parte, después de la producción de la cubierta y de la conclusión de la reacción de adhesión, los elementos metálicos cauchutados portantes de resistencia mecánica de la cintura sean protegidos contra la corrosión. Esto último sucede mediante la difusión del agente orgánico inhibidor de la corrosión desde una mezcla de cauchos, que no es la mezcla de cauchutado, hacia el elemento metálico portante de resistencia mecánica, no siendo influida ya la reacción de adhesión entre el sistema adhesivo y el elemento metálico portante de resistencia mecánica, puesto que ésta ya ha terminado. La cintura de la cubierta de neumático para un vehículo automóvil es protegida de esta

manera contra la corrosión, también cuando se llegase a un deterioro causado por piedras que hayan penetrado en ella, y la capacidad de recauchutado no es perjudicada por una corrosión junto a la cintura.

Como agentes orgánicos inhibidores de la corrosión entran en cuestión todas las sustancias empleables en el sector de la protección contra la corrosión, pudiéndose emplear éstos individualmente, pero también en forma de unas mezclas. De manera preferida, el agente inhibidor de la corrosión o respectivamente los agentes inhibidores de la corrosión se escogen, no obstante, entre el conjunto que se compone de mercaptobenzotiazol, alquilaminotriazoles, benzotriazoles, alquilfeniltriazoles, amino-alquil-bencimidazoles y feniltioureas. Con estas sustancias, mediante unas altas velocidades de difusión en las mezclas vulcanizadas de cauchos de la cubierta se consigue una rápida y alta protección de los elementos metálicos portantes de resistencia mecánica de las capas de cintura.

Dentro del estado de la técnica, debido a su efecto acelerador de la vulcanización, tales sustancias se emplean, entre otras cosas, en la banda de rodadura de unas cubiertas de neumáticos para vehículos automóviles.

En el documento de solicitud de patente europea EP 0964028 A1, los triazoles, tales como p.ej. el benzotriazol sirven para poner a disposición unas mezclas de cauchos para diversas piezas constructivas componentes de cubiertas de neumáticos, entre otras, también para bandas de rodadura de cubiertas o bandas de bandas de almohadillado, que provocan en el caso de la cubierta un mejorado comportamiento sobre la calzada y una mejorada manipulación así como una baja resistencia a la rodadura junto con una baja abrasión.

El documento EP 1533338 A1 divulga unas mezclas de cauchos para bandas de almohadillado, que contienen mercaptobenzotiazoles. Estas sustancias sirven como agentes aceleradores de la vulcanización y deben de mejorar la productividad sin tener ninguna influencia negativa sobre las propiedades de las cubiertas.

En el documento EP 1475408 A1 se describen unas mezclas de cauchos para bandas de rodadura de cubiertas para vehículos automóviles, que contienen bencimidazoles. Estos últimos deben de dar lugar en el caso de la cubierta a un mejor agarre también a una alta velocidad, sin causar ningún perjuicio para la productividad.

De acuerdo con un perfeccionamiento preferido del invento, la mezcla de cauchos contiene de 0,1 a 10 phr, de manera preferida de 0,5 a 2 phr, del agente inhibidor de la corrosión. En estos intervalos cuantitativos se alcanza una óptima protección contra la corrosión sin que se influya negativamente sobre otras deseadas propiedades de vulcanización, tales como la dureza, el módulo de elasticidad, la resistencia a la tracción o el alargamiento de rotura.

El dato utilizado en este documento de phr (del inglés "parts per hundred parts of rubber by weight" partes por cien partes en peso de caucho) es en este caso 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 contexto siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

Puesto que en particular la capa de cintura exterior radial de la cintura de múltiples capas está sometida al peligro de un deterioro, por ejemplo causado por piedras que penetran en ella, la cubierta de neumático para un vehículo automóvil contiene conforme al invento, radialmente por fuera de la cintura, la mezcla de cauchos con el agente inhibidor de la corrosión, de tal manera que el agente inhibidor de la corrosión se puede difundir rápidamente hacia la capa exterior de la cintura, que está en peligro,. En este caso es posible que la mezcla de cauchos con el agente orgánico inhibidor de la corrosión sea una parte constituyente de la banda de rodadura. En este caso, se puede tratar p.ej. de la mezcla de cauchos de la banda de rodadura total. Si la banda de rodadura tiene una estructura de caperuza y base, se puede tratar tanto de la mezcla para la caperuza como también de la mezcla para la base. Las dos mezclas pueden contener también el agente inhibidor de la corrosión. Si en la cubierta está prevista una denominada superficie de rodadura inferior (en inglés undertread), también ésta puede contener unos agentes inhibidores de la corrosión.

Alternativamente a esto, puede estar previsto, no obstante, también que la mezcla de cauchos esté dispuesta, junto con el por lo menos un agente orgánico inhibidor de la corrosión, como una capa adicional entre la banda de rodadura y la capa exterior radial de la cintura. Esto ofrece la ventaja de que esta capa pueda ser adaptada a los requisitos especiales de una protección óptima de las capas de la cintura en lo que se refiere a sus propiedades químicas y físicas, sin que se influya sobre las propiedades deseadas de las otras mezclas de la cubierta.

Para una protección especialmente buena de la capa de cintura exterior, la capa adicional tiene un espesor de capa de 0,4 a 3,0 mm. La cantidad presente en las capas con este espesor de capa, de la mezcla de cauchos con un agente inhibidor de la corrosión garantiza una segura protección contra la corrosión.

Puesto que la cintura de una cubierta de neumático para un vehículo automóvil está sometida a unas altas cargas térmicas por fuerzas centrífugas y de abatanado, se ha acreditado como ventajoso, que la capa adicional tenga una conductibilidad térmica de más que 0,28 W/(m*K). De esta manera, el calor resultante junto a la cintura, que puede conducir a una despolimerización de las mezclas de cauchos circundantes, puede ser evacuado eficazmente a unas zonas exteriores.

La producción de las cubiertas de neumáticos para vehículos automóviles conformes al invento se efectúa según unos procedimientos conocidos para un experto en la especialidad. Si se utiliza un capa adicional con un agente inhibidor de la corrosión, ésta puede ser extrudida y superpuesta por separado o puede ser extrudida y superpuesta con una extrusora múltiple en común con la banda de rodadura.

El invento se debe de ilustrar seguidamente de una manera más detallada con ayuda de la Figura y la Tabla 1.

La única Figura de los dibujos, la Fig. 1, muestra una sección transversal a través de una cubierta de neumático para un vehículo automóvil con una forma de realización del invento.

La cubierta de neumático para un vehículo automóvil, representada esquemáticamente en la Fig. 1, tiene una estructura típica de cubiertas de neumáticos para vehículos utilitarios industriales, constituida a base de una capa interna 1 impermeable al aire, de una pieza insertada de carcasa 2 que está reforzada con elementos portantes de resistencia mecánica, de una cintura 4 constituida a base de un cierto número de capas, que se componen de unos elementos metálicos portantes de resistencia mecánica empotrados en el caucho vulcanizado, de unas zonas de talones con unos núcleos de talones 3, dos paredes laterales 5 y una banda de rodadura 6. La pieza insertada de carcasa 2 se extiende a través de la zona de zénit y de las paredes laterales 5 hasta las zonas de talones, y está rebatida aquí desde axialmente en el interior hasta axialmente en el exterior alrededor de unos núcleos de talones 3, y termina formando los unos rebatimientos altos 2a en las paredes laterales 5. En el caso de una cubierta de neumático para un vehículo utilitario industrial, la cintura 4 se compone en la mayoría de los casos de cuatro capas 4a.de cintura. La banda de rodadura 6, dispuesta radialmente por fuera de la cintura 4, tiene dos capas, a saber una caperuza 6a de banda de rodadura (parte superior de la banda de rodadura), que forma la capa radialmente más exterior, y una base 6b de banda de rodadura (la parte inferior de la banda de rodadura). La caperuza 6a de banda de rodadura está perfilada, estando previstas unas ranuras perfiladas 7, que se extienden hasta la profundidad máxima prevista del perfil. La mezcla para la caperuza 6a de banda de rodadura es preferiblemente una mezcla optimizada en lo que se refiere a la abrasión. La base 6b de banda de rodadura se produce a partir de una mezcla, que está optimizada en lo que se refiere a las pérdidas por histéresis. Radialmente por fuera de la cintura 4 y por debajo de la base 6b de banda de rodadura está dispuesta una capa 8 adicional, constituida a base de una mezcla de cauchos, que contiene un agente orgánico inhibidor de la corrosión. El espesor de capa de esta capa 8 adicional es de aproximadamente 1 mm. Ella no está en contacto directo con los elementos metálicos portantes de resistencia mecánica. Estos últimos son empotrados todavía por la mezcla de cauchutado. Una posible composición de la mezcla de la capa 8 se reproduce en la siguiente Tabla 1. El agente inhibidor de la corrosión procedente de la capa 8 migra, después de la producción de la cubierta de neumático, a las capas de cauchutado de los elementos metálicos portantes de resistencia mecánica de la cintura y protege a éstos contra la corrosión.

En la Tabla 1 se indican unas mezclas ejemplificativas para la mezcla de cauchos de la capa 8 con un agente inhibidor de la corrosión y una mezcla comparativa sin ningún agente inhibidor de la corrosión con sus propiedades características.

La preparación de las mezclas se efectuó en condiciones usuales mediando preparación de una mezcla de base y a continuación de la mezcla acabada en un mezclador tangencial de laboratorio. Se determinaron las viscosidades de Mooney ML (1+4) a 100 °C con ayuda de un vulcámetro sin rotor (MDR = acrónimo de Moving Disc Rheometer (reómetro de disco en movimiento)) de acuerdo con la norma DIN 53 523. A partir de todas las mezclas se produjeron unos cuerpos de probetas mediante una vulcanización óptima bajo presión a 160 °C y con estos cuerpos de probetas se determinaron las propiedades materiales típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados a continuación

- Dureza Shore A a la temperatura ambiente de acuerdo con la norma DIN 53 505
- Elasticidad de rebote a la temperatura ambiente de acuerdo con la norma DIN 53 512
- Resistencia a la tracción a la temperatura ambiente de acuerdo con la norma DIN 53 504
- Alargamiento de rotura a la temperatura ambiente de acuerdo con la norma DIN 53 504
- Valores de tensiones (módulo) con un alargamiento de 50, 100, 200 y 300 % a la temperatura ambiente de acuerdo con la norma DIN 53 504
- Adhesión del cordoncillo de acero de acuerdo con la norma ASTM 2229/D1871 antes del envejecimiento a la temperatura ambiente, con una longitud de empotramiento de 12,5 mm, una velocidad de extracción de 125 mm/min, una medición de la fuerza de extracción y del cubrimiento con caucho vulcanizado (0 % = ningún cubrimiento, 100 % = cubrimiento completo), el cordoncillo de acero utilizado: está latonado, 3x0,20 + 6x0,35, habiendo sido provisto el cordoncillo de acero de una mezcla usual de cauchutado y habiendo sido introducido en la vulcanización entre dos planchas a base de diferentes mezclas de cauchos. Una de las planchas se componía de una mezcla de cauchos con un agente inhibidor de la corrosión, la otra plancha era la mezcla comparativa sin ningún agente inhibidor de la corrosión.

Tabla 1

Componentes	**Unidad**	**Mezcla comparativa**	**Mezcla 1 para la capa 8**	**Mezcla 2 para la capa 8**
Caucho natural	phr	100	100	100
Negro de carbono N326	phr	51	51	51
Ácido silícico	phr	10	10	10
Aceite plastificante	phr	7	7	7
Agente inhibidor de la corrosión[a]	phr	-	0,25	2,0
Agente protector contra el envejecimiento	phr	1,5	1,5	1,5
Resorcinol	phr	1,25	1,25	1,25
Hexametoximetilmelamina	phr	1,4	1,4	1,4
Estearato de zinc	phr	1	1	1
Óxido de zinc	phr	6	6	6
Agente acelerador	phr	1,2	1,2	1,2
Azufre	phr	5,5	5,5	5,5
Propiedades				
ML (1+4) a 100 °C	Unidad de Mooney	41,2	38,3	42,1
Dureza a la TA	Shore A	72	72	72
Elasticidad de rebote a la TA	%	40	40	37
Resistencia a la tracción a la TA	MPa	22	22	22
Alargamiento de rotura a la TA	%	429	440	489
Módulo de 50 %	MPa	1,8	1,8	1,8
Módulo de 100 %	MPa	3,4	3,4	3,1
Módulo de 200 %	MPa	9,0	8,8	7,6
Módulo de 300 %	MPa	16,0	15,7	13,5
Fuerza de extracción	N	790	836	823
Cubrimiento	%	96	97	96
[a]5-metilbenzotriazol				

A partir de la Tabla se puede observar que no se influye desventajosamente sobre las propiedades del material vulcanizado por medio de la presencia del agente inhibidor de la corrosión. Si las mezclas 1 y 2 son dispuestas radialmente por fuera de la cintura, el agente inhibidor de la corrosión se puede difundir después de la vulcanización de la cubierta, entre otras, en dirección hacia el cordoncillo de acero y protege de esta manera al cordoncillo de acero contra la corrosión.

REIVINDICACIONES

1. Utilización de una sustancia, escogida entre el conjunto que se compone de mercaptobenzotiazol, alquilaminotriazoles, benzotriazoles, alquilfeniltriazoles, amino-alquil-bencimidazoles y feniltioureas, como un agente inhibidor de la corrosión en cubiertas de neumáticos para vehículos automóviles, en particular para vehículos utilitarios industriales, con una capa interna (1) impermeable al aire, una carcasa (2) reforzada por unos elementos portantes de resistencia mecánica,, estructurada con por lo menos una capa, unas zonas de talones con unos núcleos de talones (3), unas paredes laterales (5), una cintura (4) de múltiples capas, con unos elementos metálicos cauchutados portantes de resistencia mecánica y una banda de rodadura (6) con unas ranuras perfiladas (7), teniendo la cubierta de neumático para un vehículo automóvil, por el exterior de la cintura de múltiples capas (4) con unos elementos metálicos cauchutados portantes de resistencia mecánica,, por lo menos una mezcla vulcanizada de cauchos, que no está en contacto directo con los elementos metálicos portantes de resistencia mecánica, y que contiene esta sustancia.

2. Utilización de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** la mezcla de cauchos contiene de 0,1 a 10 phr de la sustancia.

3. Utilización de acuerdo con la reivindicación 2, **caracterizada por que** la mezcla de cauchos contiene de 0,5 a 2 phr de la sustancia.

4. Utilización de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizada por que** la mezcla de cauchos con la sustancia es una parte de la banda de rodadura.

5. Utilización de acuerdo con por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 3, **caracterizada por que** la mezcla de cauchos con la sustancia está dispuesta en forma de una capa (8) adicional entre la banda de rodadura y la capa exterior radial de la cintura.

6. Utilización de acuerdo con la reivindicación 5, **caracterizada por que** la capa (8) adicional tiene un espesor de capa de 0,4 a 3,0 mm.

7. Utilización de acuerdo con la reivindicación 5 o 6, **caracterizada por que** la capa (8) adicional tiene una conductibilidad térmica de más que 0,28 W(m*K).
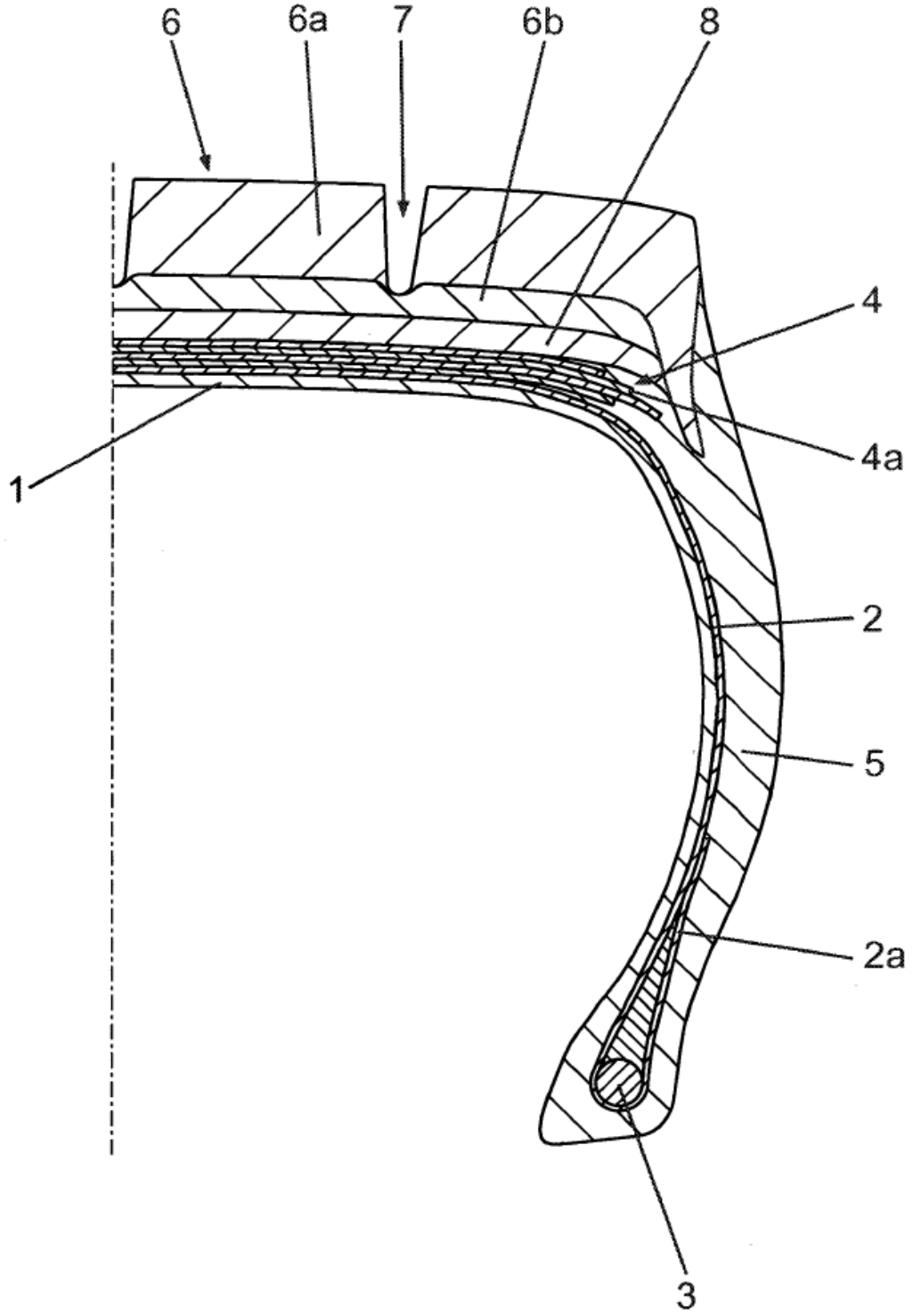
Fig. 1