

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 530 782**

51 Int. Cl.:

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.07.2010** **E 10168646 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.12.2014** **EP 2404963**

54 Título: **Mezcla de cauchos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
05.03.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

WEBER, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones :

Véase nota informativa (Remarks) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 530 782 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

Mezcla de cauchos

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

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

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

20 La base ha de cumplir en este caso varias misiones. Mediante el empleo de una base, se debe de reducir la resistencia a la rodadura de la cubierta, de tal manera que la mezcla empleada debe de poseer una pequeña histéresis. Al mismo tiempo, la mezcla de cauchos para la base debe de tener una pegajosidad suficientemente alta durante el proceso de producción de la cubierta, para que la banda de rodadura permanezca adherida a la infraestructura de la cubierta. En muchas mezclas de cauchos para la caperuza se emplea, por diferentes motivos, una cantidad relativamente alta de un ácido silícico, lo cual a su vez conduce a que la parte superior de la banda de rodadura no posea ninguna conductividad eléctrica o posea solamente una conductividad eléctrica muy pequeña.

25 En este caso la conductividad eléctrica de la banda de rodadura se debe de garantizar mediante la utilización de un "estructura central de carbono" (en inglés "carbón center beam"), es decir un camino conductivo que atraviesa a la caperuza, que está constituido a base de una mezcla de cauchos que contiene negro de carbono, que es conductiva de la electricidad, lo cual significa un gasto adicional de fabricación, cuando la mezcla para la base no posee ninguna suficiente conductividad eléctrica. En este caso debe de utilizarse otra adicional mezcla de cauchos.

30 Junto a todos estos requisitos debe de estar garantizada asimismo la durabilidad estructural. Por motivos ecológicos, tiene un interés principal actualmente la pequeña resistencia a la rodadura de una cubierta de neumático de vehículos automóviles, de manera tal que las denominadas propiedades de manipulación (en inglés "handling") tengan solamente una importancia secundaria, siempre y cuando que ellas no causen perjuicios a la seguridad al marchar. Por este motivo se utilizan para la base actualmente unas mezclas de cauchos que poseen una pequeña rigidez.

35 Es conocido que los requisitos más arriba mencionados, tales como una pequeña histéresis, una suficiente pegajosidad, una conductividad eléctrica, una alta rigidez y una durabilidad estructural, están en un conflicto entre sí y en la mayor parte de los casos se puede encontrar solamente un compromiso insatisfactorio, es decir que si se mejora uno de los requisitos, se empeora entonces por lo menos otro requisito. Así, por ejemplo, el requisito de una

40 "pequeña histéresis" necesita una mezcla de cauchos con un pequeño grado de relleno y un alto grado de reticulación, lo cual conduce sin embargo a una mala conductividad eléctrica y a una pequeña durabilidad estructural.

45 Asimismo existe un conflicto de objetivos entre la estabilidad frente a la fisuración (durabilidad estructural) y la histéresis (resistencia a la rodadura). Al mismo tiempo, la conductividad eléctrica debe de ser suficientemente alta, de manera tal que la cubierta total se atenga a determinados valores límites.

Tales requisitos se pueden encontrar también en el caso de artículos técnicos de caucho vulcanizado, tales como cinturones y correas de propulsión.

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

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

60 estireno y butadieno.

En el documento de solicitud de patente internacional WO 2009/115383 A1 se describe una mezcla de cauchos, en particular para la base de una banda de rodadura, que se distingue por una mejorada acumulación de calor y un mejorado comportamiento de abrasión. Las mezclas de cauchos que allí se describen contienen solamente de 20 a 40 phr de un negro de carbono.

El documento EP 2022823 A2 divulga una mezcla de cauchos para la pared lateral de cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, que contiene el monoestearato de sorbitán, 40 phr de un caucho natural (NR), 60 phr de un caucho de polibutadieno (BR), 51 phr del negro de carbono N 550, un aceite de procesos, opcionalmente un ácido silícico, así como de 2 a 4 phr de una resina fenólica. La mezcla de cauchos debe de presentar una mejor pegajosidad al realizar la producción de la cubierta, que una mezcla de cauchos con el monoestearato de sorbitán, que no contiene ninguna adicional resina conferidora de pegajosidad y que durante la producción está sometida a la acción de la humedad.

A partir del documento EP 1876203 A2 se conoce una mezcla de cauchos para el cauchutado de unos soportes de resistencia mecánica (elementos de refuerzo) previamente tratados, que contiene un poliisopreno natural y/o sintético y por lo menos otros dos cauchos sintéticos así como una resina reforzadora (una resina de cresol así como un condensado de resorcinol o un condensado de resorcinol modificado). En el caso del uso como mezcla de cauchutado de unos soportes de resistencia mecánica en la cubierta de vehículos automóviles, se muestran una adherencia mejorada al soporte textil de resistencia mecánica, una mejorada durabilidad en el caso de una carga pesada y un mejorado comportamiento de resistencia a la rodadura.

El documento EP 2090615 A1 divulga una mezcla de cauchos para la banda de rodadura de cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, que contiene una combinación de un ácido silícico como material de carga reforzador y de por lo menos un ácido resínico parcialmente descarboxilado como aceite de procesos en lugar de un aceite basado en el petróleo. Una tal mezcla de cauchos muestra, entre otras cosas, una mejorada resistencia a la abrasión y una más alta resistencia a la rotura.

El documento de patente de los EE.UU. US 6213144 B1 divulga un procedimiento en el que se vulcaniza una mezcla de cauchos que tiene una estabilidad térmica mejorada, que contiene un polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina, junto a un soporte textil de resistencia mecánica. El soporte textil de resistencia mecánica es previamente tratado de antemano con un agente mediador de adherencia, que contiene unos compuestos con un contenido de resorcinol y a continuación es cauchutado con la mezcla de cauchos.

El invento se basa por lo tanto en la misión de poner a disposición una mezcla de cauchos, en particular para cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles con una estructura de caperuza y base de la banda de rodadura, que pueda resolver los conflictos entre una pequeña histéresis, una suficiente pegajosidad, una conductividad eléctrica y una durabilidad estructural en un nivel más alto y de esta manera haga posible el empleo de unas mezclas de cauchos con una histéresis más baja, en particular para la base de una cubierta de neumático de vehículos automóviles, sin que se influya negativamente sobre el proceso de producción de la cubierta ni sobre las otras propiedades de la cubierta.

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

- de 95 a 100 phr de por lo menos un poliisopreno natural y sintético y
- de 41 a 50 phr de por lo menos un negro de carbono y
- de 3 a 15 phr de por lo menos un aceite plastificante y
- de 3 a 15 phr de por lo menos un ácido silícico y
- de 1 a 7 phr de por lo menos una resina conferidora de pegajosidad y
- otros materiales aditivos,

teniendo el negro de carbono un índice de absorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 60 a 300 g/kg y un índice de DPB según la norma de ASTM D 2414 de 80 a 200 cm³/100 g.

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

De modo sorprendente, se encontró que mediante la combinación de una proporción ponderal comparativamente alta de un poliisopreno natural y/o sintético y de 41 a 50 phr de un negro de carbono con un índice de absorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 60 a 300 g/kg y un índice de DPB según la norma ASTM D 2414 de 80 a 200 cm³/100 g y una cantidad relativamente pequeña de un ácido silícico, se hacen posibles unas mezclas de cauchos con una histéresis más baja, en particular para la base de una cubierta de neumático de vehículos automóviles, sin que se influya negativamente sobre el proceso de producción de la cubierta de neumático o sobre

- las otras propiedades de las cubiertas. Por lo demás, se muestran de manera sorprendente una buena pegajosidad y una buena conductividad eléctrica. Esto es válido no solamente para las bandas de rodadura de cubiertas de vehículos automóviles, en particular para la base, sino también para otras piezas constructivas internas de la cubierta. Las mezclas de cauchos para las otras piezas constructivas internas de la cubierta se recopilan a
- 5 continuación y, como es usual en la tecnología de las cubiertas, se designan también como composiciones del cuerpo (en inglés "body compounds") o mezclas para el cuerpo.
- El concepto de una mezcla para el cuerpo contiene en lo esencial una pared lateral, un alma interna, un ápice, una cintura, un espaldón, un perfil de cintura, una escobilla o espátula, una carcasa, un reforzador del talón, otros insertos de refuerzo y/o un aro de rueda o bandaje.
- 10 La mezcla de cauchos conforme al invento encuentra otro uso adicional en el desarrollo de mezclas para correas de propulsión, cinturones y mangueras, puesto que también en este caso se establecen unos requisitos en lo que refiere a una pequeña histéresis, una suficiente pegajosidad, una conductividad eléctrica y una durabilidad estructural.
- La mezcla de cauchos contiene de 95 a 100 phr, de manera preferida de 98 a 100 phr, de por lo menos un
- 15 poliisopreno natural o sintético y de 0 a 5 phr, de manera preferida de 0 a 2 phr, de otro caucho polar o no polar.
- El caucho polar o no polar se selecciona en tal caso entre el conjunto que se compone de un caucho de butadieno y/o un caucho de estireno y butadieno y/o un caucho de estireno y butadieno polimerizado en solución y/o un caucho de estireno y butadieno polimerizado en emulsión y/o unos cauchos líquidos y/o un caucho halobutílico y/o un poli(norborneno) y/o un copolímero de isopreno e isobutileno y/o un caucho de etileno, propileno y un compuesto
- 20 diénico y/o un caucho de nitrilo y/o un caucho de cloropreno y/o un caucho de acrilato y/o un caucho fluorado y/o un caucho de silicona y/o un caucho de polisulfuro y/o un caucho de epiclorhidrina y/o un terpolímero de estireno, isopreno y butadieno. En particular un terpolímero de estireno, isopreno y butadieno, un caucho butílico, un caucho halobutílico o un caucho de etileno, propileno y un compuesto diénico pasan a emplearse para la producción de artículos técnicos de caucho vulcanizado.
- 25 Se prefiere que en el caso del otro caucho polar o no polar se trate de por lo menos un caucho de butadieno.
- La mezcla de cauchos conforme al invento contiene de 3 a 15 phr, de manera preferida de 3 a 10 phr, de manera especialmente preferida de 3 a 6 phr, de un ácido silícico. La cantidad total del ácido silícico está fijada, en este caso en una forma de realización especialmente ventajosa, mediante un agente de acoplamiento, de manera preferida un silano, a la matriz polimérica.
- 30 Los ácidos silícicos que se emplean en la industria de las cubiertas son por regla general unos ácidos silícicos precipitados, que son caracterizados en particular según su superficie. Para la caracterización se indican en m^2/g en este caso la superficie específica de nitrógeno (según BET) de acuerdo con las normas DIN 66131 y DIN 66132 como una medida para las superficies interna y externa del material de carga en m^2/g y la superficie según CTAB de acuerdo con la norma ASTM D 3765 como una medida para la superficie externa, que con frecuencia es
- 35 considerada como la superficie eficaz para los cauchos.
- De acuerdo con el invento se emplean unos ácidos silícicos con una superficie de adsorción de nitrógeno que está comprendida entre 120 y 300 m^2/g , de manera preferida entre 150 y 250 m^2/g , y una superficie de CTAB comprendida entre 120 y 230 m^2/g , de manera preferida entre 140 y 200 m^2/g ,
- 40 La cantidad del silano utilizado de manera ventajosa es de 0,1 a 5 phr, de manera preferida de 0,1 a 2 phr. Como agentes de acoplamiento del tipo de silanos se pueden utilizar en este caso todos los agentes de acoplamiento del tipo de silanos que son conocidos por un experto en la especialidad para su utilización en mezclas de cauchos. Sin embargo, también es posible que el ácido silícico no sea fijado, es decir que no se utilice ningún agente de acoplamiento.
- 45 La utilización de un ácido silícico activado de esta manera muestra en los ejemplos de realización que se exponen más adelante unas ventajas en lo que se refiere a las propiedades de rotura y desgarramiento.
- En particular, para la utilización de la mezcla de cauchos conforme al invento como una base de la banda de rodadura de una cubierta, es necesaria indispensablemente una suficiente pegajosidad de la mezcla no vulcanizada, para que la banda de rodadura permanezca adherida durante el proceso de producción. Para esto, en la mezcla de cauchos deben estar presentes por lo menos de 1 a 5 phr de una resina que confiere pegajosidad. Como resinas que confieren pegajosidad se pueden emplear unas resinas naturales o sintéticas, tales como unas resinas de hidrocarburos, que actúan como agentes conferidores de pegajosidad. Las resinas de hidrocarburos pueden ser
- 50 fenólicas, aromáticas o alifáticas. De manera preferida las resinas que confieren pegajosidad están seleccionadas entre el conjunto que se compone de resinas de colofonia y sus ésteres, resinas de terpenos y fenoles, resinas de alquinos y fenoles, resinas de fenoles y resinas de cumarona e indeno, siendo especialmente bien adecuadas para el presente invento las resinas de fenoles.
- 55 La mezcla de cauchos conforme al invento contiene por lo demás de 3 a 15 phr, de manera preferida de 3 a 10 phr, de por lo menos un aceite plastificante, siendo el aceite plastificante de manera preferida un aceite mineral, que se

selecciona entre el conjunto que se compone de los DAE (acrónimo de Destillated Aromatic Extracts = extractos aromáticos destilados) y/o RAE (acrónimo de Residual Aromatic Extract = extractos aromáticos residuales) y/o TDAE (acrónimo de Treated Destillated Aromatic Extracts = extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (acrónimo de Mild Extracted Solvents = disolventes extraídos suavemente) y/o los aceites nafténicos. Es ventajoso añadir un aceite plastificante a la mezcla de cauchos para la base de una banda de rodadura, puesto que en la cubierta terminada, los plastificantes emigran generalmente de un modo correspondiente al gradiente de concentraciones y la migración puede ser limitada por la medida técnica mencionada. Se ha mostrado una influencia positiva sobre el comportamiento de resistencia a la rodadura, cuando el aceite plastificante tiene una temperatura de transición vítrea (T_g) relativamente baja. Por lo tanto, es preferida sumamente la utilización de unos MES, la de los TDAE es muy preferida y la de los RAE es preferida.

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

Es esencial para el invento, por lo demás, que la mezcla de cauchos contenga de 41 a 50 phr, de por lo menos un negro de carbono, teniendo el negro de carbono un índice de yodo según la norma ASTM D 1510 que esté comprendido entre 60 y 300 g / kg y un índice de DBP según la norma ASTM D 2414 que esté comprendido entre 80 y 200 cm^3 / 100 g. De manera preferida el negro de carbono tiene un índice de yodo según la norma ASTM D 1510 que está comprendido entre 80 y 130 g / kg y un índice de DBP según la norma ASTM D 2414 que está comprendido entre 100 y 140 cm^3 / 100 g.

El índice de yodo según la norma ASTM D 1510 es designado también como índice de absorción de yodo. El índice de DBP según la norma ASTM D 2414 determina el volumen de absorción específico de un negro de carbono, o de un material de carga claro mediante el ftalato de dibutilo. La utilización de uno de tales negros de carbono muestra ventajas en lo que se refiere al comportamiento de abrasión de toda la banda de rodadura, puesto que a través del reflujo durante el proceso de producción de la cubierta, unas pequeñas cantidades del negro de carbono de la base llegan a la mezcla de cauchos de la caperuza. Unos ensayos realizados con cubiertas han mostrado que ya unas cantidades tan pequeñas (de aproximadamente 1 a 3 phr) en la caperuza conducen a que en el caso de la utilización de unos negros de carbono con otros índices de yodo y de DBP distintos de los antes mencionados, se empeore manifiestamente la abrasión.

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

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

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

Las otras sustancias aditivas comprenden en lo esencial el sistema de reticulación (agentes reticulantes, aceleradores y retardadores), unos agentes protectores contra el ozono, unos agentes protectores contra el envejecimiento, unos agentes auxiliares de la masticación y otros activadores.

La proporción cuantitativa de la cantidad total de otras sustancias aditivas es de 2 a 50 phr, de manera preferida de 4 a 20 phr.

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

La producción de la mezcla de cauchos conforme al invento se efectúa de acuerdo con el procedimiento que es usual en la industria de los cauchos, en el que primeramente, en uno o varios escalones de mezclado, se produce una mezcla de base con todos los componentes, exceptuando al sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización). Mediante una adición del sistema de vulcanización en un último escalón de

mezcladura, se produce la mezcla terminada. La mezcla terminada es elaborada ulteriormente p.ej. mediante un proceso de extrusión y llevada a la correspondiente forma.

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

Para la utilización en cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, la mezcla es llevada de manera preferente a la forma de una banda de rodadura y es aplicada tal como es conocido en el caso de la producción de la pieza en bruto para la cubierta de neumático de vehículos automóviles. Sin embargo, la banda de rodadura también puede ser enrollada sobre una pieza en bruto para cubiertas en forma de una estrecha franja de la mezcla de cauchos. Si la banda de rodadura, tal como se ha descrito al comienzo, está dividida en dos partes, entonces la mezcla de cauchos encuentra uso preferiblemente como una mezcla para la base. La producción de la mezcla de cauchos conforme al invento para su utilización como una mezcla para el cuerpo en cubiertas de vehículos automóviles se efectúa tal como ya se ha descrito para las bandas de rodadura. La diferencia se encuentra en la conformación después del proceso de extrusión. Las formas de la mezcla de cauchos conforme al invento, obtenidas de esta manera, para una o varias diferentes mezclas para el cuerpo, sirven entonces para la estructuración de una pieza en bruto para cubierta. Para la utilización de la mezcla de cauchos conforme al invento en correas de propulsión y cinturones, en particular en cintas transportadoras, la mezcla extrudida es llevada a la correspondiente forma y, durante este proceso o posteriormente, es provista de unos soportes de resistencia mecánica (también llamados elementos de refuerzo), p.ej. fibras sintéticas o cordoncillos de acero. En la mayor parte de los casos se establece de esta manera una estructura de capas múltiples, que se compone de una y/o varias capas de una mezcla de cauchos, de una y/o varias capas de unos soportes de resistencia mecánica iguales y/o diferentes y/o de una o varias otras capas de la misma mezcla de cauchos y/o de otra distinta mezcla de cauchos. En este caso es relevante por ejemplo asimismo una suficiente pegajosidad, para que se pueda formar una buena unión adhesiva entre las capas individuales o eventualmente entre la mezcla de cauchos y los soportes de resistencia mecánica.

El invento debe de ser explicado con mayor detalle seguidamente con ayuda de unos Ejemplos de comparación y de realización, que están recopilados en la Tabla 1. Las mezclas conformes al invento comienzan con una "E", mientras que las mezclas de comparación son caracterizadas con una "V".

En los casos de todos los Ejemplos de mezclas que están contenidos en la Tabla, los datos cuantitativos indicados son unas partes en peso, que están referidas a 100 partes en peso del caucho total (phr).

La producción de una mezcla se efectuó en condiciones usuales en dos escalones en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las muestras se produjeron unos cuerpos de ensayo por vulcanización y con estos cuerpos de ensayo se determinaron las propiedades de los materiales que son típicas para la industria del caucho. Para los ensayos más arriba descritos en cuerpos de ensayo se usaron los siguientes procedimientos de ensayo:

- dureza Shore-A a la temperatura ambiente (TA) y de acuerdo con la norma DIN 53 505
- elasticidad de rebote a la temperatura ambiente (TA) y 70°C de acuerdo con la norma DIN 53 512
- valores de la tensión (módulo) con un alargamiento de 100 % y 200 % a la temperatura ambiente (TA) de acuerdo con la norma DIN 53 504
- resistencia a la tracción a la temperatura ambiente (TA) de acuerdo con la norma DIN 53 504
- resistencia al desgarre progresivo de acuerdo con Graves a la temperatura ambiente (TA) según la norma DIN 53 515
- energía de rotura a la temperatura ambiente (TA) según la norma DIN 53 448
- alargamiento de rotura a la temperatura ambiente (TA) según la norma DIN 53 504
- módulo de almacenamiento dinámico E' a 55 °C según la norma DIN 53 513 con un alargamiento de 8 %
- resistencia eléctrica al paso de la corriente según la norma DIN IEC 93

Tabla 1

Componente	Unidad	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
Poliisopreno ^a	phr	100	100	80	100	100	100	100	100
BR ^b	phr	--	--	20	--	--	--	--	--
Ácido silícico ^c	phr	4	--	--	--	--	4	4	4,5
Silano ^d	phr	0,5	--	--	--	--	0,5	-	0,5
Negro de carbono, N339	phr	38	41	41	41	59	41	41	44
Aceite plastificante ^e	phr	1	1	1	6	9	5	5	8
Resina que confiere pegajosidad ^f	phr	2	2	2	2	2	2	2	2
ZnO	phr	3	3	3	3	3	3	3	3
Otras sustancias aditivas ^g	phr	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8	7,8
Agente acelerador	phr	2,4	2,4	2,4	2,4	3	2,4	2,4	2,6
Azufre	phr	2,1	2,1	2,1	2,1	2,5	2,1	2,1	2,2
Propiedad	Unidad	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
Dureza a la TA	ShA	59	60	61	59	65	60	59	61
Rebote a la TA	%	59	58	16	59	46	58	55	58
Rebote a 70°C	%	72	71	72	74	61	73	68	73
Módulo de 100 %	MPa	2,1	2,4	2,3	2,3	3,6	2,4	2,3	2,5
Módulo de 200 %	MPa	6,4	7	6,8	7	11,2	7,4	6,7	7,5
E' a 55°C, 8 %	MPa	4,5	4,7	5	4,3	6,3	4,6	4,5	4,7
Resistencia a la rotura	MPa	24	24	21	23	21	21	21	21
Alargamiento de rotura	%	490	470	430	460	350	430	430	410
Energía de rotura	MJ/m	3,2	3,1	3,1	2,6	2,9	3,1	3,1	3
Resistencia al desgarre progresivo	N/mm	62	49	37	48	56	51	52	50
Resistencia eléctrica al paso de la corriente	Ω·cm	5E +08	2E +04	2E +04	3E +04	2E +03	3E +04	3E +04	1E +04

^a SMR 10
^b un polibutadieno (BR) alto en cis, proporción de cis ≥ 95 % en peso
^c VN3, de la entidad Evonik
^d TESPd
^e MES
^f resina fenólica, Koresin®, de la entidad BASF
^g agente protector contra el envejecimiento, cera protectora contra el ozono, ácido esteárico, CTP
^j agente acelerador del tipo de sulfenamida, CBS

Las investigaciones han establecido que para la mezcla de cauchos para la base de una banda de rodadura de una cubierta de neumático de vehículos automóviles, el valor del rebote a 70°C está correlacionado con el comportamiento de resistencia a la rodadura y la dureza a la TA está correlacionada con la manipulación. Como parámetros para la durabilidad estructural se han acreditado la energía de rotura y la resistencia al desgarre progresivo como parámetros físicos de mezclas con el fin de caracterizar a la estabilidad frente a la fisuración.

Una meta del presente invento es conseguir la optimización de una pequeñísima histéresis mediando mantenimiento de la estabilidad frente a la fisuración y de la conductividad eléctrica, junto con una pegajosidad suficientemente buena

Así, por ejemplo, a partir de la Tabla 1 se puede reconocer que por medio de la reducción del contenido del material de carga se puede disminuir la histéresis (comparación de la mezcla V5 y de las restantes mezclas). Entre 41 phr de negro de carbono y 38 phr de negro de carbono la conductividad eléctrica disminuye bruscamente de modo sorprendente en aproximadamente cuatro potencias de diez (mezclas V1 y E1, E2). Por encima de 50 phr de negro de carbono, no obstante, el rebote disminuye de modo sorprendente muy fuertemente (mezcla V5) y ya no puede ser compensado mediante una más fuerte reticulación más la adición de un aceite plastificante, sin que la estabilidad frente a la fisuración se vuelva significativamente peor. Por lo demás, mediante la adición de unas cantidades comparativamente pequeñas de un ácido silícico activado se consigue una mejor estabilidad frente a la fisuración. Si se toman en consideración las mezclas V1 hasta V4 y E1 hasta E3, que tienen un valor similar para el rebote, entonces las mezclas V1 y E1 hasta E3 tienen unos valores más altos para la energía de rotura y para la resistencia al desgarre progresivo que las correspondientes mezclas sin ácido silícico V2 hasta V4. La supresión del activador en forma del agente de acoplamiento da como resultado un valor más pequeño para el rebote, sin que se mejoren las otras propiedades (mezclas E1 y E2). Por lo demás, se muestra que es ventajoso utilizar el poliisopreno en unas cantidades situadas por encima de 95 phr. La estabilidad frente a la fisuración de una tal mezcla supera manifiestamente a aquella que contiene más de 5 phr de otro caucho (mezclas V2 y V3).

Con ayuda de la Tabla 1 se puede ver por lo tanto que solamente las mezclas E1 hasta E3 pueden resolver satisfactoriamente el problema planteado por la misión.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de cauchos, caracterizada por la siguiente composición:
 - de 95 a 100 phr de por lo menos un poliisopreno natural y sintético y
 - de 41 a 50 phr de por lo menos un negro de carbono y
 - de 3 a 15 phr de por lo menos un aceite plastificante y
 - de 3 a 15 phr de por lo menos un ácido silícico y
 - de 1 a 7 phr de por lo menos una resina conferidora de pegajosidad y
 - otros materiales aditivos,teniendo el negro de carbono un índice de absorción de yodo de acuerdo con la norma de ASTM D 1510 de 60 a 300 g/kg y un índice de DPB de acuerdo con la norma de ASTM D 2414 de 80 a 200 cm³/100 g.
2. Mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que ella contiene de 98 a 100 phr de un poliisopreno natural o sintético.
3. Mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que el ácido silícico es activado mediante un agente de acoplamiento.
4. Mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizada por que el agente de acoplamiento es un silano.
5. Mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizada por que la cantidad del silano es de 0,1 a 5 phr.
6. Mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que la cantidad del ácido silícico es de 3 a 10 phr.
7. Mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 6, caracterizada por que ella contiene de 3 a 10 phr de un aceite plastificante.
8. Mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que el aceite plastificante es un aceite mineral.
9. Mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 8, caracterizada por que el aceite mineral es un MES.
10. Mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 9, caracterizada por que la resina conferidora de pegajosidad es una resina fenólica.
11. Utilización de una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, para la producción de una cubierta de neumático de vehículos automóviles.
12. Utilización de una mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 11, para la producción de una banda de rodadura en una mezcla del cuerpo de una cubierta de neumático de vehículos automóviles.
13. Utilización de una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 10, para la producción de un cinturón, una correa de propulsión o una manguera.