

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 546 840**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2013 E 13174452 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.06.2015 EP 2700512**

54 Título: **Mezcla de cauchos**

30 Prioridad:

20.08.2012 DE 102012107608

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

29.09.2015

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JUNGK, JULIANE;
GROSSE, JULIA y
JAGST, EDA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 546 840 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 bandas de rodadura de cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles.

10 Las cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles deben de satisfacer diferentes requisitos en el tráfico por carreteras. Así, la abrasión, en particular de la banda de rodadura, desempeña un importante cometido para la durabilidad de la cubierta, pero también para la contaminación del medio ambiente. Unos recubrimientos agudos y cortantes de las carreteras, unos baches, unos cantos rodados y unas piedras afiladas pueden conducir, especialmente en el caso de unas cubiertas para camiones con mucho o provisional empleo en el terreno, a unos desmoronamientos en parte repentinos y por lo tanto a una mayor pérdida de material, que es la denominada "Chip & Chunk" [= abrasión por fragmentos de roca & desprendimiento por corrosión causada por partículas pequeñísimas]. Además de esto, desempeñan un importante cometido las propiedades de agarre de la cubierta para la seguridad y el comportamiento de resistencia a la rodadura para el consumo de energía. Usualmente la receta de las mezclas para bandas de rodadura se optimiza para cumplir los requisitos específicos establecidos a una cubierta en su respectivo sector de empleo.

20 Es conocido en el mundo técnico que un mejoramiento de una propiedad física de una mezcla de cauchos va acompañado por el empeoramiento de otra distinta. Existe un denominado conflicto de objetivos p.ej. entre el frenado en húmedo y la resistencia a la rodadura. Otro conflicto de objetivos de una mezcla para bandas de rodadura puede presentarse entre la resistencia a la abrasión y la resistencia a la rodadura o la resistencia frente a la Chip & Chunk.

25 Junto a los requisitos establecidos para estas propiedades físicas, una mezcla de cauchos debe de estar constituida además de ello de tal manera que los productos que se produzcan a partir de ella, tales como una cubierta de neumático de vehículo automóvil, se puedan fabricar de la manera más sencilla que sea posible. En este contexto, la cinética de calentamiento de la mezcla de cauchos desempeña un importante cometido para la posibilidad de industrialización. Un aspecto decisivo lo constituye la duración del necesario calentamiento de la mezcla de cauchos y por consiguiente de la cubierta para realizar la vulcanización durante el proceso de fabricación. Un calentamiento más largo de la cubierta provoca un consumo más alto de energía, mientras que un calentamiento demasiado breve conduce a una reticulación insuficiente de las cadenas de los polímeros, con lo que no se presenta la durabilidad estructural durante el funcionamiento en marcha. Resulta desfavorable también el que solamente una pieza constructiva necesite un calentamiento más largo, puesto que por consiguiente otras piezas constructivas se calientan excesivamente y se puede llegar a una denominada reversión. En este caso los resultantes puentes de azufre entre los polímeros son parcialmente degradados de nuevo, lo cual a su vez provoca una peor durabilidad.

35 El objetivo se sitúa por lo tanto en ejecutar a las cubiertas con sus diferentes componentes de tal manera que con un consumo de energía lo más pequeño que sea posible, todas las piezas constructivas sean calentadas de la manera más óptima que sea posible.

40 No obstante, a la rápida reticulabilidad para conseguir un bajo consumo de energía están establecidos ciertos límites por medio del proceso de producción de las mezclas de cauchos individuales, puesto que en el caso de la extrusión a través de unas plantillas para efectuar la conformación de piezas constructivas individuales se llega a una elevación de la temperatura. Ésta puede conducir al denominado "chamuscado incipiente" de una mezcla, es decir a una indeseada reticulación previa prematura.

45 Por lo tanto, en bandas de rodadura de cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles se pretende emplear unas mezclas de cauchos, que a la vez se puedan procesar bien y se puedan conseguir también unas buenas propiedades de las cubiertas, sin tener que aceptar mermas en la cinética de calentamiento.

50 Ciertas resinas, en particular resinas de hidrocarburos, son unas sustancias aditivas conocidas desde hace mucho tiempo para unas mezclas de cauchos destinadas a bandas de rodadura de cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles. Ellas sirven sobre todo como agentes auxiliares de la elaboración y dan lugar a la necesaria pegajosidad en verde (es decir, en estado semielaborado) de las mezclas de cauchos. Además, por medio de ciertas resinas se puede influir sobre determinadas propiedades de los materiales vulcanizados, tales como la dureza, el módulo y el comportamiento de hinchamiento. Ellas se pueden emplear también como resinas para vulcanización o agentes mediadores de adherencia. Unas típicas resinas conferidoras de pegajosidad, que se emplean en la industria del caucho, son p.ej. unas resinas de petróleo, unas resinas terpénicas, unas resinas de colofonia, unas resinas de fenol y formaldehído y unas resinas de cumarona e indeno.

55 A partir del documento de solicitud de patente europea EP 1808456 A 1 se conocen por ejemplo una mezcla de cauchos, que contiene una resina con un peso molecular medio de menos que 400 g/mol y con un punto de reblandecimiento de menos que 40 °C así como un caucho de estireno y butadieno (SBR) como el componente

polimérico principal. La mezcla de cauchos presenta, con una resina de cumarona e indeno y una cantidad disminuida de un aceite de proceso, un mejorado nivel de rendimiento (performance) en lo que concierne a las propiedades de Chip & Chunk, de frenado en seco y en húmedo así como a las de abrasión.

5 El documento de solicitud de patente alemana DE 102009044471 A1 divulga una mezcla de cauchos, que contiene 10 phr de una resina de colofonia así como un E-SBR (caucho de estireno y butadieno polimerizado en emulsión) como el componente polimérico principal. Esta mezcla pone de manifiesto un ventajoso comportamiento de resistencia a la rodadura.

10 El documento de patente alemana DE 69837498 T2 divulga una mezcla de cauchos para bandas de rodadura, que contiene una resina como agente plastificante con un punto de reblandecimiento de 35 a 150 °C, un agente acelerador de la vulcanización del tipo de un compuesto ditiofosfórico así como un SBR como el componente polimérico principal. Con una cubierta de neumático, que comprende esta mezcla para bandas de rodadura, se consiguen una mejor regulabilidad y una mejor comodidad de conducción.

15 A partir del documento de patente europea EP 2236316 B1 se conoce una mezcla de cauchos, que contiene de 0,5 a 10 phr de una resina conferidora de pegajosidad (una resina de fenol y formaldehído) en combinación con 0,05 a 2 phr de una sal de hierro (un óxido de hierro) con un tamaño a la nanoescala. De esta manera se consiguen una alta pegajosidad de confección al mismo tiempo que una aceptable pegajosidad a los rodillos, así como unos altos alargamientos a la rotura y unas elevadas resistencias a la tracción de la mezcla de cauchos.

20 También el documento EP 2236315 B1 divulga una mezcla de cauchos, que presenta una alta pegajosidad de confección al mismo tiempo que una aceptable pegajosidad a los rodillos. Esta mezcla de cauchos contiene de 0,5 a 10 phr de una resina conferidora de pegajosidad (una resina de fenol y formaldehído) en combinación con 0,05 a 2 phr de un disulfuro de arilo y/o de fenilo (disulfuro de difenilo).

Unas informaciones acerca de la posibilidad de industrialización, tal como la cinética de calentamiento, no se pueden encontrar en los mencionados documentos.

25 El invento se basa en la misión de poner a disposición una mezcla de cauchos, que haga posible un mejoramiento de la resistencia a la rodadura mientras que permanezcan constantes las demás propiedades de las cubiertas, sin que se tengan que aceptar desventajas en lo que se refiere a la elaborabilidad. En este caso, los períodos de tiempo de calentamiento deben de hacer posible un moderado período de tiempo para el calentamiento total de la cubierta sin ninguna simultánea susceptibilidad al chamuscado.

30 El problema planteado por esta misión se resuelve, conforme al invento, mediante el recurso de que la mezcla de cauchos contiene:

- por lo menos un caucho diénico y
- de 0,1 a 20 phr de por lo menos una resina de cumarona e indeno y
- un sistema de vulcanización, que contiene por lo menos un agente acelerador y azufre elemental y/o por lo menos una sustancia donante de azufre, siendo de 0,9 a 5 la relación molar del agente acelerador al azufre, estando compuesta la cantidad molar total del azufre a base de azufre elemental y del azufre entregado por la sustancia donante de azufre.

40 El dato de phr (acrónimo del término inglés "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 está referida en este caso siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos que están presentes en la mezcla.

45 De modo sorprendente, la mezcla de cauchos conforme al invento presenta un mejorado comportamiento de resistencia a la rodadura, mientras que permanecen constantes las demás propiedades de las cubiertas y un mismo o aumentado período de tiempo de iniciación de la vulcanización t_{10} así como no presenta ninguna significativa elevación en lo que se refiere al período de tiempo de compleción de la vulcanización t_{90} . Por consiguiente es posible producir con la mezcla de cauchos unos productos tales como p.ej. cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, que se puedan calentar totalmente a un precio barato, sin tener que aceptar el peligro del calentamiento excesivo de otras piezas constructivas. Esto hace posible un tratamiento conveniente económicamente de la mezcla de cauchos conforme al invento con una simultánea seguridad en el proceso, puesto que la mezcla de cauchos no tiene ninguna simultánea susceptibilidad al chamuscado.

55 La mezcla de cauchos conforme al invento contiene por lo menos un caucho diénico. Entre los cauchos diénicos se cuentan todos los cauchos que tienen una cadena insaturada de carbonos, que se derivan por lo menos parcialmente de unos dienos conjugados.

ES 2 546 840 T3

- 5 Unos cauchos diénicos que se pueden emplear son por ejemplo un poliisopreno natural (NR), un poliisopreno sintético (IR), un polibutadieno (BR), un caucho de estireno y butadieno (SBR), un terpolímero de estireno, isopreno y butadieno, un caucho butílico, un caucho halobutílico, un caucho de etileno, propileno y un compuesto diénico (EPDM) o unos cauchos diénicos modificados. En el caso de la modificación puede tratarse de la efectuada con grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos de siloxano y/o grupos amino y/o un aminosiloxano y/o grupos carboxilo y/o grupos de ftalocianina. Sin embargo, entran en cuestión también otras modificaciones que son conocidas para una persona competente, que se designan también como funcionalizaciones. Pueden ser una parte componente de tales funcionalizaciones también unos átomos de metales.
- 10 De manera preferida, el caucho diénico se selecciona entre el conjunto que se compone de un poliisopreno natural y/o sintético y/o de un polibutadieno y/o de un caucho de estireno y butadieno.
- Las cantidades de un poliisopreno natural y/o sintético son de 0 a 100 phr, de manera preferida de 30 a 100 phr y de manera especialmente preferida de 50 a 100 phr.
- 15 En el caso del caucho de estireno y butadieno (caucho de estireno y butadieno) puede tratarse de un copolímero de estireno y butadieno polimerizado en solución (S-SBR) con un contenido de estireno, referido al polímero, de aproximadamente 5 a 45 % en peso y con un contenido de vinilo (contenido de butadieno enlazado en 1,2, referido a todo el polímero) de 5 a 70 % en peso, que se puede preparar por ejemplo mediando utilización de unos litio-alquilos en el seno de un disolvente orgánico. Los S-SBR pueden también estar acoplados y/o modificados en grupos extremos y/o modificados a lo largo de la cadena de carbonos (en inglés backbone modified). En el caso de la modificación puede tratarse de los grupos y de las funcionalizaciones que más arriba se han descrito.
- 20 Sin embargo, se pueden emplear también un copolímero de estireno y butadieno polimerizado en emulsión (E-SBR) así como unas mezclas de un E-SBR y un S-SBR. El contenido de estireno del E-SBR es de 15 a 50 % en peso y se pueden utilizar los tipos conocidos a partir del estado de la técnica, que se habían obtenido por una copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en una emulsión acuosa.
- 25 Las cantidades del caucho de estireno y butadieno son de 0 a 100, de manera preferida de 0 a 70 y de manera especialmente preferida de 0 a 50 phr.
- 30 En el caso del polibutadieno (caucho de butadieno, BR) se puede tratar de todos los tipos que son conocidos por un experto en la especialidad. Dentro de este concepto entran, entre otros, los denominados tipos "altos en cis" y "bajos en cis", siendo designados un polibutadieno con una proporción de cis igual o mayor que 90 % en peso como un tipo alto en cis y un polibutadieno con una proporción de cis más pequeña que 90 % en peso como un tipo bajo en cis. Un polibutadieno bajo en cis es p.ej. un Li-BR (caucho de butadieno catalizado por litio) con una proporción de cis de 20 a 50 % en peso. Un polibutadieno alto en cis es p.ej. un Nd-BR (caucho de butadieno catalizado por neodimio). Con un Nd-BR se consiguen unas propiedades especialmente buenas como materiales vulcanizados de la mezcla de cauchos.
- 35 El polibutadieno empleado puede haber sido modificado en grupos extremos. En el caso de la modificación puede tratarse de los grupos y las funcionalidades que se han descrito más arriba.
- Las cantidades del caucho de butadieno son de 0 a 100, de manera preferida de 0 a 70, de manera especialmente preferida de 0 a 50 phr y de manera muy especialmente preferida de 5 a 30 phr.
- 40 De manera preferida, la mezcla de cauchos contiene de 50 a 100 phr de un poliisopreno natural y/o sintético, de 0 a 50 phr de un caucho de polibutadieno así como de 0 a 50 phr de un caucho de estireno y butadieno. Una tal mezcla de cauchos pone de manifiesto unas propiedades especialmente ventajosas en lo que se refiere a la elaborabilidad y a los mencionados conflictos de objetivos en bandas de rodadura de camiones.
- 45 En una forma de realización especialmente preferida del invento, la mezcla de cauchos contiene de 80 a 100 phr de un poliisopreno natural y/o sintético, de 5 a 30 phr de un caucho de polibutadieno y de 0 a 20 phr caucho de estireno y butadieno.
- Una tal mezcla de cauchos pone de manifiesto, junto a las mencionadas ventajas en lo que se refiere a los conflictos de objetivos, unas ventajosas propiedades de desgarramiento progresivo en bandas de rodadura de camiones, lo que mejora el "rendimiento de Chip & Chunk" que es conocido por un experto en la especialidad.
- 50 La mezcla de cauchos conforme al invento contiene por lo menos una resina de cumarona e indeno. En este caso, entran en cuestión todas las resinas de cumarona e indeno que son conocidas por un experto en la especialidad. De manera preferida, la resina de cumarona e indeno que se emplea tiene un punto de reblandecimiento según la norma ASTM D 3461 de 0 °C a 170 °C, de manera especialmente preferida de 0 °C a 50 °C y de manera muy especialmente preferida de 5 °C a 15 °C. En una forma de realización especialmente preferida, se utiliza una resina

de cumarona e indeno que tiene un punto de reblandecimiento de 8 a 12 °C. Una tal resina de cumarona e indeno que es líquida a la temperatura ambiente es obtenible p.ej. bajo el nombre comercial Novares® C 10 de la entidad Rütgers Chemicals AG, Alemania.

5 Una tal resina pone de manifiesto en una mezcla de cauchos unas buenas propiedades en lo que se refiere a la cinética de calentamiento y a las propiedades físicas, en particular a las elasticidades de rebote.

La cantidad de la resina de cumarona e indeno que se emplea es de 0,1 a 20 phr, de manera preferida de 2 a 10 phr.

10 La mezcla de cauchos conforme al invento contiene por lo demás un sistema de vulcanización, que contiene por lo menos un agente acelerador y azufre elemental y/o por lo menos una sustancia donante de azufre, siendo la relación molar del agente acelerador al azufre (relación de acelerador/azufre) de 0,9 a 5, de manera preferida de 1,0 a 2.

15 Un tal sistema de vulcanización es designado también como un sistema de vulcanización eficiente. En el presente caso la cantidad molar del agente acelerador es comparativamente alta frente a la cantidad de azufre, y al realizarse la reticulación se forman predominantemente unos puentes de azufre monosulfurados entre las cadenas de polímeros.

20 El agente acelerador se selecciona entre el conjunto que se compone de agentes aceleradores del tipo de tiazol y/o de agentes aceleradores del tipo de mercapto y/o de agentes aceleradores del tipo de sulfenamida y/o de agentes aceleradores del tipo de tiocarbamato y/o de agentes aceleradores del tipo de tiuram y/o de agentes aceleradores del tipo de tiofosfato y/o de agentes aceleradores del tipo de tiourea y/o de agentes aceleradores del tipo de guanidina y/o de agentes aceleradores del tipo de xantogenato.

Se prefiere la utilización de un agente acelerador del tipo de sulfenamida, que se selecciona entre el conjunto que se compone de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolidina (MBS) y/o N-terc.butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS). Es especialmente preferida la utilización de la TBBS.

25 También otros sistemas formadores de redes, tales como los que son obtenibles por ejemplo bajo los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o unos sistemas formadores de redes, como los que se describen en el documento de solicitud de patente internacional WO 2010/049261 A2, se pueden emplear en la mezcla de cauchos.

30 Es esencial para el invento que, en el caso del cálculo de la relación molar de acelerador/azufre, en la cantidad molar total de azufre, entren tanto el azufre añadido en forma de azufre elemental como también el azufre procedente de unas sustancias donantes de azufre. El azufre elemental, que se designa también como azufre libre, es añadido a la mezcla de cauchos usualmente en la forma de un polvo o un granulado.

35 Unas sustancias donantes de azufre, que contienen unos agentes de reticulación, que entregan azufre a la red, son conocidas por una persona competente o se describen p.ej. en la referencia de Hofmann & Gupta: Handbuch der Kautschuktechnologie [Manual de la tecnología del caucho], editorial Gupta (2001), capítulo 7. Las sustancias donantes de azufre se designan también como agentes donantes de azufre o agentes dispensadores de azufre.

40 La sustancia donante de azufre se selecciona en este caso de manera preferida entre el conjunto que contiene p.ej. unos disulfuros de tiuram, tales como p.ej. el disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y/o el disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y/o el monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM) y/o el disulfuro de tetraetiltiuram (TETD), y/o unos tetrasulfuros de tiuram, tales como p.ej. el tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT), y/o unos ditiofosfatos, tales como p.ej. el DipDis (disulfuro de bis-(diisopropil)tiofosforilo) y/o el polisulfuro de bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforilo) (p.ej. el Rhenocure SDT 50®, de Rheinchemie GmbH) y/o el dicloriditiofosfato de zinc (p.ej. el Rhenocure ZDT/S®, de Rheinchemie GmbH), y/o el alquilditiofosfato de zinc, y/o el 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoílditio)hexano y/o unos polisulfuros de diarilo y/o unos polisulfuros de dialquilo y/o el tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT).

45 La sustancia donante de azufre puede ser por consiguiente también un agente acelerador donante de azufre. En este caso, 1 mol del agente acelerador añadido se cuenta en la relación molar del agente acelerador al azufre como 1 mol del agente acelerador y x moles de azufre, representando x la cantidad molar de átomos de azufre que entrega 1 mol del agente acelerador donante de azufre durante la vulcanización.

50 Es conocido por un experto en la especialidad que p.ej. el TBzTD entrega dos átomos de azufre, que participan en la vulcanización. Con el TBzTD como agente acelerador donante de azufre es posible, en una mezcla de cauchos pobre en azufre (en la que están presentes muy pequeñas cantidades, < 0,3 phr, de azufre elemental) o en una

mezcla de cauchos sin azufre libre añadido, ajustar una red predominantemente monosulfurada, es decir una red que es eficiente en el caso de la vulcanización.

5 Cuando la mezcla de cauchos contiene uno o varios silanos sulfurados, entonces solamente éstos entran en el cálculo de la relación molar del agente acelerador al azufre en la cantidad molar total de azufre, que pueden entregar los átomos de azufre. Así, el silano disulfurado TESP (disulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) no se cuenta en el marco del invento como una sustancia donante de azufre que entra en el cálculo de la relación molar del agente acelerador al azufre. El silano tetrasulfurado TESPT (tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) entrega dos átomos de azufre, como es conocido por un experto en la especialidad, y por lo tanto entra en el cálculo de la relación molar.

10 Con el fin de obtener la pretendida relación molar del agente acelerador al azufre del sistema de vulcanización eficiente, de 0,9 a 5 en la mezcla de cauchos conforme al invento, la cantidad añadida del agente acelerador está situada entre 2 y 10 phr, de manera preferida entre 2 y 8 phr, de manera especialmente preferida entre 2 y 6 phr, y la cantidad del azufre elemental está situada preferentemente entre 0,2 y 1 phr, de manera preferida entre 0,2 y 0,8 phr y de manera especialmente preferida entre 0,2 y 0,6 phr.

15 En el marco del invento se puede concebir también que esté contenido en la mezcla de cauchos más de un agente acelerador procedente de los conjuntos más arriba mencionados.

Cuando está contenido en la mezcla de cauchos más de un agente acelerador, todos los agentes aceleradores añadidos entran en la relación molar del agente acelerador al azufre elemental, y la suma de todas las cantidades de los agentes aceleradores añadidos está situada entre 2 y 10 phr.

20 La mezcla de cauchos puede contener, como materiales de carga y relleno, un negro de carbono y/o un ácido silícico en unas cantidades usuales. Ella puede contener, además de ello, todavía otros materiales de carga y relleno, tales como por ejemplo aluminosilicatos, gredas, almidones, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de cauchos.

25 Los negros de carbono utilizables tienen de manera preferida las siguientes características: un índice de DBP (según la norma ASTM D 2414) de 90 a 200 ml/100 g y un índice de CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 80 a 170 m²/g y/o un índice de absorción de yodo (según la norma ASTM D 1510) de 10 a 250 g/kg. Como un negro de carbono se puede emplear p.ej. el N220 (DBP = 114 ml/100 g; índice de yodo = 121 g/kg; CTAB = 102 m²/g). Con un tal negro de carbono se consigue una durabilidad especialmente buena de la mezcla de cauchos.

La cantidad del negro de carbono es de 0,1 a 100 phr, de manera preferida de 10 a 80 phr y de manera especialmente preferida de 20 a 60 phr.

30 En el caso de los ácidos silícicos puede tratarse de los ácidos silícicos conocidos por un experto en la especialidad, que son apropiados como materiales de carga y relleno para mezclas de cauchos para cubiertas. Es especialmente preferido, no obstante, que se utilice un ácido silícico precipitado, finamente dividido, que tenga una superficie específica de nitrógeno (superficie específica según BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, de manera preferida de 35 a 260 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 a 260 m²/g, y una superficie específica de CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a 350 m²/g, de manera preferida de 30 a 250 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 a 250 m²/g. Tales ácidos silícicos conducen, p.ej. en mezclas de cauchos para bandas de rodadura de cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, a unas propiedades físicas especialmente buenas de los materiales vulcanizados. Además de esto, pueden resultar en tal caso ventajas en el tratamiento de las mezclas por medio de una disminución del período de tiempo de mezclado, mientras que permanecen constantes las propiedades del producto, que conducen a una productividad mejorada. Como ácidos silícicos pueden pasar a emplearse, por consiguiente, p.ej. tanto los del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la entidad Evonik como también unos ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos de HD (p.ej. el Zeosil® 1165 MP de la entidad Rhodia).

45 Resultan unas ventajosas propiedades cuando la mezcla de cauchos contiene de 0,1 a 15 phr, de manera preferida de 2 a 10 phr, de manera especialmente preferida de 3 a 9 phr de un ácido silícico.

50 Para el mejoramiento de la elaborabilidad y para la fijación al caucho diénico del ácido silícico y de otros materiales de carga y relleno polares que eventualmente estén presentes, se pueden emplear unos agentes de acoplamiento con silanos en unas cantidades que sean usuales en las mezclas de cauchos. Como agentes de acoplamiento con silanos se pueden utilizar en este contexto todos los agentes de acoplamiento con silanos que sean conocidos por un experto en la especialidad para la utilización en las mezclas de cauchos. Éstos pueden ser p.ej. unos polisulfuros de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) con 2 a 8 átomos de azufre, tales como p.ej. el tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD) o también unas mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre que tengan diversos contenidos de los diferentes sulfuros. El TESPT se puede añadir en tal caso por ejemplo también en la forma de una mezcla con un negro de carbono industrial (nombre comercial X50S® de la entidad

- Evonik). De manera preferida se emplea una mezcla de silanos, que contiene de 40 a 100 % en peso de unos disulfuros, de manera especialmente preferida de 55 a 85 % en peso de unos disulfuros y de manera muy especialmente preferida de 60 a 80 % en peso de unos disulfuros. Una tal mezcla es obtenible p.ej. bajo el nombre comercial Si 261® de la entidad Evonik, que ha sido descrito p.ej. en el documento DE 102006004062 A1. Puesto que esta mezcla contiene predominantemente unos silanos disulfurados (S2-silanos), solamente la porción de los silanos donantes de azufre (S3- y S4-silanos) que allí están contenidos entra en el cálculo de la relación molar del agente acelerador al azufre que más arriba se ha descrito. Partiendo del hecho de que un S3-silano entrega un átomo de azufre y un S4-silano entrega 2 átomos de azufre, estos átomos de azufre entran en el cálculo de la relación molar del agente acelerador al azufre.
- 5
- 10 También unos mercaptosilanos bloqueados, como los que son conocidos p.ej. a partir del documento WO 99/09036, se pueden emplear como agentes de acoplamiento con silanos. También se pueden emplear unos silanos, como los que se han descrito en los documentos WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y WO 2008/083244 A1. Son utilizables p.ej. unos silanos que se comercializan bajo el nombre NXT en diferentes variantes por la entidad Momentive, EE.UU., o aquellos que se comercializan bajo el nombre VP Si 363.® por la entidad Evonik Industries.
- 15

Los agentes de acoplamiento con silanos se emplean en unas cantidades de 0,2 a 30 phf, de manera preferida de 1 a 15 phf y de manera especialmente preferida de 1 a 10 phf, puesto que entonces se puede efectuar una fijación óptima del material de carga o relleno al o a los caucho(s). El dato de phf se refiere a 100 partes en peso de un material de carga y relleno (siendo el acrónimo del término inglés “parts per hundred parts of filler by weight”).

- 20 La mezcla de cauchos puede contener, además de ello, unos agentes plastificantes. A éstos pertenecen todos los agentes plastificantes del tipo de aceites minerales como p.ej. aromáticos, nafténicos o parafínicos, que son conocidos por un experto en la especialidad, tales como p.ej. los MES (acrónimo del término inglés “mild extraction solvate” = solvatos de extracción suave) o los TDAE (acrónimo del término inglés “treated distillate aromatic extract” = extracto aromático de material destilado tratado) o los aceites del tipo de Rubber to Liquid (RTL = de caucho a líquido) o los aceites del tipo de Biomass to Liquid (BTL = de biomasa a líquido) o unas resinas plastificantes o unos polímeros líquidos (tales como un BR líquido), cuyo peso molecular medio (su determinación se efectúa por una GPC (acrónimo del término inglés “gel permeation chromatography” = cromatografía de penetrabilidad en gel) con ayuda de la norma BS ISO 11344:2004) está situado entre 500 y 25.000 g/mol.
- 25

- 30 Si en la mezcla de cauchos conforme al invento se emplean unos polímeros líquidos como agentes plastificantes, entonces éstos no entran como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

Se puede concebir también en el marco de este invento que se emplee una mezcla de los mencionados agentes plastificantes.

La cantidad de los agentes plastificantes es de 0 a 10 phr, de manera preferida de 0 a 5 phr, pero por lo menos de 0,1 phr.

- 35 Se ponen de manifiesto también unos muy buenos resultados en lo que se refiere a la elaborabilidad, cuando la mezcla de cauchos está exenta de agentes plastificantes, es decir contiene 0 phr de agentes plastificantes.

- 40 Por lo demás, la mezcla de cauchos conforme al invento puede contener unos materiales aditivos usuales en unas usuales partes en peso. Entre estos materiales aditivos se cuentan a) unos agentes protectores contra el envejecimiento, tales como p.ej. la N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), la N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), la N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), la N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), la 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), b) unos agentes activadores, tales como p.ej. el óxido de zinc y unos ácidos grasos (p.ej. el ácido esteárico), c) unas ceras, d) otras resinas que se presentan de modo adicional a las resinas de cumarona e indeno que son necesarias conforme al invento y e) unos agentes auxiliares de la masticación, tales como p.ej. el disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD).

- 45 La vulcanización se lleva a cabo, tal como más arriba se ha mencionado, en presencia de azufre elemental con ayuda de por lo menos un agente acelerador de la vulcanización y/o de por lo menos una sustancia donante de azufre. El azufre elemental y los agentes aceleradores y/o las sustancias donantes de azufre se añaden en la última etapa de mezclado en las mencionadas cantidades a la mezcla de cauchos.

- 50 Además de ello, en la mezcla de cauchos pueden estar presentes unos agentes retardadores de la vulcanización así como otras sustancias que influyen sobre la vulcanización.

El invento está basado por lo demás en la misión de poner a disposición una cubierta de neumático de vehículo automóvil, que en por lo menos una pieza constructiva contenga la mezcla de cauchos conforme al invento. De manera preferida, en el caso de la pieza constructiva se trata de una banda de rodadura, preferiblemente de un

camión. Sin embargo, la mezcla de cauchos puede pasar a emplearse también en la pared lateral y/o en las piezas constructivas internas de una cubierta de neumático de vehículo automóvil, es decir las denominadas piezas constructivas del denominado “cuerpo” (en inglés “body”).

5 La producción de la mezcla de cauchos conforme al invento se efectúa del modo y la manera habituales, siendo producida en primer lugar, por regla general, una mezcla de base, que contiene todas las partes componentes con excepción del sistema de vulcanización (azufre elemental, unos agentes aceleradores, eventualmente unas sustancias donantes de azufre así como eventualmente unos agentes retardadores de la vulcanización) en una o varias etapas de mezclado y a continuación, por medio de la adición del sistema de vulcanización, siendo producida la mezcla terminada.

10 A continuación, se transforma ulteriormente la mezcla, p.ej. mediante un proceso de extrusión, y se lleva a la forma correspondiente. De manera preferida, la mezcla se lleva a la forma de una banda de rodadura. Una pieza en bruto hecha a base de una mezcla para bandas de rodadura que se ha producido de esta manera, se monta del modo que es conocido en el caso de la pieza en bruto de cubierta, en particular de una pieza en bruto de cubierta de neumático de vehículo automóvil. Sin embargo, la banda de rodadura se puede enrollar en forma de una estrecha franja de la mezcla de cauchos sobre una pieza en bruto de cubierta, que ya contiene todas las piezas de la cubierta exceptuando a la banda de rodadura.

15 La mezcla de cauchos es apropiada por lo demás para la producción de unos artículos técnicos de caucho, tales como p.ej. cintas transportadoras, correas, cinturones, mangueras, mantillas de impresión, fuelles neumáticos o elementos de amortiguación.

20 El invento se va a explicar seguidamente con más detalle con ayuda de unos Ejemplos de comparación y de realización, que se recopilan en la Tabla 1.

Las mezclas de comparación son caracterizadas con una V y las mezclas conformes al invento son caracterizadas con una E.

25 La producción de las mezclas se efectuó en unas condiciones habituales en tres etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. 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, con los procedimientos de ensayo que se indicarán a continuación, las propiedades de materiales que son típicas para la industria del caucho.

- Períodos de tiempo de conversión con una conversión del 10 % (t_{10} , período de tiempo de iniciación de la vulcanización) y con una conversión del 90 % (t_{90} , período de tiempo de compleción de la vulcanización) mediante un vulcámetro desprovisto de rotor (MDR = acrónimo de Moving Disc Rheometer = reómetro de disco móvil) de acuerdo con la norma DIN 53 529
- Viscosidad Mooney de acuerdo con la norma ASTM D1646
- Dureza Shore A a la temperatura ambiente TA y a 70 °C de acuerdo con la norma DIN ISO 7619-1 1
- Elasticidades de rebote a 70 °C de acuerdo con la norma DIN 53 512
- Resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y valor de tensión con un alargamiento estático de 300 % (módulo de 300 %) a la temperatura ambiente de acuerdo con la norma DIN 53 504

Tabla 1

Partes componentes	Unidad	V1	V2	V3	E1
NR TSR	phr	85	85	85	85
Nd-BR ^{a)}	phr	15	15	15	15
Negro de carbono N220	phr	47	47	47	47
Ácido silícico ^{b)}	phr	6	6	6	6
Resina ^{c)}	phr	0	5	0	5
Agente protector contra el envejecimiento	phr	5	5	5	5
Ácido esteárico	phr	2	2	2	2
Óxido de zinc	phr	3	3	3	3
Agente acelerador TBBS	phr	1,1	1,35	3,5	4,1
Azufre elemental	phr	1,1	1,35	0,35	0,41
Relación molar de acelerador/S		0,13	0,13	1,34	1,34
Propiedades					
t ₁₀	min	2,32	2,06	2,61	2,38
t ₉₀	min	5,48	3,97	9,55	7,48
Viscosidad Mooney ML (1+4) a 100 °C	Unidades Mooney	79,7	69,1	74,7	69,3
Dureza Shore A a la TA	Shore A	61,3	59,7	59,6	61,0
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	56,4	56,6	54,6	57,2
Resistencia a la tracción a la TA	MPa	23,3	23,0	22,1	22,7
Alargamiento a la rotura a la TA	%	550	613	527	544
Módulo de 300 %	MPa	11,4	9,1	11,0	10,8
^{a)} Nd-BR: Europrene® NEOCIS BR 40, de la entidad Polimeri					
^{b)} Ácido silícico: Ultrasil®, de la entidad Evonik					
^{c)} Resina: Novares® C 10, de la entidad Rütgers Chemicals					

5 Con ayuda de la Tabla 1, puede verse que la mezcla de cauchos E1 conforme al invento tiene una elasticidad de rebote a 70 °C que es sorprendentemente más alta y por consiguiente mejor, que las mezclas comparativas con una resina (V2) y con una red eficiente (V3). Por consiguiente, p.ej. unas cubiertas de neumáticos de vehículos automóviles, que contienen la mezcla de cauchos conforme al invento tienen, de acuerdo con lo esperado, un mejorado comportamiento de resistencia a la rodadura. Al mismo tiempo, la mezcla de cauchos E1 muestra una mejorada seguridad en el proceso por medio del período de tiempo t₁₀ aumentado junto con un moderado período de tiempo de compleción de la vulcanización t₉₀, que permite un tratamiento conveniente económicamente de la mezcla de cauchos y de los productos vulcanizados que se fabrican a partir de ella.

10

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de cauchos que contiene:
- por lo menos un caucho diénico y
 - de 0,1 a 20 phr de por lo menos una resina de cumarona e indeno y
 - un sistema de vulcanización, que contiene por lo menos un agente acelerador y azufre elemental y/o por lo menos una sustancia donante de azufre, siendo de 0,9 a 5 la relación molar del agente acelerador al azufre, estando compuesta la cantidad molar total del azufre a base de azufre elemental y del azufre entregado por la sustancia donante de azufre.
2. Una mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizada por que el caucho diénico se selecciona entre el conjunto que se compone de un poliisopreno natural y/o sintético y/o de un polibutadieno y/o de un caucho de estireno y butadieno.
3. Una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 ó 2, estando caracterizada la mezcla de cauchos por que ella contiene de 50 a 100 phr de un poliisopreno natural y/o sintético, de 0 a 50 phr de un caucho de polibutadieno y de 0 a 50 phr de un caucho de estireno y butadieno.
4. Una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 3, caracterizada por que la resina de cumarona e indeno tiene un punto de reblandecimiento según la norma ASTM D 3461 comprendido entre 0 °C y 170 °C.
5. Una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 4, caracterizada por que la cantidad de la resina de cumarona e indeno es de 2 a 10 phr.
6. Una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 5, caracterizada por que el agente acelerador se selecciona entre el conjunto que se compone de agentes aceleradores del tipo de tiazol y/o de agentes aceleradores del tipo de mercapto y/o de agentes aceleradores del tipo de sulfenamida y/o de agentes aceleradores del tipo de tiocarbamato y/o de agentes aceleradores del tipo de tiuram y/o de agentes aceleradores del tipo de tiofosfato y/o de agentes aceleradores del tipo de tiourea y/o de agentes aceleradores del tipo de guanidina y/o de agentes aceleradores del tipo de xantogenato.
7. Una mezcla de cauchos de acuerdo con la reivindicación 6, caracterizada por que el agente acelerador del tipo de sulfenamida se selecciona entre el conjunto que se compone de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o N-terc.butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).
8. Una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 7, caracterizada por que ella contiene adicionalmente de 0,1 a 15 phr de por lo menos un ácido silícico.
9. Una cubierta de neumático de vehículo automóvil, caracterizada por que ella contiene, en por lo menos una pieza constructiva, por lo menos una mezcla de cauchos de acuerdo con una de las reivindicaciones 1 hasta 8.
10. Una cubierta de neumático de vehículo automóvil de acuerdo con la reivindicación 9, caracterizada por que la pieza constructiva es una banda de rodadura.