

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 576 995**

51 Int. Cl.:

C08K 5/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

B65G 15/32 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.06.2013 E 13174034 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.04.2016 EP 2818503**

54 Título: **Mezcla de caucho con plastificante ecológico**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RECKER, CARLA;
GROSSE, JULIA;
BECHERER, THOMAS y
MÜLLER, SABINE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 576 995 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 caucho con plastificante ecológico.

La invención concierne a una mezcla de caucho, especialmente para neumáticos de vehículo, cintas, correas y mangueras.

5 La composición del caucho de la banda de rodadura determina en alto grado las propiedades de rodadura de un neumático, especialmente un neumático de vehículo. Asimismo, las mezclas de caucho que se utilizan en correas, mangueras y cintas, sobre todo en los sitios sometidos a fuerte carga mecánica, son sustancialmente responsables de la estabilidad y longevidad de estos artículos de goma. Por tanto, se imponen exigencias muy altas a estas mezclas de caucho para neumáticos de vehículo, cintas, correas y mangueras.

10 Mediante la sustitución parcial o completa del material de carga negro de carbono por ácido silícico en mezclas de caucho se han llevado en conjunto, por ejemplo, las propiedades de rodadura de un neumático en los últimos años a un nivel más alto. No obstante, los conflictos de objetivos conocidos de las propiedades del neumático que se comportan de manera contrapuesta siguen existiendo incluso en el caso de mezclas de banda de rodadura con contenido de ácido silícico. Así, una mejora del agarre en húmedo y del frenado en seco sigue arrastrando tras de sí en general un empeoramiento de la resistencia a la rodadura, las propiedades de invierno y el comportamiento de abrasión. Una buena capacidad de agarre y una pequeña abrasión son también un criterio de calidad importante en artículos técnicos de goma, tales como cintas y correas.

15 Para resolver estos conflictos de objetivos se han seguido ya múltiples enfoques. Así, por ejemplo, se han utilizado para mezclas de caucho polímeros muy diferentes, incluso modificados, resinas y materiales de carga altamente dispersos y se ha intentado influir sobre las propiedades de vulcanización por modificación de la preparación de la mezcla.

20 Aparte del caucho y de los materiales de carga, los plastificantes forman otra clase importante de aditivos. Los plastificantes se añaden en parte en grandes cantidades a las mezclas de caucho para rebajar el precio de la mezcla, mejorar las propiedades de flujo de la mezcla (ahorro de energía en el procesamiento, evitación de puntas de energía), mejorar la dispersión del material de carga, mejorar el comportamiento de confección y el comportamiento de pegado e influir sobre las propiedades físicas de la mezcla y de los vulcanizados fabricados con ella.

25 Aparte de los plastificantes de aceite mineral aromáticos, nafténicos y parafínicos empleados usualmente en mezclas de caucho existen diferentes plastificantes sintéticos que se utilizan en mezclas de caucho, tales como, por ejemplo, tioésteres, ester de ácido ftálico, poliéteres aromáticos, ésteres de ácido fosfórico, ésteres de ácido sebácico o poliésteres polímeros de bajo peso molecular. No obstante, la producción de estos plastificantes es muy costosa y necesita mucha energía. Por otro lado, se emplean para ello materias primas, tal como, por ejemplo, petróleo, que, por criterios ecológicos, sobre todo con respecto a las emisiones de contaminantes y la escasez de materia prima existentes, ya no serán aceptables en el futuro. Como alternativas existen tendencias a emplear aceites vegetales como plastificantes en mezclas de caucho. No obstante, estos últimos no están disponibles en las cantidades deseadas para la industria del caucho.

30 Respecto del empleo de los plastificantes citados, se pueden mencionar los documentos siguientes a título de ejemplos de una multitud adicional de ellos:

35 En el documento EP 0 708 137 A1 se describen vulcanizados que, para evitar la aparición de marcaciones negras producidas por abrasión y de decoloraciones en la mezcla de caucho de partida, no contienen aceites de proceso aromáticos, pero presentan al menos un plastificante (por ejemplo, ftalato de dioctilo), un polímero líquido y/o asfaltenos y como material de carga llevan ácido silícico y negro de carbono en la proporción en volumen de 1:1 a 20:1.

40 Se conoce por el documento US 2002/0010275 A1 el recurso de añadir a una mezcla de caucho de banda de rodadura 1 a 20 phr de un plastificante de poliéster de bajo peso molecular seleccionado entre sebacato de poliéster, caprato-caprilato de trietilenglicol, diheptanoato de trietilenglicol, dipelargonato de trietilenglicol y di-2-etilhexoato de trietilenglicol, con lo que se debe hacer más blanda la banda de rodadura y se debe mejorar el comportamiento de tracción de neumáticos de altas prestaciones.

45 En el documento US 2002/0042462 A1 se revelan mezclas de caucho para neumáticos que, para mejorar la procesabilidad sin desventajas en otras propiedades, contienen materiales de carga reforzantes y un éster. El éster se elige en este caso entre un éster de un ácido carboxílico polivalente alifático con un derivado de polioxialquileno y un éster de un ácido carboxílico polivalente aromático con un derivado de polioxialquileno.

50 El documento US 4,737,535 describe neumáticos que deben presentar propiedades de adherencia mejoradas, estabilidad de marcha mejorada y propiedades mejoradas a baja temperatura. Los neumáticos presentan bandas de

rodadura de una mezcla de caucho que contiene 15 a 50 phr de SBR, al menos un plastificante seleccionado entre un éster de ácido sebácico, un éster de ácido adípico y un éster de ácido graso, y negro de carbono.

5 Se conoce por los documentos DE 101 08 981 A1 y DE 602 18 446 T2 el empleo de proteínas de semillas oleaginosas o de aceite de girasol como plastificante en mezclas de caucho destinadas especialmente a neumáticos de vehículo. Los aceites vegetales allí descritos pueden utilizarse como plastificante único, pero se emplean casi siempre en combinación con otro plastificante obtenido del petróleo.

Asimismo, se conoce por el documento WO 2010/012531 A1 una mezcla de caucho, especialmente para neumáticos de vehículo, que contiene un plastificante, estando el plastificante exento de aromáticos policíclicos y habiéndose obtenido mediante, por ejemplo, un proceso de conversión de biomasa en líquido.

10 No obstante, los plastificantes obtenidos de la fracción de aceite pesado después de una licuación directa de biomazas tienen la desventaja de una alta concentración de oxígeno. Un contenido demasiado alto de oxígeno del plastificante ocasiona, en su uso en mezclas de caucho, unas propiedades físicas relativamente malas, como, por ejemplo, una menor rigidez y una mayor resistencia a la rodadura.

15 Por tanto, la invención se basa en el problema de proporcionar una mezcla de caucho que contenga al menos un caucho polar o no polar y al menos un material de carga claro y/u oscuro, especialmente para neumáticos de vehículo, cintas, correas y mangueras, y que contenga al menos un plastificante alternativo y ecológico que se haya preparado por un procedimiento más eficiente y, por tanto, ecológicamente más valioso en comparación con el estado de la técnica y cuya calidad para la aplicación en mezclas de caucho esté mejorada en comparación con
20 plastificantes ecológicos del estado de la técnica. La elevada calidad deberá reflejarse en las propiedades físicas de la mezcla de caucho, tales como la rigidez y el comportamiento de resistencia a la rodadura. Al mismo tiempo, el plastificante alternativo y ecológico deberá ser un sustitutivo de plastificantes usuales conocidos en el estado de la técnica, especialmente plastificantes de aceite mineral, no debiendo empeorarse o mejorarse significativamente el nivel de las propiedades físicas de la mezcla de caucho por el cambio del plastificante. Se debe aumentar así la durabilidad y la compatibilidad ambiental de mezclas de caucho y se debe garantizar una independencia frente al
25 petróleo como fuente de materia prima y fuente de energía.

Este problema se resuelve por el hecho de que la mezcla de caucho, que contiene al menos un caucho polar o no polar y al menos un material de carga claro y/u oscuro, contiene al menos los constituyentes siguientes:

30 - al menos un plastificante, presentando el plastificante, según un análisis elemental, un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y procediendo de un aceite de fuentes no fósiles, habiéndose obtenido dicho plastificante por transformación térmica de aceite vegetal.

Sorprendentemente, se ha encontrado que al menos un plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y que proviene de un aceite de fuentes no fósiles, puede utilizarse en una mezcla de caucho que contiene al menos un caucho polar o no polar y al menos un material de carga claro y/u oscuro, en lugar de
35 plastificantes conocidos en el estado de la técnica, especialmente plastificantes de aceite mineral, sin que tengan que aceptarse mermas en el nivel de las propiedades físicas de la mezcla de caucho.

Además, cuando se utiliza el plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso, frente a aceites vegetales convencionales con un contenido de oxígeno más alto, tal como el aceite de colza con 10 a 15% en peso de oxígeno, se ponen de manifiesto propiedades físicas mejoradas, especialmente una rigidez más alta y un comportamiento mejorado de resistencia a la rodadura.

40 Al mismo tiempo, el plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso no se basa en petróleo, de modo que existe aquí una independencia frente a esta fuente de materia prima y de energía. Por tanto, se garantiza una durabilidad y compatibilidad ambiental mejoradas de las mezclas de caucho.

45 Aun cuando la mezcla de caucho, aparte de contener las materias de carga y cauchos citados, contiene otros aditivos usuales en la industria del caucho, tal como se explica más adelante, se puede utilizar el plastificante como sustitutivo completo de plastificantes de aceite mineral o aceites vegetales convencionales, tal como aceite de colza.

Es relevante aquí el que las propiedades físicas de la mezcla de caucho permanecen al menos al mismo nivel y/o incluso se mejoran. Esto se aplica no solo a las bandas de rodadura de vehículos, especialmente a la base en el caso de bandas de rodadura divididas, sino también a otros componentes interiores del neumático. Las mezclas de caucho para los otros componentes interiores del neumático se agrupan en lo que sigue y, como es habitual en la
50 tecnología de los neumáticos, se denominan también body compounds o mezclas de cuerpo.

La mezcla de caucho según la invención tiene una aplicación adicional en el desarrollo de mezclas para correas, cintas y mangueras. Estos artículos técnicos de goma se emplean por todas partes en la vida cotidiana, por ejemplo en sensores, en la industria del automóvil, en la industria de las materias primas, en la industria alimentaria y en la técnica médica. Por tanto, se adjudica también una importancia central a la compatibilidad ambiental mejorada junto

con propiedades de mezcla constantes.

La mezcla de caucho contiene al menos un caucho polar o no polar. El caucho polar o no polar se selecciona aquí dentro del grupo que consta de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o cauchos líquidos y/o caucho halobutílico y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho diénico de etileno-propileno y/o caucho nitrílico y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho fluorado y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclohidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrinitrilo-butadieno hidrogenado y/o copolímero de isopreno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado.

- 5
- 10 Particularmente caucho nitrílico, caucho de acrinitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho butílico, caucho halobutílico o caucho diénico de etileno-propileno se utilizan en la fabricación de artículos técnicos de goma, tales como cintas, correas y mangueras.

- 15 No obstante, se prefiere que la mezcla de caucho contenga poliisopreno natural y/o sintético, concretamente en cantidades de 0 a 50 phr, preferiblemente 0 a 40 phr, de manera especialmente preferida en cantidades de 0 a 30 phr pero al menos 0,1 phr, especialmente 0,1 a 30 phr.

El dato phr (partes por cien partes de caucho en peso) empleado en este documento es el dato cuantitativo usual en la industria del caucho para formulaciones de mezclas. La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

- 20 En una forma de realización especial el caucho polar o no polar consiste en un caucho de butadieno que puede estar hidrogenado. El caucho de butadieno se emplea preferiblemente en cantidades de 2 a 60 phr, preferiblemente en cantidades de 2 a 50 phr, de manera especialmente preferida en cantidades de 5 a 50 phr, de manera muy especialmente preferida en cantidades de 10 a 50 phr y de manera de nuevo especialmente preferida en cantidades de 10 a 46 phr.

- 25 El caucho polar o no polar puede ser un caucho de estireno-butadieno que preferiblemente se ha polimerizado en solución o en emulsión. El caucho de estireno-butadieno puede estar hidrogenado y se ha polimerizado en solución en una forma de realización especialmente ventajosa. Además, el caucho de estireno-butadieno puede estar modificado por grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o grupos aminosiloxano y/o carboxi y/o grupos ftalocianina. Sin embargo, entran en consideración también otras modificaciones conocidas para el experto, denominadas también funcionalizaciones. El caucho de estireno-butadieno se emplea en la mezcla de caucho según la invención en cantidades de 2 a 98 phr, preferiblemente 2 a 90 phr, de manera especialmente preferida 2 a 80 phr y de nuevo de manera especialmente preferida en cantidades de 5 a 80 phr.

- 35 Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, la mezcla de caucho de la invención contiene al menos dos tipos de caucho. En este caso, el caucho se elige dentro del grupo que consta de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión. Esta mezcla de caucho con al menos dos de estos cauchos y el plastificante antes citado, que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso, es especialmente adecuada para la fabricación de neumáticos de vehículo ecológicos y de poca resistencia a la rodadura, especialmente para la fabricación de sus bandas de rodadura.

- 40 Según otro perfeccionamiento ventajoso de la invención, la mezcla de caucho de la invención contiene al menos tres tipos de caucho. En este caso, el caucho se elige dentro del grupo que consta de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión. Esta mezcla de caucho con al menos tres de estos cauchos y el plastificante antes citado, que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso, es especialmente adecuada para la fabricación de neumáticos de vehículo ecológicos y de poca resistencia a la rodadura, especialmente para la fabricación de sus bandas de rodadura.

La mezcla de caucho según la invención contiene también al menos un material de carga claro y/u oscuro. Por tanto, la cantidad total de material de carga puede consistir solamente en material de carga claro u oscuro o en una combinación de materiales de carga claros y oscuros. Se prefiere que el material de carga claro sea ácido silícico, preferiblemente ácido silícico de precipitación.

- 50 La mezcla de caucho según la invención contiene 0 a 300 phr, preferiblemente 1 a 250 phr, de manera especialmente preferida 1 a 200 phr, de nuevo de manera especialmente preferida 1 a 150 phr y de nuevo de manera muy especialmente preferida 1 a 100 phr de ácido silícico. De esta cantidad total de ácido silícico 0 a 100% puede fijarse a la matriz de polímero por medio de un agente de acoplamiento, preferiblemente un silano, y/o 0 a 100% no puede fijarse a la matriz de polímero. Esto significa que, partiendo de la mezcla total de ácido silícico, ésta se fija de manera completa o solo parcial a la matriz de polímero por medio del agente de acoplamiento o bien no se

- 55

produce fijación de ninguna clase del ácido silícico a la matriz de polímero.

Los ácidos silícicos utilizados en la industria de los neumáticos son en general ácidos silícicos precipitados que se caracterizan especialmente según su superficie. Para la caracterización se indica aquí en m²/g la superficie de nitrógeno (BET) según DIN 66131 y DIN 66132 como medida de la superficie interior y exterior del material de carga y se indica también en m²/g la superficie CTAB según ASTM D 3765 como medida de la superficie exterior, que se considera frecuentemente como la superficie activa del caucho. Los ácidos silícicos pueden consistir en los ácidos silícicos conocidos para el experto y que son adecuados como material de carga para mezclas de caucho de neumáticos. No obstante, se prefiere especialmente que se emplee un ácido silícico precipitado finamente distribuido que presente una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferiblemente de 35 a 260 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 a 260 m²/g y de manera muy especialmente preferida de 130 a 235 m²/g, y una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferiblemente de 30 a 250 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 a 250 m²/g y de manera muy especialmente preferida de 125 a 230 m²/g. Tales ácidos silícicos conducen, por ejemplo en mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, a unas propiedades físicas especialmente buenas de los vulcanizados. Además, se pueden obtener en este caso ventajas en el procesamiento de la mezcla mediante una reducción del tiempo de mezclado, junto con propiedades permanentes del producto que conducen a una productividad mejorada. Como ácidos silícicos pueden utilizarse, por ejemplo, tanto los del tipo Ultrasil[®] VN3 (nombre comercial) de la firma Evonik como ácidos silícicos altamente dispersables, los llamados ácidos silícicos HD (por ejemplo, Zeosil[®] 1165 MP de la firma Rhodia).

En caso de que se emplee un agente de acoplamiento, en forma de silano o un compuesto orgánico de silicio, la cantidad del agente de acoplamiento es entonces de 0 a 20 phr, preferiblemente 0,1 a 15 phr y de manera especialmente preferida 0,5 a 10 phr. Preferiblemente, se emplea un agente de acoplamiento en forma de silano o de un compuesto orgánico de silicio. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico o con otros grupos polares durante el mezclado del caucho o de la mezcla de caucho (in situ) o bien ya antes de la adición del material de carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). Como agentes de acoplamiento de silano pueden emplearse aquí todos los agentes de acoplamiento de silano conducidos por el experto para su empleo en mezclas de caucho. Tales agentes de acoplamiento conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales que poseen en el átomo de silicio al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo de partida y que presentan como otra funcionalidad un grupo que puede producir, eventualmente después de su desdoblamiento, una reacción química con los enlaces dobles del polímero. El grupo últimamente citado puede consistir, por ejemplo, en los grupos químicos siguientes: -SCN, -SH, -NH₂ o -Sx- (con x = 2 a 8).

Así, como agentes de acoplamiento de silano pueden emplearse, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxidosilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre, tal como, por ejemplo, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD) o bien mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con contenidos diferentes de los distintos sulfuros. El TESPT puede añadirse también, por ejemplo, como una mezcla con negro de carbono industrial (nombre comercial X50S[®] de la firma Evonik). Preferiblemente, se utiliza una mezcla de silano que contiene hasta 40 a 100% en peso de disulfuros, de manera especialmente preferida 55 a 85% en peso de disulfuros y de manera muy especialmente preferida 60 a 80% en peso de disulfuros.

Como agente de acoplamiento de silano se pueden utilizar también mercaptosilanos bloqueados como los que son conocidos, por ejemplo, por el documento WO 99/09036. Se pueden utilizar también 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. Se pueden emplear, por ejemplo, silanos que se comercializan bajo el nombre NXT en diferentes variantes por la firma Momentive, USA, o los que se comercializan bajo el nombre VP Si 363[®] por la firma Evonik Industries. La cantidad del agente de acoplamiento es preferiblemente de 0,1 a 20 phr y de manera especialmente preferida de 1 a 15 phr.

El material de carga oscuro consiste preferiblemente en negro de carbono, concretamente de preferencia en cantidades de 0 a 100 phr, de manera especialmente preferida en cantidades de 0 a 80 phr, pero al menos 0,1 phr y especialmente al menos 0,5 phr de al menos un negro de carbono. Si la mezcla de caucho según la invención contiene negro de carbono, se utiliza preferiblemente un negro de carbono que presenta un índice de adsorción de yodo según ASTM D 1510 de 30 g/kg a 250 g/kg, preferiblemente 30 a 180 g/kg, de manera especialmente preferida 40 a 180 g/kg y de manera muy especialmente preferida 40 a 130 g/kg, y un índice DBP según ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferiblemente 100 a 200 ml/100 g y de manera especialmente preferida 115 a 200 ml/100 g.

El empleo de este tipo de negro de carbono en la mezcla de caucho, especialmente para neumáticos de vehículo, garantiza un compromiso lo mejor posible de resistencia a la abrasión y acumulación de calor, que a su vez influye sobre la resistencia a la rodadura ecológicamente relevante. Se prefiere a este respecto que se emplee únicamente un tipo de negro de carbono en la respectiva mezcla de caucho, pero se pueden incorporar también tipos de negro

de carbono diferentes a la mezcla de caucho.

5 Es esencial para la invención que la mezcla de caucho contenga al menos un plastificante que presente un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y que proceda de un aceite de fuentes no fósiles. Hasta ahora, se producen aceites plastificantes en general a base de petróleo cuyas reservas son limitadas, ya que se trata de un combustible fósil finito. Para adquirir una independencia frente al petróleo como fuente de materia prima y de energía y lograr al mismo tiempo una contabilidad ambiental mejorada, el plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y que procede de un aceite de fuentes no fósiles se obtiene por transformación térmica del aceite de fuentes no fósiles.

10 Por "aceite de fuentes no fósiles" se entiende en el marco de la presente solicitud que el aceite no procede – como el petróleo que es un portador de energía fósil – de fuentes que se retrotraen ampliamente en el tiempo geológico. Por tanto, el plastificante que está presente en la mezcla de caucho según la invención debe deslindarse inequívocamente del petróleo.

15 Al mismo tiempo, el plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso debe deslindarse de aceites conocidos de fuentes no fósiles. Éstos no se basan tampoco ciertamente en petróleo, pero presentan un contenido de oxígeno relativamente alto.

Mediante la transformación térmica del aceite de fuentes no fósiles se reduce el contenido de oxígeno, de modo que el plastificante contenido en la mezcla de caucho según la invención presenta un contenido de oxígeno más bajo que el del aceite de fuentes no fósiles a partir del cual se le fabrica por medio de la transformación térmica.

20 La medición del contenido de oxígeno se efectúa por medio de un análisis elemental. Mediante la medición del poder calorífico se mejora la determinación del contenido de oxígeno.

Según la invención, el plastificante contenido en la mezcla de caucho según la invención y que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y procede de un aceite de fuentes no fósiles, se ha obtenido por transformación térmica de aceite vegetal.

25 Se prefiere especialmente que el plastificante contenido en la mezcla de caucho según la invención y que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y procede de un aceite de fuentes no fósiles se haya obtenido por transformación térmica de aceite de colza.

Se prefiere, además, que el plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y procede de un aceite de fuentes no fósiles se presente después de concluida la transformación térmica como una fracción de aceite pesado en la fase de sumidero.

30 Sorprendentemente, se ha encontrado que estas fracciones de aceite pesado son adecuadas como plastificante para mezclas de caucho, especialmente como aceite plastificante para éstas, cuando se rebaja el contenido de oxígeno del aceite plastificante obtenido en comparación con el aceite de fuentes no fósiles. Por ejemplo, se prepara a partir de aceite de colza con un contenido de oxígeno de 10 a 13% en peso un plastificante con 4 a 6% en peso y preferiblemente 4 o 5% en peso de oxígeno.

35 Otra ventaja con el empleo de aceites vegetales como fuente para el plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso, es que éstos no presentan en absoluto aromáticos policíclicos o bien los presentan tan solo en un grado muy reducido. Los aromáticos policíclicos deben clasificarse como especialmente críticos para el medioambiente y se encuentran generalmente en muchas sustancias, aquí especialmente en plastificantes que se basan en petróleo como materia prima. Exento de aromáticos policíclicos, también denominados hidrocarburos aromáticos policíclicos, significa que el contenido de benzo(a)pireno en el plastificante es inferior a 1 mg/kg y que la suma – según la Directiva 76/769/EEC de la Comunidad Europea – de benz(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(j)fluoranteno, benzo(k)fluoranteno, benzo(e)pireno, benzo(a)pireno y dibenz(a,h)antraceno es inferior a 10 mg/kg.

40 El plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0,1 a 7% en peso se emplea en cantidades de 0,1 a 150 phr, preferiblemente en cantidades de 0,1 a 120 phr, de manera especialmente preferida en cantidades de 0,1 a 100 phr, de nuevo de manera especialmente preferida en cantidades de 0,1 a 80 phr y de nuevo de manera muy especialmente preferida en cantidades de 0,1 a 60 phr.

50 En la mezcla de caucho pueden estar presentes todavía 0 a 5 phr de al menos otro plastificante adicional. Este otro plastificante se selecciona dentro del grupo que consta de aceites minerales y/o plastificantes sintéticos y/o ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos y/o resinas y/o facticios y/o glicéridos y/o terpenos. Cuando se emplea aceite mineral, éste se selecciona preferiblemente dentro del grupo que consta de DAE (Destillated Aromatic Extracts – extractos aromáticos destilados) y/o RAE (Residual Aromatic Extract – extracto aromático residual) y/o TDAE (Treated Destillated Aromatic Extracts = extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (Mild Extracted Solvents

= disolvente extraídos suaves) y/o a aceites nafténicos.

Sin embargo, aparte de al menos un plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso, no está presente preferiblemente ningún otro plastificante en la mezcla de caucho según la invención, es decir que la mezcla de caucho está exenta de otro plastificante y, por tanto, contiene 0 phr de los plastificantes citados.

5 Asimismo, la mezcla de caucho puede contener otros aditivos usuales en la industria del caucho en las partes en peso usuales. Entre estos aditivos se cuentan

a) agentes de protección contra el envejecimiento, como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquilolina (TMQ),

10 b) activadores, como, por ejemplo, óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico),

c) ceras,

d) resinas, especialmente resinas adhesivas, y

e) agentes auxiliares de masticación, como, por ejemplo, 2,2'-dibenzamidodifenildisulfuro (DBD).

15 Particularmente con el empleo de la mezcla de caucho según la invención para los componentes interiores de un neumático o de un artículo técnico de goma que tienen contacto directo con portadores de resistencia existentes, se añade generalmente todavía a la mezcla de caucho un sistema adhesivo adecuado, a menudo en forma de resinas adhesivas.

La proporción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos es de 3 a 150 phr, preferiblemente 3 a 100 phr y de manera especialmente preferida 5 a 80 phr.

20 En la proporción cuantitativa total de los otros aditivos se encuentran todavía 0,1 a 10 phr, preferiblemente 0,2 a 8 phr y de manera especialmente preferida 0,2 a 4 phr de óxido de cinc (ZnO). En este caso, se puede tratar de todos los tipos de óxido de cinc conocidos para el experto, como, por ejemplo, granulado o polvo de ZnO. El óxido de cinc convencionalmente empleado presenta en general una superficie BET de menos de 10 m²/g. Sin embargo, se puede emplear también el llamado nano-óxido de cinc con una superficie BET de 10 a 60 m²/g. Estos otros aditivos
25 contienen, además, el sistema de reticulación (reticuladores, dispensadores de azufre y/o azufre elemental, aceleradores y retardadores). La proporción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos es de 3 a 150 phr, preferiblemente 3 a 100 phr y de manera especialmente preferida 5 a 80 phr.

La vulcanización se realiza en presencia de azufre o dispensadores de azufre con ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo algunos aceleradores de vulcanización actuar al mismo tiempo como dispensadores de
30 azufre. El azufre o los dispensadores de azufre y uno o varios aceleradores pueden añadirse a la mezcla de caucho, en el último de paso de mezclado, en las cantidades citadas. En este caso, se ha elegido el acelerador dentro del grupo que consta de aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiosulfato y/o aceleradores de tiourea
35 y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina. Se prefiere el empleo de un acelerador de sulfenamida que se selecciona dentro del grupo constituido por N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenmorfolidina (MBS) y/o N-terc.butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS). En una forma de realización preferida la mezcla de caucho contiene al menos TBBS como acelerador. Se logran así propiedades de rotura especialmente buenas de la mezcla de caucho.

40 La preparación de la mezcla de caucho según la invención se efectúa según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que se prepara primero en una o varias etapas de mezclado una mezcla base con todos los constituyentes, excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). Mediante la adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se produce la mezcla terminada. La mezcla terminada se procesa adicionalmente, por ejemplo por medio de un proceso de extrusión, y se la lleva a la forma correspondiente.

45 La invención se basa también en el problema de proporcionar un neumático de vehículo que contenga al menos en un componente al menos un plastificante alternativo y ecológico que se haya preparado por un procedimiento más eficiente y así ecológicamente más valioso en comparación con el estado de la técnica y cuya calidad para el empleo en mezclas de caucho esté mejorada en comparación con plastificantes ecológicos del estado de la técnica. La elevada calidad debe reflejarse en las propiedades físicas del neumático de vehículo, tales como la rigidez y el
50 comportamiento de resistencia a la rodadura del mismo.

Este problema se resuelve por el hecho de que el neumático de vehículo contiene en al menos un componente al menos una mezcla de caucho según la invención como la descrita anteriormente, estando incluidas todas las formas de realización anteriormente citadas de la mezcla de caucho. Preferiblemente, se trata de un neumático de vehículo.

El componente es preferiblemente la cabeza y/o la base de una banda de rodadura y/o un costado lateral y/o un componente interior.

5 La invención se basa también en el problema de emplear la mezcla de caucho anteriormente descrita para la fabricación de neumáticos de vehículo, especialmente para la fabricación de la banda de rodadura de un neumático y/o una mezcla de cuerpo de un neumático de vehículo y para la fabricación de correas, cintas y mangueras.

10 Para el empleo en neumáticos de vehículo se lleva la mezcla preferiblemente a la forma de una banda de rodadura y se la aplica del modo conocido durante la fabricación de la pieza bruta de neumático de vehículo. Sin embargo, la banda de rodadura puede enrollarse también en forma de una estrecha tira de mezcla de caucho sobre una pieza bruta de neumático. Cuando la banda de rodadura, como se ha descrito al principio, está dividida en dos partes, la mezcla de caucho se emplea entonces preferiblemente como mezcla para la base.

15 La preparación de la mezcla de caucho según la invención para su uso como mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículo se efectúa como ya se ha descrito para la banda de rodadura. La diferencia reside en la conformación después del proceso de extrusión. Las formas así obtenidas de la mezcla de caucho según la invención para una o varias mezclas de cuerpo diferentes sirven entonces para la construcción de una pieza bruta de neumático. Para el empleo de la mezcla de caucho según la invención en correas y cintas, especialmente en cintas transportadoras, se lleva la mezcla extruida a la forma correspondiente y se la provee después frecuentemente con portadores de resistencia, por ejemplo fibras sintéticas o cordoncillos de acero. Se obtiene así generalmente una construcción multicapa constituida por una y/o varias capas de mezcla de caucho, una y/o varias capas de portadores de resistencia iguales y/o diferentes y una y/o varias capas adicionales de la misma mezcla de caucho y/o de otra mezcla de caucho.

20

Para el empleo de la mezcla de caucho según la invención en mangueras no se prefiere frecuentemente una llamada reticulación con azufre, sino que se prefiere una reticulación peroxídica.

25 La fabricación de las mangueras se efectúa análogamente al procedimiento descrito en el Manual de la Tecnología del Caucho, Dr. Gupta Verlag, 2001, Capítulo 13.4. Debido a las propiedades ecológicas y a la pequeña cancerogenicidad originada por la ausencia de aromáticos policíclicos existente según la Directiva 76/769/EEC la mezcla de caucho según la invención se emplea especialmente en mangueras para alimentos, aquí sobre todo en mangueras para agua potable, en mangueras para medicina y en mangueras para farmacia.

30 La invención se explicará ahora con más detalle ayudándose de ejemplos comparativos y ejemplos de realización que están recogidos en la tabla 1. Las mezclas identificadas con "E" son mezclas según la invención, mientras que las mezclas identificadas con "V" consisten en mezclas comparativas.

En todos los ejemplos de mezclas contenidos en la tabla los datos cuantitativos indicados son partes en peso, que están referidas a 100 partes en peso de caucho total (phr).

35 La preparación de la mezcla se ha efectuado en dos etapas, en las condiciones usuales, en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se fabricaron probetas por vulcanización y se determinaron con estas probetas las propiedades del material típicas para la industria del caucho. Para los ensayos anteriormente descritos en probetas se aplicaron los procedimientos de ensayo siguientes:

- Dureza Shore A a temperatura ambiente según DIN 53 505
- Elasticidad de rebotamiento a temperatura ambiente y a 70°C según DIN 53 512
- Valores de tensión a 100 y 300% de dilatación a temperatura ambiente según DIN 53 504
- 40 • Resistencia a la tracción a temperatura ambiente según DIN 53 504
- Tiempos de reacción de 10% de reacción (t_{10} , tiempo de vulcanización inicial) y 90% de reacción (t_{90} , tiempo de vulcanización final) por medio de un vulcámetro sin rotor (MDR = Moving Disc Rheometer = reómetro de disco móvil) según DIN 53 529

Tabla 1

Constituyentes	Unidad	V1	V2	E1	V3	E2
Poliisopreno ^a	phr	10	10	10	20	20
BR ^b	phr	18	18	18	44	44
SSBR ^c	phr	72	72	72	36	36
Ácido silícico ^d	phr	95	95	95	95	95
Aceite mineral TDAE ^e	phr	35	-	-	45	-
Aceite de colza ^f	phr	-	35	-	-	-
Plastificante ^g	phr	-	-	35	-	45
ZnO	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Silano ^h	phr	6,84	6,84	6,84	6,84	6,84
DPG, TBBS, azufre	phr	6	6	6	5,6	5,6
Propiedades						
Dureza a RT	Shore A	75	70	75	67	66
Rebotamiento a RT	%	25,4	31,4	26,8	29	28
Rebotamiento a 70°C	%	45,8	42,9	45,4	44	41
Dif. de rebot. (70°C-RT)		20,4	11,5	19,6	15	13
Valor de tensión 100%	MPa	3,5	2	3	1,2	1,2
Valor de tensión 300%	MPa	11	7	10	6,2	5,3
Resistencia a la tracción a RT	MPa	13	12	13	14	14
t ₁₀	min	3,3	3,7	1,9	2,1	0,8
t ₉₀	min	15,6	15,2	11,3	12	6

Sustancias empleadas en la tabla 1:

^a TSR

5 ^b Polibutadieno cis alto, proporción cis \geq 95% en peso

^c SSBR caucho de estireno-butadieno, NIPOL NS 116 R, firma Zeon Corporation

^d VN3, firma Evonik

^e TDAE: BP, Vivatex 500, firma Klaus Dahleke KG

^f Aceite de colza: Aceite de semilla de colza, firma Saipol

10 ^g Plastificante con una proporción de oxígeno de 4% en peso que se ha obtenido por transformación térmica de aceite de colza (proporción de oxígeno 11% en peso)

^h Silano: SG SI996, Nanjing Shuguang Silane Co., Ltd

15 Se desprende de la tabla 1 que, gracias al empleo de plastificantes que presenta un contenido de oxígeno de 0,1 a 7% en peso, las propiedades de las mezclas de caucho E1 y E2 según la invención permanecen aproximadamente al mismo nivel que el de las mezclas comparativas V1 y V3 con el plastificante y aceite mineral TDAE.

20 Las durezas de las mezclas permanecen casi constantes y el comportamiento de frenado en húmedo, representado por el rebotamiento a temperatura ambiente, y el comportamiento ecológicamente relevante de resistencia a la rodadura, representado por el rebotamiento a 70°C, han permanecido también iguales, en el marco de la precisión de medida, en las mezclas de caucho E1 y E2 según la invención en comparación con las mezclas comparativas V1 a V3. En particular, la mezcla de caucho E1 según la invención muestra, frente a la mezcla comparativa V2 con aceite de colza del estado de la técnica, unas propiedades netamente mejoradas respecto del conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo. Lo mismo se puede manifestar también para las propiedades de rotura representadas por los valores de tensión y la resistencia a la tracción.

25 Las mezclas de caucho E1 y E2 presentan especialmente un menor tiempo de reacción a 90% (t₉₀) que las mezclas comparativas, lo que hace posible un calentamiento económicamente más favorable de componentes a base de las mezclas E1 y E2.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de caucho que contiene
 - al menos un caucho polar o no polar y
 - al menos un material de carga claro y/u oscuro,
- 5 **caracterizada** por que contiene al menos los constituyentes siguientes:
 - al menos un plastificante, presentando el plastificante según un análisis elemental un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y procediendo de un aceite de fuentes no fósiles, habiéndose obtenido dicho plastificante por transformación térmica de aceite vegetal.
- 10 2. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, **caracterizada** por que el caucho polar o no polar se ha elegido dentro del grupo que consta de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o cauchos líquidos y/o caucho halobutílico y/o polinorborno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho diénico de etileno-propileno y/o caucho nitrílico y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho fluorado y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o
- 15 caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado y/o copolímero de isopreno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado.
3. Mezcla de caucho según la reivindicación 1 o 2, **caracterizada** por que el material de carga claro es ácido silícico.
4. Mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizada** por que el material de carga oscuro consiste en negro de carbono.
- 20 5. Mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por que el plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y procede de un aceite de fuentes no fósiles se ha obtenido por transformación térmica de aceite de colza.
6. Mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** por que el plastificante que presenta un contenido de oxígeno de 0 a 7% en peso y procede de un aceite de fuentes no fósiles se presenta
- 25 después de concluida la transformación térmica como una fracción de aceite pesado en la fase de sumidero.
7. Neumático de vehículo, **caracterizado** por que contiene al menos un componente de al menos una mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Uso de una mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de un neumático de vehículo.