

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 547**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/00** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.12.2014 E 14198474 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **02.11.2016 EP 2905306**

54 Título: **Procedimiento para la fabricación de una mezcla de caucho, mezcla de caucho y neumático**

30 Prioridad:

**10.02.2014 DE 102014202320**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.05.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**JEROMIN, DIETER y  
RENNMANN, TIM**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 612 547 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**

Procedimiento para la fabricación de una mezcla de caucho, mezcla de caucho y neumático

5 La invención se refiere a un procedimiento para la fabricación de una mezcla de caucho que comprende grafeno y/o grafito, a una mezcla de caucho así como a un neumático que comprende la mezcla de caucho, especialmente en la capa interior.

10 En el estado de la técnica se sabe que el grafito o grafito expandible en mezclas de caucho, especialmente para la capa interior (denominada también "Innerliner" o alma interior) de los neumáticos, ofrece ventajas en lo que se refiere a la hermeticidad al aire de estas mezclas. Los documentos EP 2162298 B1 y US 8304482 B2, por ejemplo, revelan mezclas de caucho para la capa interior de neumáticos a base de un caucho butílico, que además contienen grafito.

En el documento US 7923491 B2 se describe el empleo de una mezcla de elastómero/grafeno para la fabricación de una mezcla de caucho para la capa interior de neumáticos.

15 Sin embargo, a causa de la menor densidad y del muy elevado volumen necesario por este motivo, la adición de grafeno a la mezcla resulta problemática con los dispositivos para la fabricación de mezclas de caucho, especialmente para neumáticos, conocidos en el estado de la técnica.

En el documento EP 21962298 B1 se cita el grafito de expansión como componente de la mezcla de caucho. Dado que el grafito presenta grafeno o estructuras similares al grafito, la reducida densidad vuela a ser un problema.

20 Se podría pensar en el empleo de grafeno pelletizado o de grafito de expansión. Uno de los inconvenientes de pellets consiste especialmente en la dispersabilidad relativamente mala del grafeno/grafito contenido en los mismos, dado que primero los pellets se tienen que romper. Una dispersabilidad y homogeneidad muy buenas son de importancia decisiva para la hermeticidad al aire.

25 En el documento WO 2010/016976 A1 se describe el empleo de grafito de expansión (expandable graphite) en mezclas de caucho para capas interiores de neumáticos a base de caucho butílico. Los grafitos expandidos revelados en el documento WO 2010/016976 A1 presentan una temperatura de expansión en comparación elevada, describiéndose, por ejemplo, la expansión previa del grafito de expansión a 700 °C.

30 Para la fabricación de capas intermedias herméticas al aire de neumáticos a escala industrial, un procedimiento con un paso adicional a temperaturas de expansión tan elevadas resulta muy costoso y requiere mucho tiempo. El grafito de expansión preexpandido presenta además el inconveniente de la baja densidad. Los pellets correspondientes tendrían la desventaja de la dispersabilidad.

En base al estado de la técnica, la invención tiene por objeto proporcionar un procedimiento para la fabricación de una mezcla de caucho que comprende grafeno y/o grafito que, en lo que se refiere a manejabilidad de los materiales a emplear, resulte en comparación sencillo y económico. Al mismo tiempo hay que garantizar una excelente dispersión de grafito/grafeno, a fin de garantizar la hermeticidad necesaria.

35 Esta tarea se resuelve según la invención por que el procedimiento comprende al menos los siguientes pasos de procedimiento:

- a) Introducción de al menos un caucho EPDM en un dispositivo de mezcla y
- b) adición de al menos un grafito expandible y
- c) mezcla de al menos un caucho EPDM con al menos un grafito expandible y
- 40 d) calentamiento a más de 150 °C y
- e) enfriamiento de la mezcla de caucho EPDM / grafito de expansión a menos de 90 °C y
- f) mezcla de la mezcla de caucho EPDM / grafito de expansión con otros aditivos.

45 Mediante el procedimiento según la invención es posible, producir grafeno y/o grafito (estructuras similares al grafeno como se describe más adelante) en una mezcla de caucho, sin necesidad de emplear grafeno como material de partida, y conseguir además una distribución muy homogénea del grafito/grafeno en la mezcla. El grafito expandible se maneja bien y, en comparación, se puede añadir bien a la mezcla. En el paso de procedimiento c) se predistribuye en el caucho EPDM, de modo que en la mezcla de caucho fabricada por medio del procedimiento se distribuye de forma homogénea.

50 El procedimiento según la invención permite, por lo tanto, la fabricación de una mezcla de caucho hermética al aire para la capa interior de neumáticos, aprovechándose óptimamente las propiedades herméticas del grafeno.

El orden cronológico de los pasos de procedimiento sólo se establece de manera condicionada, tal como se explica más abajo.

A continuación se describen los pasos del procedimiento según la invención:

En el paso de procedimiento a) del procedimiento según la invención se introduce al menos un caucho EPDM en un dispositivo de mezcla.

Se prefiere que, antes de la adición del caucho EPDM, el dispositivo de mezcla esté fundamentalmente libre de otros componentes de una mezcla de caucho. Fundamentalmente libre de otros componentes significa que, a pesar de no haber introducido otros componentes en el dispositivo de mezcla, sí puede haber en el dispositivo de caucho posibles impurezas, especialmente hollín, en pequeñas cantidades de 0 a 0,001 phr (phr: parts per hundred parts of rubber referido al caucho de la mezcla de caucho fabricada).

En el paso de procedimiento b) del procedimiento según la invención se añade al menos un grafito expandible. El paso de procedimiento b) se realiza preferiblemente después del paso de procedimiento a), por lo que el grafito de expansión se añade preferiblemente al caucho EPDM ya existente.

Por grafito de expansión se entiende en el marco de la presente invención grafito con una estructura estratificada en el que, entre las capas, se depositan, también se puede decir intercalan, átomos o moléculas, especialmente compuestos de azufre o nitrógeno. Con preferencia se intercalan al menos moléculas de ácido sulfúrico, es decir, moléculas de la fórmula aditiva  $H_2SO_4$  en el grafito de expansión.

De acuerdo con el diccionario Römpp Online Lexikon, versión 3.36, se define "como grafeno ... un conjunto hexagonal planar de átomos de carbono que en su estructura corresponde a una capa monomolecular de grafito (estructura de panel)."

Por lo tanto, en el grafito expandible se encuentran, entre las distintas capas de grafeno, los compuesto intercalados. En el caso ideal, el compuesto intercalado se encuentra entre cada monocapa del grafito. Sin embargo, en el caso real, es posible que algunas de las capas de grafito no presenten compuestos intercalados.

Como consecuencia del calentamiento, tal como se describe más abajo en relación con el procedimiento según la invención en el paso de procedimiento d), el grafito expandible se expande en todas las direcciones, con lo que se libera el compuesto intercalado, preferiblemente al menos un compuesto de nitrógeno o de azufre, con preferencia  $SO_2$  y/o  $H_2SO_4$  o derivados de los mismos, formándose además estructuras de grafeno como residuos sólidos. En el caso ideal, estas estructuras son las que se producen principalmente, siendo también posible que se produzcan residuos sólidos en los que todavía estén adheridas algunas capas de grafito (véase arriba), de modo que en la mezcla se puede encontrar grafito con estructuras similares al grafeno y/o grafeno. Los compuestos liberados se evaporan en su gran mayoría y se definen también como gas expansivo.

El grafito expandible empleado en el procedimiento según la invención puede ser cualquier grafito de expansión que el experto en la materia conoce. Con preferencia presenta una temperatura de expansión de 150 °C a 1000 °C. Por temperatura de expansión se entiende una temperatura inicial específica para la expansión.

Con especial preferencia el grafito de expansión presenta una temperatura de expansión de 150 °C a 250 °C. Las temperaturas de expansión de 150 °C a 250 °C son, en comparación, bajas, por lo que es posible una producción económicamente razonable de la mezcla de caucho y de los neumáticos fabricados con dicha mezcla a escala industrial.

Se puede emplear, por ejemplo, un grafito de expansión con una temperatura de expansión en comparación baja, por ejemplo el grafito de expansión ES 200 F5 L de la compañía AMG Mining, que presenta una temperatura inicial específica para la expansión (temperatura de expansión) de 150 a 180 °C. La expansión se produce naturalmente también a temperaturas más altas que la temperatura inicial específica. Esta última indica sólo una gama de temperaturas, que es la mínima necesaria para que comience la expansión.

Generalmente se considera que la expansión es tanto más rápida, cuanto mas alta es la temperatura.

Por medio de la curva TGA (TGA = Análisis termogravimétrico) de un grafito de expansión se puede determinar la temperatura óptima.

En el paso de procedimiento c) del procedimiento según la invención, el al menos un caucho EPDM añadido en el paso de procedimiento a) se mezcla con el al menos un grafito expandible añadido en el paso de procedimiento b). Por consiguiente, el paso de procedimiento c) se realiza cronológicamente después de los pasos de procedimiento a) y b).

En el caso del caucho EPDM de los pasos de procedimiento a) y c) se puede tratar de cualquier caucho EPDM que los profesionales conocen. Para la invención es esencial que se emplee al menos un caucho EPDM, siendo también posible que se utilicen dos o más cauchos EPDM en la mezcla.

El o los caucho(s) EPDM empleado(s) presenta(n) preferiblemente un alto peso molecular de al menos 200000 g/mol o más, referido a la cadena individual no acoplada del polímero. El límite del peso molecular está abierto hacia arriba, dado que el peso molecular debería ser lo más alto posible. Se ha podido comprobar que un caucho EPDM con un peso molecular de al menos 200000 g/mol puede mantener perfectamente la temperatura en el paso de procedimiento d), de modo que especialmente en la mezcla de caucho EPDM / grafito de expansión se puede producir una expansión homogénea del grafito de expansión.

El caucho EPDM se selecciona preferiblemente de entre el grupo formado por caucho de estírol-butadieno (SBR) y/o caucho de butadieno (BR) y/o caucho natural (NR, poliisopreno natural) y/o poliisopreno sintético (IR). En el caso del caucho de estírol-butadieno se puede tratar de un caucho de estírol-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR) o de un caucho de estírol-butadieno polimerizado en solución (SSBR). También es posible emplear una mezcla de dos o más de los cauchos indicados.

Por lo tanto, en los pasos de procedimiento a) y c) se renuncia preferiblemente, en especial a causa de las temperaturas en comparación elevadas para los cauchos que se emplean en el sector de los neumáticos en el paso de procedimiento d), a caucho (halo)-butílico que se utiliza tradicionalmente en las capas internas de los neumáticos. Es cierto que el caucho (halo)-butílico aumenta la hermeticidad al aire de una mezcla de caucho, pero no es estable frente a temperaturas elevadas, por lo que se desintegraría mucho en el paso de procedimiento d).

Con especial preferencia se emplea en el paso de procedimiento a) al menos un caucho de estírol – butadieno como caucho EPDM, mezclándolo en el paso de procedimiento c) con el grafito expandible. El caucho de estírol-butadieno tiene la ventaja de presentar una resistencia muy alta frente a temperaturas elevadas y a la oxidación, por lo que en caso de temperaturas en comparación elevadas de más de 150 °C en el paso de procedimiento d), frente a las temperaturas de mezcla normales de hasta 150 °C, no muestra ninguna descomposición o sólo una descomposición reducida de las cadenas de polímero.

La duración de la mezcla según el paso de procedimiento c) es preferiblemente de 1 a 8 minutos, muy preferiblemente de 2 a 6 minutos y con especial preferencia de 2 a 5 minutos y, en una variante de realización muy especialmente preferida, de 4 minutos. De esta manera se consigue en una producción a escala industrial y un tiempo rentable, una buena mezcla del caucho EPDM y del grafito expandible y, por consiguiente, una distribución homogénea del grafito expandible en el caucho EPDM, dañándose el sistema de polímeros del caucho EPDM, especialmente con vistas a la temperatura en el paso de procedimiento d), potencialmente lo menos posible en el aspecto térmico.

De acuerdo con el paso de procedimiento d), se calienta a temperaturas de más de 150 °C. Por consiguiente, al menos después del paso de procedimiento d), la temperatura de los materiales contenidos en ese momento en el dispositivo de mezcla supera los 150 °C.

Según una variante de realización preferida de la invención, los pasos de procedimiento a) a d) se realizan en el siguiente orden cronológico:

1. a) (paso de procedimiento a) como primero de estos cuatro pasos de procedimiento)
2. b) (paso de procedimiento b) después del paso de procedimiento a))
3. c) (paso de procedimiento c) después del paso de procedimiento b))
4. d) (paso de procedimiento d) después del paso de procedimiento c)).

Antes del paso de procedimiento a) se pueden realizar además otros pasos de procedimiento como, por ejemplo, un calentamiento del dispositivo de mezcla.

Después del paso de procedimiento d) se realizan los pasos de procedimiento e) y f) en el orden cronológico indicado.

En esta variante de realización de la invención, la mezcla de caucho EPDM/grafito expandido producida en c) se calienta, por lo tanto, a temperaturas de más de 150 °C.

Conforme a otra variante de realización preferida de la invención, los pasos de procedimiento a) a d) se realizan en el siguiente orden cronológico:

1. a) (paso de procedimiento a) como primero de estos cuatro pasos de procedimiento)
2. d) (paso de procedimiento d) después del paso de procedimiento a))
3. b) (paso de procedimiento b) después del paso de procedimiento d))
4. c) (paso de procedimiento c) después del paso de procedimiento b)).

Antes del paso de procedimiento a) se pueden realizar además otros pasos de procedimiento como, por ejemplo, un calentamiento del dispositivo de mezcla.

Después del paso de procedimiento d) se realizan los pasos de procedimiento e) y f) en el orden cronológico indicado.

En esta variante de realización de la invención, la al menos una mezcla de caucho EPDM/grafito expandido añadida en el paso a) se calienta, por lo tanto, a más de 150 °C, añadiéndose después en el paso b) al menos un grafito expandido.

Además es posible calentar tanto el caucho EPDM por sí solo como la mezcla de caucho EPDM/grafito expandido. Las variantes de realización indicadas comprenden esta posibilidad, puesto que sólo indican un mínimo de pasos de procedimiento y su orden cronológico.

Según el paso de procedimiento d) del procedimiento conforme a la invención se calienta a temperaturas superiores a los 150 °C.

5 Con el calentamiento se pretende proporcionar una temperatura suficientemente alta para que el grafito se pueda expandir. De este modo, el grafito expandible se convierte en grafito expandido o, como se ha descrito antes, en grafeno y/o grafito con estructuras similares al grafeno.

A la vista de las variantes de realización antes mencionadas cabe también la posibilidad de que el grafito expandido se añada al caucho EPDM calentado, o que se caliente una mezcla de caucho EPDM/grafito expandido.

Con preferencia, en el paso de procedimiento d) se calienta a más de 180 °C, especialmente a 180 °C a 240 °C, y con especial preferencia a 195 a 220 °C.

10 De este modo se proporciona una temperatura suficientemente alta a fin de que se expandan, en lo posible, todas las partículas de grafito expandido y se genere la mayor cantidad posible de grafeno, siendo al mismo tiempo viable una producción razonablemente económica a escala industrial. Según una variante de realización preferida de la invención, en el paso de procedimiento d) se calienta a 200 °C a 220 °C, con lo que se garantiza una expansión del grafito con un consumo de energía en comparación reducido. Con preferencia se emplea un grafito expandido con  
15 una temperatura inicial específica de la expansión de 150 a 200 °C, preferiblemente de 150 a 180 °C.

Por razones económicas, los pasos de procedimiento a) a d) se realizan con preferencia directamente de manera sucesiva en el mismo dispositivo de mezcla, siendo posible cualquier dispositivo de mezcla que el experto en la materia conoce para la fabricación de mezclas de caucho, especialmente para su empleo en neumáticos. El dispositivo de mezcla es preferiblemente una mezcladora de alma interior o una extrusora, por ejemplo una  
20 extrusora de husillo doble.

Se prefiere especialmente, como dispositivo de mezcla, una mezcladora de alma interior, dado que el gas de expansión que se genera se puede desviar perfectamente y que se puede garantizar mejor un determinado tiempo de permanencia a una temperatura determinada (por ejemplo, 4 minutos a 215 °C) que, por ejemplo, en una extrusora de doble husillo.

25 Según el paso de procedimiento e), la mezcla de caucho EPDM/grafito expandido se enfría después de la expansión del grafito a menos de 90 °C, preferiblemente a 20 a 90 °C, con especial preferencia a 20 a 80 °C. Esta operación se puede llevar a cabo tanto dentro como fuera del dispositivo de mezcla. Para una mejor eliminación de los gases de expansión restantes conviene un enfriamiento fuera del dispositivo de mezcla. De este modo la mezcla alcanza una temperatura suficientemente baja para poder mezclarla en otros pasos de procedimiento con componentes sensibles a las temperaturas, en especial productos químicos de vulcanización.  
30

La duración del paso de procedimiento e) es preferiblemente de 1 a 20 minutos, especialmente de 1 a 10 minutos, con especial preferencia de 2 a 5 minutos y, según una variante de realización especialmente preferida de la invención, de 4 minutos. Así se consigue un enfriamiento suficiente de la mezcla mencionada, sin que se produzcan tiempos de espera de almacenamiento largos, siendo posible un rápido tratamiento posterior en el sentido de un  
35 procedimiento económicamente razonable.

Según el paso de procedimiento f), la mezcla de caucho EPDM/grafito expandido enfriada se mezcla con otros aditivos. El paso de procedimiento f) se lleva a cabo en un dispositivo de mezcla que puede ser cualquier dispositivo de mezcla que el experto en la materia conoce para la fabricación de mezclas de caucho, especialmente para su empleo en neumáticos. El dispositivo de mezcla es preferiblemente una mezcladora de alma interior o una extrusora, por ejemplo una extrusora de husillo doble.  
40

Se prefiere especialmente una mezcladora de alma interior, dado que el gas de expansión que se genera se puede desviar perfectamente y que se puede garantizar mejor un determinado tiempo de permanencia a una temperatura determinada que, por ejemplo, en una extrusora de doble husillo.

45 Por otros aditivos han de entenderse todos los aditivos para mezclas de caucho de neumáticos, especialmente para mezclas de caucho de capas interiores de neumáticos, que el experto en la materia conoce.

Se trata en especial de al menos una sustancia de relleno y/o de al menos un suavizante y/o de al menos un antioxidante y/o al menos un coadyuvante de elaboración y/o de al menos un activador y/o al menos un sistema de vulcanización compuesto por productos químicos de vulcanización.

50 Los productos químicos de vulcanización son especialmente azufre y/o al menos un agente de aceleración y/o al menos un agente de retardo de la vulcanización.

El agente de aceleración se selecciona de entre el grupo que contiene acelerador de tiazol y/o acelerador de mercapto y/o acelerador de sulfenamida y/o acelerador de tiocarbamato y/o acelerador de tiuram y/o acelerador de tiofosfato y/o acelerador de tiourea y/o acelerador de xantogenato y/o acelerador de guanidina.

55 Se prefiere el empleo de al menos un acelerador de sulfenamida seleccionado de entre el grupo de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenmorfolida (MBS) y/o N-terc.butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

En el caso de la sustancia de relleno se puede tratar de todos los tipos que el experto en la materia conoce, en especial de hollines y/o ácido silícico y/o silicatos.

Con preferencia se añade en el paso de procedimiento f) al menos una sustancia de relleno. La adición en este paso del procedimiento se prefiere especialmente por que una sustancia de relleno influye positivamente en las propiedades, especialmente en la resistencia, de la mezcla de caucho fabricada y por que una adición en un momento anterior resulta negativa. Antes del paso de procedimiento c), la sustancia de relleno provocaría un fuerte calentamiento de la mezcla de caucho a causa de las fuerzas de cizallamiento durante la distribución del caucho y de la sustancia de relleno, por lo que un control exacto de la temperatura resultaría problemático. La temperatura de la mezcla de caucho durante la mezcla de al menos un caucho EPDM y de al menos un grafito expandido debe ser lo más alta posible para una buena distribución del grafito y para poder iniciar la expansión con el caucho EPDM precalentado. Sin embargo, la temperatura tampoco debe ser demasiado alta a fin de evitar una descomposición no deseada de las cadenas de polímero del caucho.

En el paso de procedimiento f) se añade preferiblemente al menos un sistema de vulcanización formado por los productos químicos de vulcanización antes citados. Los productos químicos de vulcanización son especialmente sensibles a las temperaturas, por lo que una adición en un momento anterior (a temperaturas más altas) provocaría procesos de descomposición no deseados y/o una abrasión previa (Scorching) no deseada.

De acuerdo con una variante perfeccionada preferida de la invención, en el paso de procedimiento f) la mezcla de caucho EPDM/grafito expandido enfriada se mezcla, además de hacerlo con los aditivos, con al menos otros caucho EPDM.

En el caso del otro caucho EPDM según el paso de procedimiento f) se puede tratar de cualquier caucho EPDM que el experto en la materia conoce, siendo posible que se empleen dos o más cauchos EPDM en la mezcla.

El otro caucho EPDM se selecciona preferiblemente de entre el grupo de caucho butílico y/o caucho halobutílico y/o caucho de estírol-butadieno (SBR) y/o caucho de butadieno (BR) y/o caucho natural (NR, poliisopreno natural) y/o poliisopreno sintético (IR). En el caso del caucho de estírol-butadieno se puede tratar de caucho de estírol-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR) y/o de caucho de estírol-butadieno polimerizado en solución (SSBR). También es posible emplear una mezcla de dos o más de los cauchos indicados.

De acuerdo con una variante de realización preferida de la invención se añade en el paso de procedimiento f), como otro caucho EPDM, al menos un caucho butílico y/o al menos un caucho halobutílico, preferiblemente al menos un caucho halobutílico, que se mezcla con la mezcla de caucho EPDM/grafito expandido y los demás aditivos. Debido al caucho halobutílico se consigue una mejora adicional de la hermeticidad al aire de la mezcla de caucho, sin que el caucho halobutílico se exponga a las altas temperaturas necesarias para la expansión del grafito expandible.

Según otra variante de realización preferida de la invención se emplea en el paso de procedimiento f) un caucho de estírol-butadieno como otro caucho EPDM.

Conforme a otra variante de realización preferida de la invención se emplea en los pasos de procedimiento a), c) y f) únicamente un caucho de estírol-butadieno como caucho EPDM, por lo que la mezcla de caucho fabricada por el procedimiento según la invención contiene 100 phr de SBR, siendo posible que se trate en este caso de una mezcla de diferentes tipos de SBR, por ejemplo de SSBR, ESBR.

Con preferencia la mezcla de caucho fabricada por el procedimiento según la invención se emplea en neumáticos, en especial al menos en la capa interior de neumáticos. De este modo se aprovecha la hermeticidad del grafito y/o grafito con estructuras similares al grafito repartido homogéneamente en la mezcla de caucho fabricada.

Otro objetivo, en el que se basa la presente invención, consiste en proporcionar una mezcla de caucho que, en comparación con el estado de la técnica, se puede fabricar de manera más sencilla y económica y que además presente una excelente hermeticidad al aire.

Esta tarea se resuelve mediante una mezcla de caucho fabricada por el procedimiento según la invención antes descrito. Todas las variantes de realización y ventajas técnicas, especialmente las relacionadas con la mezcla de caucho, son igualmente válidas.

Otro objetivo de la presente invención es el de proporcionar un neumático que, en comparación con el estado de la técnica, permita una fabricación sencilla y económica y que se caracterice por una excelente hermeticidad al aire.

Esta tarea se resuelve según la invención gracias a que el neumático presenta, al menos en la capa interior, al menos una mezcla de caucho fabricada por el procedimiento según la invención antes descrito.

Todas las variantes de realización y ventajas técnicas, especialmente las relacionadas con la mezcla de caucho, son igualmente válidas.

A continuación, el procedimiento según la invención se explica a la vista de un ejemplo.

Se comprueba la hermeticidad al aire (permeabilidad al aire en apoyo a DIN 53 536 a 70 °C de temperatura del aire) de la mezcla de caucho E1 fabricada según la invención.

## ES 2 612 547 T3

Con fines de comparación sirve una mezcla de caucho V1 que no contiene grafito expandido. Ejemplo de realización del procedimiento según la invención:

- a) Introducción de caucho de estírol-butadieno en un dispositivo de mezcla conocido en el estado de la técnica, datos referidos a SBR, véase por debajo de la tabla 1.
- 5 b) Adición de grafito expandible, datos véase por debajo de la tabla 1.
- c) Mezcla (dispersión, homogeneización) del caucho de estírol-butadieno con grafito expandible con ayuda de un sistema de ventilación; el mantenimiento de la velocidad del rotor aumenta la temperatura para iniciar la reacción de expansión (expansión del grafito).
- d) Calentamiento a 160 a 215 °C durante 3 minutos para controlar el proceso de expansión.
- 10 e) Expulsión de la mezcla y enfriamiento controlado a 30 °C.
- f) Mezcla de la mezcla de caucho EPDM/grafito expandido con más aditivos, véase tabla 1, añadiéndose aceleradores en otra fase de mezcla, tal como se conoce por el estado de la técnica.

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	E1
SBR <sup>a)</sup>	phr	100	100
Grafito expandido <sup>b)</sup>	phr	-	10
Hollín N339	phr	50	50
Coadyuvante de elaboración <sup>c)</sup>	phr	17	17
Antioxidante <sup>d)</sup>	phr	2,5	2,5
Ácido esteárico	phr	1,5	1,5
Óxido de cinc	phr	3,0	3,0
Acelerador <sup>e)</sup>	phr	1,5	1,5
Azufre	phr	2,0	2,0
<b>Propiedades</b>			
Maleabilidad de Gasper	10E-17 m <sup>2</sup> /(Pa sec)	21,2	18,7

- 15 <sup>a)</sup> SBR: Buna<sup>®</sup> SB1500, Fa. Styron, Germany
- <sup>b)</sup> Grafito expandido: ES200 F5L, Fa. AMG Mining AG, Temperatura de expansión 150 a 180 °C
- <sup>c)</sup> Coadyuvantes de elaboración: Suavizante, resina
- <sup>d)</sup> Antioxidante: 6PPD, TMQ
- <sup>e)</sup> Acelerador: CBS

20 Como se ve en la tabla 1, la mezcla de caucho según la invención E1 fabricada por el procedimiento según la invención, en comparación sencillo y económico, muestra una menor maleabilidad de Gasper y, por lo tanto, una mejor hermeticidad al aire. El neumático según la invención, que contiene la mezcla de caucho según la invención al menos en la capa interior, presenta así una mejor hermeticidad al aire.

25

**REIVINDICACIONES**

1. Procedimiento para la fabricación de una mezcla de caucho, caracterizado por que el procedimiento comprende al menos:
- 5 a) Introducción de al menos un caucho EPDM en un dispositivo de mezcla y  
b) adición de al menos un grafito expandible y  
c) mezcla de al menos un caucho EPDM con al menos un grafito expandible y  
d) calentamiento a más de 150 °C y  
e) enfriamiento de la mezcla de caucho EPDM / grafito de expansión a menos de 90 °C y  
10 f) mezcla de la mezcla de caucho EPDM / grafito de expansión con otros aditivos.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado por que en el caso del caucho EPDM en los pasos de procedimiento a) y c) se trata de al menos un caucho de estírol-butadieno.
- 15 3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que los pasos de procedimiento a) a d) se llevan a cabo en el siguiente orden cronológico:
- 20 1. a)  
2. b)  
3. c)  
4. d)
4. Procedimiento según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que los pasos de procedimiento a) a d) se llevan a cabo en el siguiente orden cronológico:
- 25 1. a)  
2. d)  
3. b)  
4. c)
5. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la duración del paso de procedimiento c) es de 1 a 8 minutos.
- 30 6. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el paso de procedimiento d) se calienta a 180 a 240 °C.
- 35 7. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que en el paso de procedimiento f) la mezcla de caucho EPDM/grafito expandido enfriada se mezcla, además de hacerlo con los aditivos, con al menos otro caucho EPDM.
- 40 8. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la mezcla de caucho fabricada se emplea al menos en la capa interior de los neumáticos.
9. Mezcla de caucho, caracterizada por haber sido fabricada mediante un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.
- 45 10. Neumático que comprende al menos en la capa interior al menos una mezcla de caucho fabricada por medio de un procedimiento según una de las reivindicaciones 1 a 7.