

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 624 242**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04

(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **26.10.2010** **E 10188805 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.03.2017** **EP 2336228**

54 Título: **Mezcla de caucho**

30 Prioridad:

26.11.2009 DE 102009047175

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

13.07.2017

73 Titular/es:

**ORION ENGINEERED CARBONS GMBH (100.0%)
Hahnstrasse 49
60528 Frankfurt am Main , DE**

72 Inventor/es:

**FRÖHLICH, JOACHIM;
MESSER, PAUL DIETER;
WARSKULAT, MICHAEL;
MOLINARI, LUIS y
VITALI, VANNI**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 624 242 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

5 La invención se refiere a una mezcla de caucho.

10 Las mezclas de caucho comprenden habitualmente materiales de relleno de refuerzo para la mejora de las propiedades mecánicas de los productos de elastómero producidos a partir de ellas. En muchos casos se usan como material de relleno de refuerzo negros de humo producidos industrialmente. Los negros de humo producidos industrialmente se producen por la pirólisis de hidrocarburos a altas temperaturas con condiciones de proceso controladas. En estas condiciones se conforman rastros de hidrocarburos aromáticos policíclicos ("polyaromatic hydrocarbons", llamados también PAH por sus siglas en inglés) sobre la superficie del negro de humo.

15 Algunos PAH tienen un potencial nocivo para la salud. Los PAH en negros de humo, bien es cierto que están ligados de forma fija sobre la superficie del negro de humo y por lo tanto no están disponibles biológicamente (Borm PJ, et al., *Formation of PAH-DNA adducts after in vivo and vitro exposure of rats and lung cells to different commercial carbon blacks, Toxicology and Applied Pharmacology*, 2005 junio 1; 205(2): 157-167.). Sin embargo, hay pretensiones tanto por parte de los organismos de la UE, como también por parte de los usuarios, de reducir el contenido de PAH en negros de humo producidos industrialmente. Ejemplos de ello son:

20 - Directiva 2007/19/CE de la UE, la cual se ocupa de las reglas para los materiales plásticos y objetos, los cuales entran en contacto con alimentos. La directiva fija un límite máximo para el contenido de benzo(a)pireno de negro de humo de 0,25 mg/kg. Antes de la entrada en vigor de esta directiva no existía ningún límite máximo de PAH para negros de humo.

25 - Directiva 2005/69/CE de la UE, la cual se ocupa del contenido de PAH en aceites diluyentes para la producción de neumáticos de vehículo. Esta directiva no regula directamente el contenido de PAH de negros de humo; no obstante, la UE resolvió la limitación del contenido de PAH en aceites diluyentes para el uso para la producción de neumáticos, para reducir las emisiones de PAH anuales totales en correspondencia con el Protocolo UNECE COP (Compuestos Orgánicos Persistentes) - Convenio sobre la contaminación atmosférica transfronteriza a gran distancia (CLRTAP) de 1998 -.

30 Estos ejemplos muestran que existe una tendencia generalizada de reducir el contenido de PAH en materiales poliméricos y con ello también en mezclas de caucho. En correspondencia con ello, existe también la tendencia generalizada de reducir el contenido de PAH en las sustancias usadas en estos materiales, como por ejemplo, de negros de humo. Como magnitud de guía para el contenido de PAH de negros de humo se usa entre otras, el contenido de benzo(a)pirenos – en lo sucesivo denominado también de forma abreviada como BaP.

40 En un determinado marco, puede influirse en el contenido de PAH ya durante la producción, por ejemplo, en negros de horno en el reactor. Mediante altas temperaturas y/o enfriamiento tardío pueden reducirse contenidos de PAH de por ejemplo, 100 -150 ppm a 25-40 ppm (documento US 4138471).

45 Cuando sin embargo no se consigue mediante el procedimiento de reactor, alcanzar contenidos de PAH particularmente reducidos, para la reducción de PAH presente pueden tratarse posteriormente los negros de humo. Es conocido, que los hidrocarburos aromáticos policondensados sobre negro de humo se reducen mediante tratamiento térmico de negro de horno perlado en un lecho fluidizado en presencia de al menos un 10 % de oxígeno (documento US 4.138,471). En este caso pueden alcanzarse para los compuestos benzo (a) pireno, dibenzo (a, h) antraceno o 7, 12-dimetilbenzo (a) antraceno, cantidades de correspondientemente por debajo de 2 ppb.

50 Es conocido además de ello, reducir los hidrocarburos aromáticos policondensados a nanomateriales de hidrocarburo por extracción con un disolvente (documento WO 03/021017).

55 Se conoce además de ello, un tóner (documento US 6,440,628), el cual comprende entre otros, negro de humo con menos de 10 ppm de contenido de PAH, referido a naftaleno, acenafileno, acenafteno, fluoreno, fenantreno, antraceno, fluoranteno, pireno, benzo(a)antraceno, criseno, benzo(b)fluoranteno, benzo(a)pireno, benzo(k, j)fluoranteno, dibenzo(a, h)antraceno, indeno (1, 2, 3-cd) pireno y benzo (g, h, l)perileno.

60 Se conocen además de ello mezclas de caucho, las cuales comprenden un negro de humo con una superficie específica de 13-19 m²/g y 0,25-0,28 % en peso de hidrocarburos aromáticos policondensados (documento SU 899589) o un negro de humo con una superficie específica de 50-57 m²/g y 0,21-0,23 % en peso de hidrocarburos poliaromáticos (documento SU 899589).

65 Se conoce además de ello del documento EP 1102127 un tóner, el cual comprende un negro de humo con menos de 15 ppm de contenido de PAH, por ejemplo, compuestos tales como benzopireno, antraceno-benzopireno, fenantreno, pireno y similares.

Se conoce además del documento US 6,087,434 una preparación de pigmento, la cual comprende un negro de humo con menos de 10 ppm de contenido de PAH, por ejemplo, compuestos tales como naftaleno, fluoreno, fluoranteno, pireno, criseno, benzopireno y similares, y presenta un contenido de oxígeno específico de 0,2 – 0,4 mg/m².

5 Se conocen adicionalmente agentes de contraste médicos del documento US 6,599,496, los cuales comprenden un pigmento de carbono, cuyo contenido de PAH se indica por debajo de 0,5 ppm.

10 En el documento WO 2008/058114 se describen negros de humo, cuyo contenido de PAH pudo reducirse mediante tratamiento térmico o extracción, a valores de 1-20 ppm o a valores de ≤ 10 ppm.

15 Por un lado, bien es cierto que aumenta la demanda de mezclas de caucho con sustancias, las cuales presentan un contenido de PAH reducido. Por otro lado, ha de asegurarse no obstante también, que estas mezclas de caucho no conducen durante su uso a desventajas cualitativas, por ejemplo, en las propiedades mecánicas o en el comportamiento de dispersión del material de relleno contenido. Debido a ello es deseable poner a disposición mezclas de caucho con negros de humo con contenido bajo de PAH, las cuales no presenten desventajas en lo que a técnica de uso se refiere frente a mezclas de caucho, las cuales contienen negros de humo disponibles de manera estándar.

20 Es tarea de la presente invención poner a disposición una mezcla de caucho, la cual comprenda un negro de humo con contenido bajo de PAH y que presente al mismo tiempo en el uso como goma buenas propiedades y propiedades de dispersión mejoradas frente a un negro de humo estándar con contenido de PAH no reducido.

25 Es objeto de la invención una mezcla de caucho, comprendiendo al menos un caucho y al menos un negro de humo con contenido bajo de PAH, la cual se caracteriza por que el negro de humo con contenido bajo de PAH

(A) presenta un índice de yodo de 17 a 75 mg/g, preferiblemente de 35 a 70 mg/g, de manera particularmente preferida de 40 a 55 mg/g,

30 (B) una superficie STSA (del inglés *statistical thickness surface area*, área superficial de espesor estadístico) de 36 a 64 m²/g, preferiblemente de 36 a 50 m²/g,

(C) una proporción de índice de yodo con respecto a superficie STSA de > 1,06 mg/m², preferiblemente de > 1,08 mg/m², de manera particularmente preferida de > 1,12 mg/m², de manera muy particularmente preferida de > 1,15 mg/m²,

35 (D) un índice OAN (del inglés *Oil Absorption Number*, índice de absorción del aceite) de 60 a 160 ml/100 g, preferiblemente de 70 a 140 ml/100 g, de manera particularmente preferida de 110 a 132 ml/100 g,

(E) un índice COAN (del inglés *Compressed Oil Absorption Number*, índice de absorción del aceite de muestras comprimidas) de 40 a 110 ml/100 g, preferiblemente de 60 a 100 ml/100 g, de manera particularmente preferida de 70 a 95 ml/100 g,

40 (F) un modo superior a 100 nm, preferiblemente superior a 150 nm, de manera particularmente preferida superior a 160 nm, y

(G) un contenido de benzo(a)pireno de < 2 ppm, preferiblemente de < 1 ppm, de manera particularmente preferida de < 0,5 ppm, de manera muy particularmente preferida de < 0,1 ppm, de manera extremadamente preferida de < 0,05 ppm.

45 Como caucho pueden usarse en las mezclas de caucho según la invención, además de caucho natural, también cauchos sintéticos. Los cauchos sintéticos se describen por ejemplo, en W. Hofmann, *Kautschuktechnologie*, editorial Genter Verlag, Stuttgart 1980. Comprenden entre otros

50 - polibutadieno (BR),

- poliisopreno (IR),

55 - copolímeros de estireno/butadieno, por ejemplo, SBR de emulsión (E-SBR) o SBR de solución (L-SBR) preferiblemente con un contenido de estireno de 1 a 60 % en peso, de manera particularmente preferida de 2 a 50 % en peso, referido a la totalidad del polímero,

- cloropreno (CR),

60 - copolímeros de isobutileno/isopreno (IIR), así como variantes halogenadas,

- copolímeros de butadieno/acrilonitrilo, preferiblemente con un contenido de acrilonitrilo de 5 a 60 % en peso, preferiblemente de 10 a 50 % en peso, referido a la totalidad del polímero (NBR),

65 - caucho NBR (HNBR) parcialmente hidrogenado o completamente hidrogenado,

- copolímeros de etileno/propileno/dieno (EPDM),
 - copolímeros de etileno/propileno (EPM),
 - 5 - caucho fluorado (FKM, FPM),
 - caucho de acrilato (ACM),
 - 10 - caucho de silicona (Q),
 - polietileno clorosulfonado (CSM),
 - copolímeros de etileno-acetato de vinilo (EVM),
 - 15 - los cauchos mencionados con anterioridad, los cuales comprenden adicionalmente grupos funcionales, como por ejemplo, grupos carboxílicos, de silanol o epóxidos, por ejemplo, NR epoxidado, NBR carboxi-funcionalizado o SBR (-Si-OR) silanol- (-SiOH) o siloxi-funcionalizado,
- así como mezclas de estos cauchos.
- 20 Las mezclas de caucho según la invención pueden comprender preferiblemente caucho natural o caucho SBR y eventualmente mezclas con cauchos de dieno.
- 25 Las mezclas de caucho según la invención para el uso en superficies de rodadura de neumáticos de camiones pueden comprender caucho natural, así como su mezcla con cauchos de dieno.
- Las mezclas de caucho según la invención para el uso en superficies de rodadura de neumáticos de turismos pueden comprender caucho SBR, así como su mezcla con otros cauchos de dieno.
- 30 Las mezclas de caucho según la invención para el uso como componentes para la infraestructura del neumático pueden comprender caucho SBR, caucho de butadieno o caucho natural, así como sus mezclas con otros cauchos de dieno.
- 35 Las mezclas de caucho según la invención para el uso en perfiles pueden comprender caucho EPD(M), así como su mezcla con otros cauchos.
- 40 El negro de humo con contenido bajo de PAH puede usarse en cantidades de 10 a 300 phr (del inglés *parts per hundred rubber*, partes por cien de caucho), preferiblemente de 20 a 200 phr, de manera particularmente preferida de 30 a 160 phr, de manera particularmente preferida de 30 a 100 phr, referido a la cantidad total del caucho usado.
- El índice de yodo se mide según ASTM D 1510.
- La superficie STSA se mide según ASTM D 6556.
- 45 El índice OAN se mide según ASTM D 2414, con los siguientes parámetros: aceite: parafina, método para la determinación de punto final: procedimiento A.
- El índice COAN se mide según ASTM D 3493-06, con los siguientes parámetros: aceite: parafina.
- 50 El modo se calcula a partir de la distribución de tamaño de agregados.
- La distribución de tamaño de agregados se determina en este caso según la norma ISO 15825, primera edición, 2004-11-01, aplicándose las siguientes modificaciones:
- 55 completación en el párrafo 4.6.3 de la norma ISO 15825: el modo se refiere a la curva de distribución de masas (*mass distribution curve*).
- 60 Completación en el párrafo 5.1 de la norma ISO 15825: se usa el dispositivo de distribución de tamaño de partículas BI-DCP Particle Sizer y el correspondiente software de evaluación dcplw32, versión 3.81, todo obtenible de la empresa Brookhaven Instruments Corporation, 750 Blue Point Rd., Holtsville, NY, 11742.
- 65 Completación del párrafo 5.2 de la norma ISO 15825: se usa el dispositivo de control de ultrasonidos GM2200, el transductor acústico UW2200, así como el sonotrodo DH13G. Pudiendo obtenerse el dispositivo de control de ultrasonidos, el transductor acústico y el sonotrodo de la empresa Bandelin electronic GmbH & Co. KG, Heinrichstraße 3-4, D-12207 Berlín. Ajustándose en este caso en el dispositivo de control de ultrasonidos los siguientes valores: % de potencia = 50, ciclo = 8. Esto se corresponde con un rendimiento nominal ajustado de 100

váticos y un pulso ajustado del 80 %.

Completación del párrafo 5.2.1 de la norma ISO 15825: el tiempo de ultrasonidos se fija en 4,5 minutos.

- 5 Desviándose de la definición indicada en el párrafo 6.3 de la norma ISO 15825 se define "surfactante" de la siguiente manera: "surfactante" es un tensioactivo aniónico del tipo Nonidet P 40 Substitute de la empresa Fluka, que puede ser obtenido en Sigma-Aldrich Chemie GmbH, Industriestrasse 25, CH-9471 Buchs SG, Suiza.

- 10 Desviándose de la definición indicada en el párrafo 6.5 de la norma ISO 15825, del líquido de spin, el líquido de spin se define de la siguiente manera: para la producción del líquido de spin se ceban 0,25 g de tensioactivo Nonidet P 40 Substitute de Fluka (párrafo 6.3) con agua desmineralizada (párrafo 6.1) a 1000 ml. A continuación, se ajusta el valor de pH de la solución con 0,1 mol/l de solución NaOH a 9-10. El líquido de spin puede de usarse como mucho durante 1 semana tras su producción.

- 15 Desviándose de la definición indicada en el párrafo 6.6 de la norma ISO 15825, del líquido de dispersión, se define el líquido de dispersión de la siguiente manera: para la producción del líquido de dispersión se ceban 200 ml de etanol (párrafo 6.2) y 0,5 g de tensioactivo Nonidet P 40 Substitute de Fluka (párrafo 3.6) con agua desmineralizada (párrafo 6.1) a 1000 ml. A continuación, se ajusta el valor de pH de la solución con 0,1 mol/l de solución de NaOH a 9-10. El líquido de dispersión puede de usarse como mucho durante 1 semana tras su producción.

- 20 Completación del párrafo 7 de la norma ISO 15825: se usa exclusivamente negro de humo perlado.

- 25 Las indicaciones de los párrafos 8.1, 8.2, 8.3 de la norma ISO 15825 se sustituyen en resumen por la siguiente indicación: el negro de humo perlado se chafa ligeramente en un mortero de ágata. Se mezclan entonces 20 mg de negro de humo en una botellita de borde redondeado de 30 ml (diámetro 28 mm, altura 75 mm, grosor de pared 1,0 mm) con 20 ml de solución de dispersión (párrafo 6.6) y se tratan en un baño de refrigeración (16 °C +/- 1 °C) durante un periodo de 4,5 minutos (párrafo 5.2.1) con ultrasonidos (párrafo 5.2) y de esta manera se suspenden en la solución de dispersión. Tras el tratamiento mediante ultrasonidos se mide la muestra durante 5 minutos en la centrífugadora.

- 30 Completación del párrafo 9 de la norma ISO 15825: el valor de la densidad a introducir de negro de humo es de 1,86 g/cm³. La temperatura de la temperatura a introducir se determina según el párrafo 10.11. Para el tipo del líquido de spin se elige la opción "Aqueous". De esta manera resulta para la densidad del líquido de spin un valor de 0,997 (g/cc), y para la viscosidad del líquido de spin un valor de 0,917 (cP). La corrección de la dispersión de luz se produce con las opciones seleccionables en el software dcplw 32: archivo = carbon.prm; Mie-Correction.

- 35 Completación del párrafo 10.1 de la norma ISO 15825: la velocidad de centrifugación está fijada en 11000 r/min.

- 40 Completación del párrafo 10.2 de la norma ISO 15825: en lugar de 0,2 cm³ de etanol (párrafo 6.2) se inyectan 0,85 cm³ de etanol (párrafo 6.2).

Completación del párrafo 10.3 de la norma ISO 15825: se inyectan exactamente 15 cm³ de líquido de spin (párrafo 6.5). A continuación, se inyectan 0,15 cm³ de etanol (párrafo 6.2).

- 45 La indicación del párrafo 10.4 de la norma ISO 15825 se suprime completamente.

Completación del párrafo 10.7 de la norma ISO 15825: directamente tras el inicio del registro de datos se traslada el líquido de spin a la centrífugadora con 0,1 cm³ de dodecano (párrafo 6.4).

- 50 Completación del párrafo 10.10 de la norma ISO 15825: en el caso de que la curva de medición no vuelva a alcanzar la línea de base en el transcurso de una hora, se interrumpe la medición exactamente tras 1 hora de duración de la medición. No se produce ningún reinicio con velocidad de giro de la centrífugadora modificada.

- 55 Completación del párrafo 10.11 de la norma ISO 15825: en lugar del método descrito en las indicaciones, para la determinación de la temperatura de medición, se determina la temperatura de medición T, la cual ha de introducirse en el programa de ordenador, de la siguiente manera:

$$T = 2/3 (T_e - T_a) + T_a,$$

- 60 indicando T_a la temperatura de la cámara de medición antes de la medición y T_e la temperatura de la cámara de medición tras la medición. La diferencia de la temperatura no debería superar los 4 °C.

- 65 El contenido de benzo(a)pireno (BaP) se determina en este caso según el siguiente método, el cual describe la determinación de en total 22 PAH: "Determination of PAH content of carbon black; Docket N.º 95F-0163; fecha: 8 de julio de 1994; método establecido por Cabot Corporation, 75 State Street, Boston, MA; obtenible de Office of Premarket Approval Center for Food Safety and Applied Nutrition (HFS-200), Food and Drug Administration, 200°C"

Street S.W., Washington, D.C. 20204".

La transmisión con una longitud de onda de 300 nm puede ser en este caso > 45 % y < 98 %, preferiblemente > 45 % y < 95 %, de manera particularmente preferida > 45 % und < 90 %.

5 La transmisión con una longitud de onda de 300 nm se determina según ASTM D 1618-04, produciéndose la evaluación con una longitud de onda de 300 nm en lugar de los habitualmente 425 nm.

10 El negro de humo con contenido bajo de PAH puede ser un negro de gas, un negro de llama, un negro de plasma, un negro térmico o preferiblemente un negro de horno.

El negro de humo con contenido bajo de PAH no puede estar modificado en superficie ni tratado posteriormente.

15 El valor de pH del negro de humo con contenido bajo de PAH puede ser > 5, preferiblemente > 8.

El valor de pH se determina en este caso según ASTM D 1512.

La mezcla de caucho según la invención puede comprender ácido silícico, preferiblemente ácido silícico precipitado.

20 La mezcla de caucho según la invención puede comprender organosilanos, por ejemplo, polisulfuro de bis(trietoxisililpropilo) o (mercaptoorganil)alcoxisilanos.

La mezcla de caucho según la invención puede comprender agentes auxiliares de caucho.

25 La mezcla de caucho según la invención puede comprender agentes auxiliares de caucho adicionales, como aceleradores de reacción, agentes conservantes, estabilizadores térmicos, agentes protectores contra la luz, agentes de protección de la capa de ozono, agentes auxiliares de procesamientos, plastificantes, agentes de adhesividad, fermentos, colorantes, pigmentos, ceras, diluyentes, ácidos orgánicos, retardadores, óxidos metálicos, así como activadores, como difenilguanidina, trietanolamina, polietilenglicol, polietilenglicol alcoxi terminado o hexanotriol, que son conocidos por la industria del caucho.

Los agentes auxiliares de caucho pueden usarse en cantidades habituales, que se guían entre otras por el fin de uso. Las cantidades habituales pueden ser por ejemplo, cantidades de 0,1 a 50 phr referido al caucho.

35 Como reticulantes pueden servir azufre, suministradores de azufre orgánicos, o generadores de radicales.

Las mezclas de caucho según la invención pueden comprender además de ello, aceleradores de vulcanización.

40 Ejemplos de aceleradores de vulcanización adecuados pueden ser mercaptobenzotiazoles, sulfenamidas, guanidinas, tiuranos, ditiocarbamatos, tioureas y tiocarbonatos.

Los aceleradores de vulcanización y reticulantes pueden usarse en cantidades de 0,1 a 10 phr, preferiblemente 0,1 a 5 phr, referido a caucho.

45 La mezcla de los cauchos con el material de relleno, eventualmente agentes auxiliares de caucho y eventualmente los organosilanos, puede llevarse a cabo en conjuntos de mezcla habituales, como rodillos, mezcladores internos y extrusoras de mezcla. Habitualmente este tipo de mezclas de caucho pueden producirse en el mezclador interno, mezclándose en primer lugar en uno o varios pasos de mezcla termomecánicos sucesivos, los cauchos, el negro de humo, eventualmente el ácido silícico y eventualmente los organosilanos y los medios auxiliares de caucho de 100 a 180 °C. En este caso, el orden de la adición y el momento de la adición de los componentes individuales pueden tener unos efectos decisivos sobre las propiedades de la mezcla obtenidas. La mezcla de caucho obtenida de esta manera puede entonces habitualmente mezclarse en un mezclador interno o en un rodillo a 40-130 °C, preferiblemente 50 – 120 °C, con los agentes químicos de reticulación y procesarse dando lugar a la llamada mezcla en bruto para los pasos de procesamiento posteriores, como por ejemplo, conformación y vulcanización.

55 La vulcanización de las mezclas de caucho según la invención puede producirse a temperaturas de 80 a 230 °C, preferiblemente de 130 a 200 °C, eventualmente bajo presión de 2 a 200 bares.

60 Las mezclas de caucho según la invención pueden usarse para la producción de cuerpos moldeados o cuerpos extrudidos, por ejemplo, para la producción de neumáticos, superficies de rodadura de neumático, revestimientos de cables, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas de transporte, revestimientos de rodillo, ruedas, suelas de zapato, anillas de sellado, perfiles y elementos de amortiguación.

65 La mezcla de caucho según la invención tiene la ventaja de que por un lado comprende negro de humo con contenido bajo de PAH como componente, por otro lado sin embargo, presenta propiedades mecánicas buenas o que conducen a propiedades de técnica de uso excelentes en el producto vulcanizado terminado. La mezcla de

caucho según la invención presenta además de ello, una dispersión muy buena del negro de humo con contenido bajo de PAH.

Ejemplos

- 5 Los datos característicos del análisis de negro de humo de los negros de humo usados se representan en la tabla 1.

Tabla 1

Negro de humo		Negro de humo A	Negro de humo B
Índice de yodo	mg/g	42,6	43,8
STSA	m ² /g	40,1	37,6
Índice de yodo/STSA	mg/m ²	1,06	1,16
OAN	ml/100 g	119,0	124,5
COAN	ml/100 g	83,9	82,2
Transmisión 300 nm	%	26,3	85,0
Modo	nm	162	171
Benzo(a)pireno	ppm	2,83	0,03

- 10 En el caso del negro de humo A se trata de Corax® N 550 de Evonik Degussa GmbH. En el caso del negro de humo B se trata de EB542RP de Evonik Degussa GmbH.

Ejemplo 1 (mezcla de caucho a base de caucho natural)

- 15 La preparación usada para las mezclas de caucho natural se indica en la siguiente tabla 2. En este caso la unidad phr se refiere a partes de peso, referido a 100 partes del caucho en bruto usado.

El procedimiento general para la producción de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en el libro: "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser Verlag 1994.

20

Tabla 2:

	phr
Paso 1	
SMR 10 ML4=60-70	100,0
Negro de humo	52,0
Ácido esteárico	3,0
ZnO	3,0
Vulkanox® 4020	1,0
Vulkanox® HS	1,0
Protector G3108	1,0
Paso 2	
Lote paso 1	
Azufre	1,5
Rhenogran® TBBS-80	1,2

- 25 En el caso del caucho natural SMR 10 ML4=60-70 se trata de SMR10, el cual se mastica antes del proceso de mezcla según el procedimiento habitual en un laminador y tras la masticación durante al menos 24 horas, como mucho no obstante, durante una semana, se almacena de forma intermedia a temperatura ambiente. El valor ML 1 + 4 (100 °C) del SMR10 masticado se encuentra en este caso en un rango de 60-70. El valor ML 1 + 4 se mide según DIN 53523/3.

- 30 En el caso de Vulkanox® 4020 se trata del agente conservante 6PPD de la empresa Lanxess AG. En el caso de Vulkanox® HS se trata del agente conservante TMQ de la empresa Lanxess AG. Protector® G3108 es una cera protectora de ozono de la empresa Paramelt B.V. Rhenogran® TBBS-80 es un acelerador de vulcanización del tipo TBBS, el cual comprende un 80 % de principio activo, de Rhein-Chemie GmbH.

- 35 Las mezclas de caucho se producen en un mezclador interno en correspondencia con las indicaciones de mezcla de la tabla 3.

Tabla 3

Paso 1	
<i>Ajustes</i>	
Dispositivo de mezcla	Werner und Pfeleiderer GK 1,5N
Número de revoluciones	65 rpm
Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	1,6 l
Grado de llenado	0,70
Temperatura de flujo	70 °C
<i>Procedimiento de mezcla</i>	
0 a 1 min	Caucho natural
1 a 2 min	1/2 Negro de humo
2 a 5 min	1/2 Negro de humo, ácido esteárico, ZnO, Vulkanox, Protetor
5 min	Limpiar
5 a 6 min	Mezclar y extraer
Temperatura de lote	145 – 155 °C
Almacenamiento	24 h a temperatura ambiente
Paso 2	
<i>Ajustes</i>	
Dispositivo de mezcla	Werner und Pfeleiderer GK 1,5N
Número de revoluciones	40 rpm
Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	1,6 l
Grado de llenado	0,68
Temperatura de flujo	60 °C
<i>Procedimiento de mezcla</i>	
0 a 2 min	Lote paso 1, azufre, TBBS-80
Temperatura de lote	100 – 110 °C
2 min	Extraer y en laminador de mezcla de laboratorio Troester WNU 1 (diámetro 150 mm, longitud 350 mm, temperatura de flujo 40/50 °C, UPM 17/21) conformar plancha de caucho Homogeneizar: Cortar 3* izquierda, 3* derecha y doblar, así como volcar 3* en ranura de laminación ancha (6 mm) y 3* en ranura de laminación estrecha (3 mm) Extraer plancha de caucho.
Temperatura de lote	< 110 °C

En la tabla 4 se reúnen los métodos para la comprobación de la goma.

Tabla 4

Comprobación física/condiciones	Norma
Prueba de tracción en el anillo 1/barra 2, 23 °C Resistencia a la tracción (MPa) Valor de tensión a 100 % de extensión (MPa) Valor de tensión a 300 % de extensión (MPa) Alargamiento de rotura (%)	DIN 53504, ISO 37
Prueba con flexómetro Goodrich, 0,175 pulgadas, 2 h, 23 °C Temperatura de punción (°C)	DIN 53533, ASTM D 623 A
Dureza shore, 23 °C Shore A	DIN 53505

Método para la determinación de la dispersión:

- 5 El coeficiente de dispersión se determina mediante la topografía de la superficie incluyendo la corrección de Medalia ([A. Wehmeier, "*Filler Dispersion Analysis by Topography Measurements*" Technical Report TR 820, Degussa AG, Advanced Fillers and Pigments Division], [*Entwicklung eines Verfahrens zur Charakterisierung der Füllstoffdispersion in Gummimischungen mittels einer Oberflächentopographie*] A. Wehmeier; Tesina de diplomatura 1998 en la Fachhochschule Münster, Departamento Steinfurt en el campo de especialización ingeniería química], así como [solicitud de patente DE19917975]). El coeficiente de dispersión que puede determinarse a partir de este método se correlaciona con una medida de determinación de > 0,95 con el coeficiente de dispersión determinado fotoóptico, como es determinado por ejemplo, por el Instituto alemán para Tecnología del caucho (Deutsches Institut für Kautschuktechnologie e.V., Hannover/Alemania) (H. Geisler, "*Bestimmung der Mischgüte, presentado en el DIK-Workshop, 27 y 28 de noviembre de 1997, Hannover/Alemania*). En el presente caso, no se indica sin embargo el coeficiente de dispersión, sino el área de pico también descrita en este método (en %). En este caso tiene validez, que la dispersión es mejor, cuanto menor es el área de pico.

- 20 La tabla 5 muestra los resultados de la comprobación técnica de la goma en caucho natural. El tiempo de vulcanización de las mezclas es de 15 minutos a 150 °C.

Tabla 5

Mezcla de caucho		Mezcla de caucho de comparación 1	Mezcla de caucho 1 según la invención
Mezcla de caucho comprendiendo		Negro de humo A	Negro de humo B
Prueba de tracción en el anillo 1			
Resistencia a la tracción	MPa	20,0	18,9
Módulo 100 %	MPa	2,6	2,6
Módulo 300 %	MPa	13,6	13,3
Alargamiento de rotura	%	456	437
Dureza shore A	-	61	62
Propiedades viscoelásticas			
Flexómetro Goodrich, 0,175 pulgadas/2 h Temperatura de punción	°C	70	67
Dispersión			
Área de pico	%	2,3	0,8

- 25 Los datos técnicos de la goma de la tabla 5 muestran que la mezcla de caucho 1 según la invención, la cual comprende el negro de humo con contenido bajo de PAH, presenta una representación de valores de técnica de uso comparativamente buena, al igual que la mezcla de caucho de comparación 1, que comprende un negro de humo estándar. Además de ello, la dispersión en la mezcla de caucho 1 según la invención está mejorada, lo cual se muestra mediante el área de pico más reducida.

- 30 **Ejemplo 2** (mezcla de caucho a base de EPDM)

ES 2 624 242 T3

La fórmula usada para las mezclas de EPDM se indica en la siguiente tabla 6.

Tabla 6

Paso 1	
Buna® EP G 5455	150
Negro de humo	130
Ácido esteárico	2
ZnO	5
Lipoxol® 4000	2
Sunpar 150	50
Paso 2	
Vulkacit® Merkapto C	1
Rhenocure® TP/S	2
Azufre molido	1,5
Perkacit TBZTD-PDR-D	1,2

- 5 En el caso de Buna® EP G 5455 se trata de un caucho EPDM estirado en aceite parafínico con 50 phr de la empresa Lanxess AG. En el caso de Lipoxol® 4000 se trata de polietilenglicol con un peso molecular de 4000 g/mol, el cual puede obtenerse de Sasol Deutschland GmbH. En el caso de Sunpar 150 se trata de un aceite de proceso parafínico mineral de Sun Oil Company.
- 10 En el caso del acelerador de vulcanización Vulkacit® Merkapto C se trata de MBT, que puede obtenerse de Lanxess AG. En el caso del acelerador de vulcanización Rhenocure® TP/S se trata de dibutilditioposfato de zinc (ZDBP), que puede obtenerse de RheinChemie. En el caso del acelerador de vulcanización Perkacit TBZTD-PDR-D se trata de TBZTD de la empresa Flexsys N.V.
- 15 Las mezclas de caucho se producen en un mezclador interno con correspondencia con las indicaciones de mezcla de la tabla 7.

Tabla 7

Paso 1	
<i>Ajustes</i>	
Dispositivo de mezcla	Werner und Pfleiderer GK 1,5E
Número de revoluciones	40 rpm
Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	1,58 l
Grado de llenado	0,55
Temperatura de flujo	50 °C
<i>Procedimiento de mezcla</i>	
0 a 1 min	Polímero
1 a 3 min	Negro de humo, ZnO, ácido esteárico, Lipoxol, Sunpar 150
3 min	Limpiar
3 a 4 min	Mezclar y extraer
Temperatura de lote	80 – 120 °C
Almacenamiento	24 h a temperatura ambiente
Paso 2	
<i>Ajustes</i>	
Dispositivo de mezcla	Werner und Pfleiderer GK 1,5E
Número de revoluciones	40 upm

Presión de macho	5,5 bares
Volumen vacío	1,58 l
Grado de llenado	0,53
Temperatura de flujo	50 °C
<i>Procedimiento de mezcla</i>	
0 a 1 min	Lote paso 1
1 a 2 min	Acelerador, azufre
2 min	Extraer y en laminador de mezcla de laboratorio Troester WNU 1
	(diámetro 150 mm, longitud 350 mm,
	temperatura de flujo 40/50 °C, UPM 17/21)
	conformar plancha de caucho
	Homogeneizar:
	Cortar 3* izquierda, 3* derecha y doblar, así como
	volcar 6* en ranura de laminación ancha (6 mm) y
	6* en ranura de laminación estrecha (3 mm)
	Extraer plancha de caucho.
Temperatura de lote	< 110 °C

La tabla 8 muestra los resultados de la comprobación técnica de la goma. El tiempo de vulcanización de las mezclas es de 10 minutos a 170 °C.

5

Tabla 8

Mezcla de caucho		Mezcla de caucho de comparación 2	Mezcla de caucho 2 según la invención
Mezcla de caucho comprendiendo		Negro de humo A	Negro de humo B
Prueba de tracción en la barra 2			
Resistencia a la tracción	MPa	14,5	13,2
Módulo 100 %	MPa	4,3	3,8
Módulo 300 %	MPa	11,4	9,4
Alargamiento de rotura	%	417	441
Dureza shore A	-	63	61
Dispersión			
Área de pico	%	5,2	0,4

Los datos técnicos de la goma de la tabla 8 muestran que la mezcla de caucho 2 según la invención, la cual comprende el negro de humo con contenido bajo de PAH, presenta una representación de valores de técnica de uso comparativamente buena, al igual que la mezcla de caucho de comparación 2, que comprende un negro de humo estándar. Además de ello, la dispersión en la mezcla de caucho 2 según la invención está mejorada, lo cual se muestra mediante el área de pico más reducida.

10

REIVINDICACIONES

- 5 1. Mezcla de caucho que contiene al menos un caucho y al menos un negro de humo con contenido bajo de PAH, **caracterizada por que** el negro de humo con contenido bajo de PAH presenta
- (A) un índice de yodo de 17 a 75 mg/g,
 - (B) una superficie de área superficial de espesor estadístico (STSA) de 36 a 64 m²/g,
 - (C) una proporción de índice de yodo con respecto a superficie STSA de > 1,06 mg/m²,
 - (D) un índice de absorción del aceite (OAN) de 60 a 160 ml/100 g,
 - 10 (E) un índice de absorción del aceite de muestras comprimidas (COAN) de 40 a 110 ml/100 g,
 - (F) un modo superior a 100 nm y
 - (G) un contenido de benzo(a)pireno de < 2 ppm.
- 15 2. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el contenido de benzo(a)pireno del negro de humo con contenido bajo de PAH es < 1 ppm.
3. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el contenido de benzo(a)pireno del negro de humo con contenido bajo de PAH es < 0,5 ppm.
- 20 4. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el contenido de benzo(a)pireno del negro de humo con contenido bajo de PAH es < 0,1 ppm.
- 25 5. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1-4, **caracterizada por que** el negro de humo contenido presenta una superficie STSA de 36 a 50 m²/g.
6. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1-5, **caracterizada por que** el negro de humo con contenido bajo de PAH presenta una transmisión a 300 nm de > 45 % y < 98 %.
- 30 7. Mezcla de caucho según la reivindicación 6, **caracterizada por que** el negro de humo con contenido bajo de PAH presenta una transmisión a 300 nm de > 45 % y < 95 %.
8. Mezcla de caucho según la reivindicación 6, **caracterizada por que** el negro de humo con contenido bajo de PAH presenta una transmisión a 300 nm de > 45 % y < 90 %.
- 35 9. Uso de la mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1-8 para la producción de artículos de goma técnicos y neumáticos de vehículo.