



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

**ESPAÑA** 



11 Número de publicación: 2 627 904

51 Int. Cl.:

C08K 5/098 (2006.01) C08L 23/02 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01) C08J 5/10 (2006.01) C08L 21/00 (2006.01)

(12)

# TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 19.12.2012 E 12198072 (6)
Fecha y número de publicación de la concesión europea: 26.04.2017 EP 2746327

(54) Título: Mezcla de caucho para el recubrimiento de soportes rígidos

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 01.08.2017

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

KRAMER, THOMAS; DE RISI, FRANCESCA y LACKO, MICHAL

(74) Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel** 

#### **DESCRIPCIÓN**

Mezcla de caucho para el recubrimiento de soportes rígidos

La invención se refiere a una mezcla de caucho para recubrir uno o varios soportes rígidos. Por lo demás, la invención se refiere a un soporte rígido, especialmente para neumáticos de vehículos, cinturones, correas y mangueras, que está envuelto con al menos una mezcla de caucho.

Los soportes rígidos para el refuerzo de diferentes productos elastómeros son suficientemente conocidos. Así, por ejemplo, se conoce utilizar para neumáticos de vehículos una banda de correa, que está configurada de una o varias capas, que cubre bordes de la correa y contiene soportes rígidos que se extienden paralelos y esencialmente en dirección circunferencial en forma de cordones incrustados en la goma. Esta banda de correa sirve para impedir, especialmente en el empleo a alta velocidad, una elevación del neumático a través de las fuerzas centrífugas que aparecen durante la marcha. En otros productos elastómeros, como por ejemplo correas de transmisión de la fuerza o también mangueras, los soportes rígidos, especialmente en forma de capas textiles o capas intermedias textiles de tejidos, géneros de punto o tejidos tricotados sirven, entre otras cosas, para mejorar o primero posibilitarla duración de vida útil de estos productos.

15 En este caso es relevante la adhesión de los soportes rígidos con las mezclas de caucho que están en contacto directo, respectivamente. Para mejorar la adhesión se pretratan los soportes rígidos o bien con diferentes adhesivos, como por ejemplo látex de resorcina formaldehido (RFL) o con mezclas adhesivas definidas.

En el caso de la adhesión de mezclas de caucho en acero como soporte rígido es especialmente ventajoso que esté presente una capa anticorrosiva sobre el acero, que posibilita al mismo tiempo una adhesión a la matriz de caucho. Esta capa puede estar constituida de cinc o latón. A través del crecimiento de dendritas de los sulfuros metálicos que se forman se realiza un dentado mecánico desde el soporte rígido en la mezcla de caucho circundante.

Normalmente, se utilizan en tales mezclas adhesivas adicionalmente compuestos de cobalto como adhesivo. A través de la presencia de cobalto se mejora sobre todo la adhesión envejecida por la humedad.

La resistencia al envejecimiento del sistema adhesivo es de especial importancia para la estabilidad estructural de neumáticos de vehículos.

En las mezclas de caucho, que están constituidas a base de una sustancia de relleno apolar, se conoce la influencia de adhesivos adicionales sobre la adhesión después del envejecimiento. Así, por ejemplo, en el documento US 5126385 se publica el empleo de derivados de cloropirimidina y de clorotriacina como adhesivos en combinación con un donador de resorcina en mezclas de caucho natural que contienen negro de carbón. Por lo demás, como se describe en las publicaciones US 5126385 y US 5217807, se emplea tetracloro-1,4-benzoquinona como adhesivo en mezclas de caucho con caucho natural como componente principal y negro de carbón como única sustancia de relleno.

No obstante, el cloro tiene el inconveniente de que favorece la corrosión del cordón de acero. Por lo tanto, en soportes rígidos metálicos, que están envueltos por una mezcla de caucho que contiene cloro, es previsible una formación intensificada de óxido. De esta manera se reduce la capacidad de adhesión de neumáticos de vehículos, que contienen estos soportes rígidos.

El cometido de la presente invención es ahora preparar una mezcla de caucho para el recubrimiento de uno o varios soportes rígidos, que se caracterizan por una adhesión mejorada o al menos equivalente en comparación con el estado de la técnica en un soporte rígido antes y después del envejecimiento. En este caso debe mejorarse más especialmente la adhesión a acero después del envejecimiento frente al estado de la técnica, sin que la mezcla de caucho se empeore en conflicto de objetivos con otras propiedades, como formación de calor e indicadores de estabilidad.

El cometido se soluciona porque la mezcla de caucho para el recubrimiento de uno o varios soportes rígido contiene al menos los siguientes componentes:

- al menos un caucho de dieno y
- de 0,1 a 3 phr de al menos un compuesto de cobalto como un primer adhesivo y
- de 0,1 a 5 phr de al menos otro adhesivo con la fórmula de sumas:

$$M(C_nH_{2n-x}O_2)_v$$

50

45

5

10

20

25

30

35

40

en la que M es un catión de sodio monovalente o catión de magnesio bivalente o catión de hierro trivalente y

en la que x es un número entero entre 0 y 2 y en la que y es un número entero entre 1 y 3 y en la que n es un número entero entre 10 y 37.

# ES 2 627 904 T3

Se ha mostrado sorprendentemente que a través de la adición de al menos otro adhesivo del grupo mencionado en la mezcla de caucho según la invención, se mejora la adhesión de la mezcla de caucho en acero después del envejecimiento.

5 Los neumáticos de vehículos, que contienen un soporte rígido según la invención, que está envuelto con una mezcla de caucho según la invención, presentan de esta manera una duración de vida útil claramente más prolongada.

El concepto "envuelto" debe entenderse en el marco de la presente invención como "recubierto" o "engomado", siendo conocidas en este caso las cantidades conocidas por el técnico para el recubrimiento de soportes rígidos y los espesores de capa.

Según la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un caucho de dieno.

Se designan como cauchos de dieno cauchos que resultan a través de polimerización o copolimerización de dienos 15 y/o cicloalquenos y que presentan, por lo tanto, compuestos doble-C=C o bien en la cadena principal o en los grupos laterales.

El caucho de dieno se selecciona en este caso a partir del grupo, que está constituido por poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o caucho de halobutilo y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor y/o caucho de cloropreno y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estirenoisopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilobutadieno hidrogenado y/o copolímero de estireno-butadieno hidrogenado y/o cauchos líquidos.

Con preferencia, el caucho de dieno se selecciona 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 estirenobutadieno polimerizado en emulsión.

30 Es especialmente preferido el caucho de dieno de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético. Se consiguen buenas propiedades adhesivas especialmente cuando se utiliza al menos uno poliisopreno natural. Se consiguen propiedades especialmente buenas con respecto a la adhesión cuando la mezcla de caucho contiene al menos 50 phr, con preferencia de 70 a 100 phr, especialmente preferido de 80 a 100 phr, al menos de un poliisopreno natural y/o sintético. Se consiguen también resultados de adhesión muy buenos en combinación con otras propiedades 35 físicas, cuando la mezcla de caucho contiene 100 phr de poliisopreno natural.

La indicación phr (partes por cien partes de caucho en peso) utilizadas en esta publicación es en este caso la indicación de cantidad para recetas de mezcla habitual en la industria del caucho. La dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales se refiere en este caso siempre a 100 partes del peso de la mesa total de todos los cauchos presentes en la mezclas.

Si la mezcla de caucho contiene caucho de butadieno (BR, también polibutadieno) como caucho de dieno, se puede tratar en este caso tanto de cis-1.4-polibutadieno como también de trans-1.4-polibutadieno. Se prefiere la utilización de 1,4-polibutadieno con una porción de cis-1,4-polibutadieno mayor de 90 % en peso, que se puede fabricar, por ejemplo, a través de polimerización en solución en presencia de catalizadores del tipo de tierras raras. Muy especialmente preferida es la utilización de 1,4-polibutadieno con una porción de cis-1,4-polibutadieno mayor que 95 % en peso.

En el caucho de estireno-butadieno se puede tratar de copolímero de estireno-butadieno (SSBR) polimerizado en 50 solución con un contenido de estireno, con respecto al polímero, de aproximadamente 5 a 45 % en peso y un contenido de vinilo (contenido en butadieno 1,2-ligado con respecto al polímero total) de 5 a 70 % en peso, que se puede fabricar, por ejemplo, utilizando litio alquileno en disolvente orgánico. Los SSBR se pueden acoplar y/o modificar en los grupos finales y/o modificar a lo largo de la cadena de carbono (en inglés: backbone modified). En el marco de la presente invención, se modifican los conceptos y se utilizado funcionalizados como sinónimos.

En la modificación se puede tratar de los siguientes grupos y funcionalizaciones: grupos hidroxi y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxilo y/o grupos ftalocianina y/o grupos alcoxisilo y/o grupos isocianato. En este caso es concebible que uno o varios de estos grupos estén enlazados entre sí a través de un grupo alquilo común.

Pero también se pueden emplear copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión ESBR) así como mezclas de ESBR y SSBR. El contenido de estireno del ESBR es aproximadamente de 15 a 50 % en peso y se pueden utilizarlos tipos conocidos en el estado de la técnica, que han sido obtenidos a través de copolimerización de estireno y 1,3-butadieno.

3

55

10

20

25

40

45

60

La mezcla de caucho contiene como primer adhesivo al menos un compuesto de cobalto, que es con preferencia una sal de cobalto. Para las propiedades adhesivas es ventajosa la utilización de estearatos de cobalto y/o boratos de cobalto y/o naftenatos de cobalto.

De manera sorprendente se ha mostrado que en la mezcla de caucho según la invención se pueden mejorar más los resultados de adhesión y, en concreto, sin elevar la cantidad de compuestos de cobalto. La mezcla de caucho según la invención se caracteriza, por lo tanto, por una adhesión mejorada, especialmente después del envejecimiento, con una cantidad comparativamente reducida de cobalto. Cantidades mayores de compuestos de cobalto, como se encuentran a menudo en la producción industrial de mezclas adhesivas, son tóxicas para muchos seres vivos y conducen a enfermedades de la piel, de los pulmones, del estómago, a daños del hígado, del corazón y de los riñones y a tumores cancerosos. Por lo demás, los compuestos de cobalto en una mezcla de caucho reducen especialmente la resistencia a la fatiga de la mezcla.

La mezcla de caucho según la invención contiene de 0,1 a 5 phr de al menos otro adhesivo con la fórmula de sumas

15

20

25

30

35

45

50

$$M(C_nH_{2n-x}O_2)_y$$

en la que M es un catión de sodio monovalente o catión de magnesio bivalente o catión de hierro trivalente, en la que x es un número entero entre 0 y 2 y en la que y es un número entero entre 1 y 3 y en la que n es un número entero entre 10 y 37.

En el otro adhesivo se trata, por lo tanto, de sal metálica de un ácido carboxílico con 10 a 37 átomos de carbono.

En una forma de realización preferida de la invención, x adopta el valor 0, de manera que en el al menos otro adhesivo se trata de la sal de un ácido alcano. En este caso todos los enlaces-C-C, es decir, todos los enlaces entre dos átomos de carbono, están saturados.

En otra forma de realización preferida de la invención, x adopta el valor 2, de manera que en el al menos otro adhesivo se trata de la sal de un ácido alqueno. En este caso, la cadena de carbono contiene un enlace doble-C=C v. por lo tanto, está insaturado.

De manera especialmente preferida, n es igual a 16, 17 o 18 muy especialmente preferido n es igual a 18.

En una forma de realización especialmente preferida de la invención, n es igual a 18 y x es igual a 0, de manera que al menos otro adhesivo es una sal metálica de ácido estearínico.

M es un catión monovalente o bivalente o trivalente del grupo que consta de sodio y magnesio y hierro.

Por monovalente debe entenderse que el catión de metal en el compuesto químico con la fórmula de sumas indicada anteriormente lleva la carga formal +1. Bivalente y trivalente deben entenderse de manera similar.

En este caso, también es concebible que en metales, que pueden adoptar como catión diferentes cargas formales, exista una mezcla. Así, por ejemplo, el al menos otro adhesivo puede ser, por ejemplo, también una mezcla de dos adhesivos y, en concreto, por ejemplo, de una sustancia con cationes de hierro bivalente y de una sustancia con cationes de hierro trivalentes. Además, es concebible que estén presentes adhesivos con diferentes de los cationes mencionados en la mezcla.

La variable y adopta de acuerdo con la caga formal del catión metálico el valor de un número entero de 1 a 3. Puesto que el grupo carboxilato (COO¹) lleva formalmente una carga negativa, y es en el caso de un catión monovalente igual a 1, en el caso de un catión bivalente igual a 2 y en el caso de un catión trivalente igual a 3.

M es un catión de sodio monovalente o un catión de magnesio bivalente o un catión de hierro trivalente.

Es especialmente preferido que n sea igual a 18 y x sea igual a 0 y M sea un catión de sodio monovalente o un catión de magnesio bivalente o un catión de hierro trivalente, con lo que el al menos otro adhesivo es estearato de sodio o estearato de magnesio o estearato de hierro. En el caso de utilización de al menos una de estas sustancias como adhesivo, se consiguen propiedades adhesivas especialmente buenas de la mezcla de caucho en acero, especialmente después de envejecimiento.

También aquí es concebible que se utilice una mezcla de estearato de sodio y/o estearato de magnesio y/o estearato de hierro.

Se prefiere que la mezcla de caucho contenga el al menos otro adhesivo en cantidades de 0,5 a 2 phr, especialmente preferido en cantidades de 0,5 a 1,5 phr y muy especialmente preferido en cantidades de 0,8 a 1,2

phr.

La mezcla de caucho según la invención contiene con preferencia al menos un negro de carbón como sustancia de relleno apolar.

5

10

15

El negro de carbón se emplea con preferencia en cantidades de 0,1 a 100 phr, especialmente preferido en cantidades de 40 a 100 phr, muy especialmente preferido en cantidades de 40 a 80 phr, en la mezcla de caucho según la invención. De nuevo es especialmente preferido que la mezcla de caucho contenga de 57 a 67 phr de al menos un negro de carbón. De esta manera, se consiguen propiedades especialmente buenas de la mezcla con respecto a las propiedades de rotura.

El negro de carbón empleado presenta en este caso con preferencia un índice de adsorción de yodo según ASTM D 1510 de 30 a 110 mg/g, especialmente preferido de 60 a 110 mg/g y muy especialmente preferido de 70 a 90 mg/g. El índice-DBP según ASTM D 2414 del negro de carbón empleado es con preferencia de 20 a 100 ml/100g, especialmente preferido de 50 a 100 ml/100g y muy especialmente preferido de 60 a 80 ml/100g.

Un negro de carbón de este tipo, con el que se consiguen especialmente buenas propiedades en la mezcla de caucho según la invención es un negro de carbón del tipo N 326 (índice de adsorción de yodo = 82 mg/g; índice-DBP = 72 ml/100g).

20

25

30

35

55

60

La mezcla de caucho puede contener, además, una sustancia de relleno apolar. Como sustancias de relleno apolares se pueden emplear todas las sustancias de relleno polares conocidas por el técnico, como hidróxido de aluminio, dióxido de titanio, óxido de magnesio, ácido silícico, sílice y silicatos en capas. Como sustancias de relleno polares se prefieren sustancias de relleno basadas en óxido de silicio, como sílice y ácido silícico. Con preferencia se utiliza especialmente ácido silícico como sustancias de relleno polares. Los ácidos silícicos empleados en la industria del caucho son, en general, ácidos silícicos precipitados, que se caracterizan especialmente por su superficie. Para la caracterización se indica en este caso la superficie de nitrógeno (BET, Método según Brunauer, Emmett, Teller) según DIN ISO 9277 y DIN 66132 como medida para la superficie interior y exterior de la sustancia de relleno en m²/g y la superficie-CTAB según ASTM D 3765 como medida para la superficie exterior, que se considera a menudo como superficie efectiva del caucho, en m²/g.

Los ácidos silícicos empleados presentan una superficie de nitrógeno de más o igual a  $100 \text{ m}^2/\text{g}$ , con preferencia entre  $100 \text{ y} 250 \text{ m}^2/\text{g}$ , especialmente preferido entre  $140 \text{ y} 200 \text{ m}^2/\text{g}$ . Por lo demás, los ácidos silícicos empelados presentan una superficie-CTAB entre  $100 \text{ y} 200 \text{ m}^2/\text{g}$ , con preferencia entre  $120 \text{ y} 180 \text{ m}^2/\text{g}$  y especialmente preferido entre  $140 \text{ y} 180 \text{ m}^2/\text{g}$ .

La cantidad total de sustancia de relleno puede estar constituida, por lo tanto, sólo de sustancias de relleno apolares o de una combinación de sustancias de relleno polares y apolares.

- Para la mejora de la capacidad de procesamiento y para la ligazón del ácido silícico y de otras sustancias de relleno polares dado el caso presentes en el caucho de dieno se pueden emplear agencias de acoplamiento en mezclas de caucho. Como agencias de acoplamiento se pueden emplear en este caso todas las agencias de acoplamiento conocidas por el técnico.
- Las agencias de acoplamiento, con preferencia agencias de acoplamiento de silano, se emplean en cantidades de hasta 20 phr, con preferencia en cantidades de 0,1 a 15 phr, de manera especialmente preferida en cantidades de 0,5 a 10 phr.
- Las agencias de acoplamiento de silano se pueden añadir también directamente como mezcla con negro de carbón industrial, como por ejemplo TESPT sobre negro de carbón (Nombre comercial X50S® de la Firma Evonik).

Pueden estar presentes en la mezcla de caucho todavía cantidades de hasta 60 phr, con preferencia de 0,1 a 50 phr, especialmente preferido cantidades de 0,1 a 25 phr, de al menos un plastificante. Este plastificante está seleccionado del grupo que consta de aceites minerales y/o plastificantes sintéticos y/o ácidos grasos y/o derivados de ácidos grados y/o resinas y/o cauchos de aceite y/o glicerinas y/o terpenos y/o aceites de biomasa-a-líquido (aceites-BTL) y/o aceites de caucho-a-líquido (aceites-RTL).

Para la adhesión mejorada de la capa de goma y especialmente para el procesamiento mejorado durante la fabricación del producto final, por ejemplo del neumático, es ventajosa la utilización de al menos una resina. La cantidad de la al menos una resina es con preferencia de 0,1 a 5 phr, especialmente preferido de 0,1 a 2 phr y muy especialmente preferido de 0,5 a 1,5 phr.

Con preferencia se emplea al menos una resina fenólica.

### ES 2 627 904 T3

Además, es ventajoso que la mezcla de caucho contenga al menos un aceite mineral. Con preferencia, la mezcla de caucho contiene de 0,1 a 10 phr de al menos un aceite mineral, especialmente preferido de 0,1 a 5 phr y muy especialmente preferido de 1 a 3 phr.

Con preferencia se emplea en la mezcla de caucho RAE (extracto aromático residual) como aceite mineral.

5

Por lo demás, la mezcla de caucho puede contener donadores de metileno, como hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentetramina (HMT). Éstos se pueden añadir en forma pura o aplicados sobre ácido silícico. Los donadores de metileno ceden grupos metileno reactivos durante la vulcanización.

10 Además, la mezcla de caucho de la capa de goma puede contener todavía otros adyuvantes.

El sistema de reticulación contiene esencialmente otros adyuvantes (reticulantes, consumidores de azufre y/o azufre elemental, aceleradores y retardadores), agentes protectores de ozono. agentes antienvejecimiento, como por ejemplo N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DPPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), adyuvantes de la masticación, como por ejemplo 2,2'-dibenzamidodifenildisulfuro (DBD), adyuvantes de procesamiento y otros activadores como óxido de cinc.

Con preferencia, la cantidad de óxido de cinc en la mezcla de caucho es de 0,1 a 10 phr, especialmente preferido de 20 4 a 10 phr y muy especialmente preferido de 6 a 8 phr. De nuevo en una forma muy especialmente preferida, la cantidad de óxido de cinc es de 6,5 a 7,5 phr.

La porción de la cantidad total de otros adyuvantes es de gasta 150 phr, con preferencia hasta 100 phr y muy especialmente preferido de 5 a 50 phr.

25

15

El acelerador está seleccionado con preferencia del grupo que consta de los aceleradores de tiazol y/o los aceleradores de mercapto y/o los aceleradores de sulfenamida y/o los aceleradores de tiocarbamato y/o los aceleradores de tiorama y/o los aceleradores de tiofosfato y/o los aceleradores de tiorama y/o los aceleradores de xatogenato y/o los aceleradores de guanidina.

30

Especialmente preferida es la utilización de un acelerador de sulfenamida, que está seleccionado del grupo que consta de N-ciclohexil-2-benzotiazolsufenamida (CBS) y/o N,N diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiacil-2-sulfenamida (MBS) y/o N-tert.butyl-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS).

En una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene DCBS como acelerador. Éste se ha revelado como especialmente ventajoso, en virtud de la cinética de reacción comparativamente lente, para la adhesión del cordón de acero de la mezcla de caucho.

La mezcla de caucho según la invención se utiliza para la fabricación de neumáticos de vehículos, y para la fabricación de cinturones, correas y mangueras.

En particular, la mezcla de caucho sirve para la fabricación de al menos un componente interno de un neumático de vehículo. En los neumáticos de vehículo se puede tratar de todos los tipos de neumáticos concebibles, en los que se utilizan soportes rígidos.

45

La invención tiene, además, el cometido de crear un soporte rígido, que está envuelto con una mezcla de caucho, en el que el objetivo consiste en una adhesión mejorada de la mezcla de caucho en el soporte rígido.

Este cometido se soluciona por medio de la preparación de un soporte rígido, que está envuelto con la mezcla de caucho según la invención, como se ha descrito anteriormente.

Para los componentes de la mezcla de caucho según la invención se aplican todas las formas de realización mencionadas anteriormente.

El soporte rígido según la invención está constituido con preferencia de al menos un acero. La mezcla de caucho según la invención muestra una adhesión mejorada especialmente en acero.

Es especialmente preferido que el soporte rígido de acero esté recubierto parcial o toralmente con al menos una capa de latón y/o de cinc.

60

Otro cometido de la presente invención consiste en preparar un neumático de vehículo, que presenta una adhesión mejorada, especialmente después de envejecimiento. Este cometido se soluciona por que el neumático de vehículo contiene en al menos un componente al menos un soporte rígido, que está envuelto con la mezcla de caucho según la invención.

Un neumático de vehículo, que contiene en al menos un componente al menos un soporte rígido, que está envuelto con la mezcla de caucho según la invención, presenta una adhesión mejorada después de envejecimiento, por lo demás con las mismas propiedades físicas en el soporte rígido.

Pero la mezcla de caucho según la invención es adecuada también para envolver correas, cinturones y mangueras.

La fabricación de la mezcla de caucho se realiza de acuerdo con el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que se fabrica en primer lugar en una o varias etapas de mezcla una mezcla básica con todos los ingredientes, salvo el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). A través de la adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezcla se genera la mezcla acabada, con la que se envuelve parcial o totalmente el soporte rígido. Esto se realiza por medio de calandrado de la mezcla de caucho, fabricando placas finas a partir de la mezcla de caucho, que se colocan por arriba y por abajo sobre el soporte rígido. En este caso, se realiza la penetración del caucho junto y en el soporte rígido. Después de recortar, se reutilizan estos soportes rígidos provistos con la mezcla de caucho como conoce el técnico para la fabricación de los productos finales necesarios.

Ahora se explica en detalle la invención con la ayuda de ejemplos comparativos y ejemplos de realización, que se agrupan en la Tabla 1. Las mezclas identificadas con "E" son en este caso los ejemplos según la invención, mientras que en la mezcla identificada con "V" se trata de la mezcla comparativo.

En la parte superior de la Tabla se representan en este caso las composiciones de la mezcla, mientras que en la parte inferior de la Tabla se ilustran las propiedades de adhesión correspondientes.

La preparación de la mezcla de realizó en condiciones habituales en tres fases en una mezcladora tangencial de laboratorio. A partir de todos las mezclas se prepararon los cuerpos de ensayo a través de vulcanización óptima a presión a 160°C y con estos cuerpos de ensayo se calcularon para la industria del caucho propiedades típicas del material con los procedimientos de ensayo indicados a continuación. Las condiciones de envejecimiento se deducen a partir de la Tabla 1.

30

35

5

10

15

20

- Adhesión (Cobertura de Caucho a temperatura ambiente RT) y fuerza de extracción (Pullout Force) según ASTM D2229-10
- Viscosidad Mooney según ASTM D1646
- Dureza Shore-A a temperatura ambiente (RT) según DIN ISO 7619-1
- Elasticidad de rebote a RT según DIN 53 512
- Resistencia a tracción, dilatación a rotura y valor de la tensión a 200 % de dilatación estática (Módulo 200) a temperatura ambiente según DIN 53 504.

40 Tabla 1

Componente	Unidad	V1	E1	E2	E3
Poliisopreno	phr	100	100	100	100
Negro de carbón <sup>a)</sup>	phr	62	62	62	62
Resina fenólica	phr	1	1	1	1
Resorcina b)	phr	1,85	1,85	1,85	1,85
Plastificante	phr	2	2	2	2
Agente antienvejecimiento	phr	3	3	3	3
Óxido de cinc	phr	7	7	7	7
HMT/ácido silícico c)	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
Acelerado d)	phr	0,75	0,75	0,75	0,75
Azufre, diluido en aceite e)	phr	6,75	6,75	6,75	
Estearato de cobalto	phr	1,3	1,3	1,3	1,3
Adhesivo A	phr	-	1	-	-
Adhesivo B	phr	-	-	1	-
Adhesivo C	phr				1
Adhesión en acero antes del er	vejecimiento				
Fuerza de extracción	N	327	310	312	307
Cobertura a RT	%	89	88	91	92
Adhesión en acero después de	e envejecimiento (5 días a 105 °C, Vapor)				
Fuerza de extracción	N	83	88	103	99
Cobertura a RT	%	65	66	65	65
Adhesión en acero después de	envejecimiento (14 días a 70 °C, Humedad	)			

## ES 2 627 904 T3

Fuerza de extracción	N	91	123	108	109				
Cobertura a RT	%	65	66	66	66				
Adhesión en acero después del envejecimiento (2 días a 70 °C, Oxígeno)									
Fuerza de extracción	N	92	104	104	100				
Cobertura a RT	%	69	89	83	88				
Propiedades físicas									
Viscosidad Mooney	Unidades Mooney	87	84	86	79				
Carga de rebote a RT	%	45	47	45	46				
Dureza Shore a RT	Shore-A	77	78	78	77				
Resistencia a tracción	MPa	19	19	18	18				
Dilatación a rotura	%	307	287	294	296				
Módulo 200	MPa	13	14	13	13				

Adhesivo A: Estearato de sodio, Fa. Lambda Life

Adhesivo B: Estearato de magnesio, Grado de pureza técnica, Fa. Peter Greven Fett-Chemie GmbH & Co.KG Adhesivo C: Estearato de hierro, Nombre comercial, Fa. Shepherd

10

5

Como se deduce a partir de la Tabla 1, las mezclas de caucho E1, E2 y E3 según la invención muestran sorprendentemente una adhesión mejorada después del envejecimiento en diferentes condiciones que la mezcla comparativa V1. De esta manera se puede conseguir en una mezcla de caucho con un compuesto de cobalto como adhesivo una mejora adicional de la adhesión después del envejecimiento, sin que sea necesaria una cantidad

15 mayor de compuesto(s) de cobalto.

<sup>&</sup>lt;sup>a)</sup> Tipo de negro de carbón: N326 <sup>b)</sup> Resorcina: Grado de pureza técnica

c) HMT/ácido silícico: Hexametilentetramina aplicada sobre ácido silícico; Methenalink®, Fa. Ineos Paraform GmbH

d) Acelerador de sulfenamida DCBS (Benzotiacyl-2-diciclohexilsulfenamida)

e) Azufre diluido en aceite, 33,3 % en peso de aceite.

#### **REIVINDICACIONES**

- 1.- Mezcla de caucho para el recubrimiento de uno o varios soporte(s) rígidos, caracterizada por que contiene al menos los siguientes componentes:
  - al menos un caucho de dieno y
  - de 0,1 a 3 phr de al menos un compuesto de cobalto como un primer adhesivo y
  - de 0,1 a 5 phr de al menos otro adhesivo con la fórmula de sumas:

 $M(C_nH_{2n-x}O_2)_y$ 

10

5

en la que M es un catión de sodio monovalente o catión de magnesio bivalente o catión de hierro trivalente y en la que x es un número entero entre 0 y 2 y en la que y es un número entero entre 1 y 3 y en la que n es un número entero entre 10 y 37.

- 2.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que el caucho de dieno está seleccionado 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.
  - 3.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizado por que n es igual a 16 ó 17 ó 18.

20

- **4.** Soporte rígido, caracterizado por que está envuelto al menos por una mezcla de caucho que contiene al menos los siguientes componentes:
  - al menos un caucho de dieno v
  - de 0,1 a 3 phr de al menos un compuesto de cobalto como un primer adhesivo y
  - de 0,1 a 5 phr de al menos otro adhesivo con la fórmula de sumas:

 $M(C_nH_{2n-x}O_2)_y$ 

30

25

en la que M es un catión de sodio monovalente o catión de magnesio bivalente o catión de hierro trivalente y en la que x es un número entero entre 0 y 2 y en la que y es un número entero entre 1 y 3 y en la que n es un número entero entre 10 y 37.

- 5.- Soporte rígido según la reivindicación 4. caracterizado por que está constituido de al menos un acero.
- 35 6.- Soporte rígido según la reivindicación 5, caracterizado por que el soporte rígido está parcial o totalmente recubierto con al menos una capa de latón y/o cinc.
  - 7.- Neumático de vehículo, caracterizado por que contiene en al menos un componente al menos un soporte rígido según una de las reivindicaciones 4 a 6.

40

- 8.- Utilización de al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 3 para envolver uno o varios soportes rígidos.
- 9.- Utilización de al menos un soporte rígido según una de las reivindicaciones 4 a 6 para mejorar la estabilidad después del envejecimiento de neumáticos de vehículo.