

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 003**

51 Int. Cl.:

C08L 7/00 (2006.01)

C08K 5/01 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.04.2004** **E 04009270 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019** **EP 1589068**

54 Título: **Neumático que contiene una mezcla de caucho**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.01.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**WEINREICH, HAJO y
SÖHNEN, DIETMAR**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 739 003 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

Neumático que contiene una mezcla de caucho.

La invención concierne a un neumático de vehículo con una banda de rodadura dotada de una construcción de tapa y base, en el que la base de la banda de rodadura se fundamenta en una mezcla de caucho sin aceites de proceso aromáticos.

La banda de rodadura de un neumático de vehículo puede fabricarse a partir de una única mezcla. No obstante, es usual hoy en día fabricar la banda de rodadura de neumáticos de vehículo a partir de al menos dos mezclas, una llamada mezcla de tapa y una mezcla de base. La tapa está en contacto con la calzada en el neumático terminado, mientras que la base (llamada también placa inferior) está dispuesta como una delgada placa por debajo de la tapa entre esta tapa y el cinturón. En neumáticos de vehículo que se utilizan en el servicio viario convencional la mezcla para la tapa debe producir en primer lugar una buena adherencia (tracción) sobre todas las superficies de calzada junto con una pequeña abrasión, mientras que la mezcla para la base debe contribuir sobre todo al confort de marcha, una buena manipulación, una alta durabilidad y una baja resistencia a la rodadura. Para que el neumático muestre también buenas propiedades de invierno, la base deberá presentar una alta flexibilidad en frío.

Para que una mezcla de caucho para la base de la banda de rodadura satisfaga los requisitos antes citados, ésta deberá presentar en estado vulcanizado una alta flexibilidad para lograr un buen confort de marcha, una rigidez adecuada, que se refleje, por ejemplo, en el módulo dinámico E' a alta dilatación y alta temperatura, una buena manipulación y un bajo factor de pérdida $\tan \delta$ a 60°C para una baja resistencia a la rodadura. Estas propiedades están normalmente en conflicto una con otra, es decir que cuando una propiedad, por ejemplo la rigidez, se mejora variando la composición de la mezcla, se empeora en general otra propiedad, por ejemplo la flexibilidad.

Se conocen por el documento EP-B-1 179 560 mezclas de caucho para toda la banda de rodadura o la tapa de la banda de rodadura sin aceites de proceso aromáticos. Para evitar marcaciones negras por abrasión y decoloraciones oscuras de superficies por contacto prolongado, las mezclas contienen 5 a 60 phr de un plastificante especial de aceite mineral, 1 a 20 phr de un glicérido y/o un caucho facticio y ácido silícico y negro de carbono en la proporción en peso de 1 : 2 o 20 : 1. Las mezclas para una tapa no se pueden utilizar en general para una base, dado que éstas no traen consigo las propiedades deseadas.

En el documento WO 94/01295 se describen mezclas de caucho sin aceites de proceso aromáticos con negro de carbono del tipo N 660 para costados de neumáticos.

El documento US 2002/0058760 A1 y el documento US 2003/0145930 A1 divulgan mezclas de caucho para componentes de neumático que contienen caucho natural, polibutadieno y negro de carbono.

La presente invención se basa ahora en el problema de proporcionar mezclas de caucho de la reivindicación 1 para la base de la banda de rodadura de neumáticos de vehículo con construcción de capa y base, cuyos vulcanizados se caractericen por una mayor flexibilidad junto con, al mismo tiempo, una alta rigidez. En neumáticos con una base de esta clase se obtiene así un alto confort de marcha y una mejor manipulación.

Este problema se resuelve según la invención por el hecho de que la mezcla de caucho para la base de la banda de rodadura está desprovista de aceites de proceso aromáticos y presenta

- 50 – 95 phr de cis-1,4-poliisopreno,

- 5 – 50 phr de polibutadieno con una proporción cis-1,4 > 90% en moles,

- hasta un máximo de 5 phr de otro caucho diénico,

- 3 – 30 phr de al menos un plastificante de aceite mineral que presenta un contenido de compuestos aromáticos policíclicos, determinado con el extracto DMSO según el método IP 346, de menos de 3% en peso, referido al peso total del plastificante de aceite mineral, y

- 30 – 100 phr de al menos un negro de carbono con un índice de adsorción de yodo de 100 – 180 g/kg y un índice DBP de 100 – 150 cm³/100 g.

El dato phr (partes por cien partes de caucho en peso) empleado en este documento es el dato cuantitativo usual en la industria del caucho para formulaciones de mezclas.

La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos existentes en la mezcla.

Por aceites de proceso aromáticos se entienden plastificantes de aceite mineral que contienen según ASTM D 2140 más de 25%, preferiblemente más de 35% de componentes aromáticos (C_A), menos de 45% de componentes

nafténicos (C_N) y menos de 45% de componentes parafinicos (C_P). La constante de viscosidad-densidad según ASTM D 2140 (VDK) de aceites de proceso aromáticos es superior a 0,9. Asimismo, los aceites de proceso aromático se clasifican según ASTM D 2226 en los tipos de aceite 101 y 102.

- 5 Los compuestos aromáticos policíclicos comprenden hidrocarburos aromáticos que contienen más de tres anillos aromáticos condensados, y los compuestos heterocíclicos derivados de éstos con azufre y/o nitrógeno. Los anillos pueden estar sustituidos con grupos alquilo o cicloalquilo cortos.

10 Sorprendentemente, se ha encontrado que, debido a la combinación especial de 3 – 30 phr de al menos un plastificante de aceite mineral, que presenta un pequeño contenido de compuestos policíclicos, con al menos 30 a 100 phr de al menos un negro de carbono con alta estructura (alto índice DBP) y gran superficie (alto índice de adsorción de yodo) en mezclas que se basan sustancialmente en una combinación de cis-1,4-poliisopreno y polibutadieno, se pueden desacoplar la rigidez y la flexibilidad y la mejora de una propiedad no trae consigo el empeoramiento de la otra. Así, se puede aumentar, por ejemplo, la flexibilidad sin que esto vaya acompañado de un empeoramiento de la rigidez. Si se emplea la mezcla para una base de banda de rodadura, se obtienen de esta manera neumáticos que se caracterizan por una buena manipulación junto con, al mismo tiempo, un confort mejorado. El efecto de la combinación podría tener su fundamento en que, gracias al empleo del plastificante especial de aceite mineral, se mejora la compatibilidad de los dos polímeros cis-1,4-poliisopreno y polibutadieno flexibles a baja temperatura y se aumenta así la rigidez interior. Gracias al empleo simultáneo del negro de carbono especial, que con su alta estructura y su alta superficie se denomina también negro de carbono activo, se conserva sorprendentemente la rigidez, aun cuando aumenta la flexibilidad.

- 20 Las mezclas presentan, además, la ventaja de que los vulcanizados muestran un reducido factor de pérdida $\tan \delta$ a 60°C. Esto produce una reducida resistencia a la rodadura en neumáticos con una base de una mezcla de esta clase. En las mezclas según la invención se mejora también la flexibilidad en frío, a medida con ayuda del módulo dinámico E' a – 15°C, lo que conduce a mejores propiedades de invierno en neumáticos con una base de una mezcla de esta clase.

- 25 La mezcla de caucho contiene 50 – 95 phr de cis-1,4-poliisopreno. Se prefiere el empleo de cis-1,4-poliisopreno con una proporción cis-1,4 > 90% en peso. Por un lado, este poliisopreno puede obtenerse por polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores de Ziegler-Natta o bien empleando litioalquilos finamente distribuidos. Por otro lado, el caucho natural (NR) consiste en este cis-1,4-poliisopreno; la proporción cis-1,4 en caucho natural es superior a 99% en peso. El caucho natural y el poliisopreno sintético (IR) pueden utilizarse combinados uno con otro. Se prefiere especialmente el empleo de caucho natural, ya que los vulcanizados de tales mezclas se caracterizan por una buena resistencia a la fisuración.

Asimismo, la mezcla de caucho contiene 5 – 50 phr de polibutadieno (BR) con una proporción cis-1,4 superior a 90% en peso, el cual puede prepararse, por ejemplo, por polimerización en solución en presencia de catalizadores del tipo de las tierras raras.

- 35 Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, la mezcla de caucho contiene 65 – 75 phr de cis-1,4-poliisopreno y 25 – 35 phr de polibutadieno. Estas mezclas muestran los mejores resultados en lo que se refiere a la rigidez y la flexibilidad.

- 40 La mezcla de caucho reticulable con azufre puede contener, además, hasta 5 phr de otro caucho diénico, tal como, por ejemplo, un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución (L-SBR) o un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (E-SBR).

- 45 Preferiblemente, se utilizan en la mezcla 10 – 20 phr del plastificante de aceite mineral o combinaciones de varios plastificantes de aceite mineral. Esta cantidad de plastificante garantiza una procesabilidad óptima junto con buenas propiedades dinámicas y buena flexibilidad en frío. Como plastificantes de aceite mineral, cuyos contenidos de compuestos aromáticos policíclicos (contenido PCA), determinados con el extracto DMSO según el método IP 346, ascienden a menos de 3% en peso, referido al peso total del plastificante de aceite mineral, se pueden utilizar en principio todos los plastificantes de aceite mineral conocidos para el experto que satisfagan estos valores. Tales plastificantes de aceite mineral son, por ejemplo, MES (**mild extraction solvate**), que se obtiene por extracción con disolvente de destilados de aceites pesados o por tratamiento de destilados de aceites pesados con hidrógeno en presencia de un catalizador (hidrogenación), o TDAE (**treated destillate aromatic extract**). Respecto de estos plastificantes de aceite mineral se hace referencia en este contexto como ejemplo a V. Null, "Safe Process Oils for Tires with Low Environmental Impact", Kautschuk Gummi Kunststoffe, 12/1999, páginas 799-805. El empleo de tales plastificantes de aceite mineral en mezclas de caucho es conocido también, por ejemplo, por el documento EP 0 940 462 A2. Si se emplea un plastificante de aceite mineral con una temperatura de transición vítrea de menos de – 45°C, se puede mejorar aún más la flexibilidad en frío a bajas temperaturas.

- 55 La mezcla de caucho contiene preferiblemente 55 – 75 phr del negro o negros de carbono activos para lograr una rigidez especialmente buena en los vulcanizados de la mezcla.

El negro de carbono activo presenta un índice de adsorción de yodo (según ASTM D 1510) de 100 – 180 g/kg, preferiblemente de 110 – 130 g/kg, y un índice DBP (según ASTM D 2414) de 100 – 150 cm³/100 g, preferiblemente de 120 – 140 cm³/100 g. Se pueden emplear, por ejemplo, negros de carbono de los tipos N-110 y N-121.

- 5 Aparte del negro de carbono activo, la mezcla de caucho puede contener también como materiales de carga otros negros de carbono, ácido silícico, hidróxido de aluminio, silicato estratificado, creta, almidón, óxido de magnesio, óxido de titanio, geles de caucho, etc., en cualquier combinación.

- 10 Para aumentar la rigidez de los vulcanizados de la mezcla es ventajoso añadir a la mezcla 0,5 – 20 phr, preferiblemente 1 – 5 phr de fibras cortas. Con más de 20 phr de fibras cortas se plantean problemas de procesamiento. Las fibras cortas, llamadas también fibras cortadas o fibras de hilatura, son fibras cortadas, por ejemplo a base de poliamida, vidrio, aramida, celulosa u otros materiales textiles, que se utilizan en la industria del caucho, con una longitud media de menos de 10 mm y un diámetro de 1 a 30 µm. Las fibras cortas pueden estar provistas de un sistema adhesivo para mejorar la adherencia a la matriz de elastómero. Preferiblemente, se utilizan fibras cortas de aramida que se caracterizan por una alta resistencia junto con, al mismo tiempo, una alta flexibilidad a la flexión.

- 15 Aparte de los constituyentes ya citados, la mezcla de caucho puede contener otros aditivos usuales en la industria del caucho, como, por ejemplo, otros plastificantes, agentes antienviejamiento, activadores, como, por ejemplo, óxido de titanio y ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico), ceras, resinas y adyuvantes de masticación, en las proporciones en peso usuales.

- 20 La vulcanización se realiza en presencia de azufre o dispensadores de azufre, pudiendo actuar al mismo tiempo algunos dispensadores de azufre como aceleradores de vulcanización. El azufre o los dispensadores de azufre se añaden a la mezcla de caucho en el último paso de mezclado en las cantidades habituales para el experto (0,4 a 4 phr, azufre preferiblemente en cantidades de 1,5 a 2,5 phr).

- 25 Asimismo, la mezcla de caucho puede contener sustancias que influyan en la vulcanización, como aceleradores de vulcanización, retardadores de vulcanización y activadores de vulcanización, en cantidades usuales, para controlar el tiempo necesario y/o la temperatura necesaria de la vulcanización y mejorar las propiedades del vulcanizado. Los aceleradores de vulcanización pueden seleccionarse, por ejemplo, dentro de los grupos de aceleradores siguientes: aceleradores de tiazol, como, por ejemplo, 2-mercaptobenzotiazol, aceleradores de sulfenamida como, por ejemplo, benzotiacil-2-ciclohexilsulfenamida (CBS), aceleradores de guanidina como, por ejemplo, N,N'-difenilguanidina (DPG), aceleradores de ditiocarbamato como, por ejemplo, dibencilditiocarbamato de zinc, disulfuros. Los
30 aceleradores pueden utilizarse también en combinación unos con otros, pudiendo obtenerse efectos sinérgicos.

- 35 La preparación de la mezcla de caucho se efectúa de manera convencional, preparándose generalmente primero en una o varias etapas de mezclado una mezcla base que contiene todos los componentes con excepción del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización), y produciéndose a continuación la mezcla terminada por adición del sistema de vulcanización. Seguidamente, se procesa adicionalmente la mezcla, por ejemplo mediante un proceso de extrusión, y se da a esta mezcla la forma correspondiente. La mezcla recibe la forma de una base de banda de rodadura que en general se extruye juntamente con la mezcla para la tapa de la banda de rodadura a fin de obtener una pieza bruta de banda de rodadura constituida por tapa y base. Una pieza bruta de mezcla de banda de rodadura así producida se coloca como es sabido durante la fabricación de la pieza bruta de neumático de vehículo. Sin embargo, la base de la banda de rodadura puede enrollarse también en forma
40 de una estrecha banda de mezcla de caucho sobre una pieza bruta de neumático que ya contiene todas las partes del neumático con excepción de la banda de rodadura. Se enrolla encima una banda de mezcla para la tapa. Después de la vulcanización del neumático de vehículo con una banda de rodadura dotada de una construcción de tapa y base, el neumático presenta una buena manipulación junto con, al mismo tiempo, un buen confort.

- 45 Se explicará ahora la invención con más detalle ayudándose de ejemplos comparativos y ejemplos de realización que están agrupados en las tablas 1 y 2.

En todos los ejemplos de mezcla contenidos en la tabla 1 los datos cuantitativos indicados son partes en peso que se refieren a 100 partes en peso de caucho total (phr). Las mezclas comparativas están identificadas con V y las mezclas para los neumáticos según la invención están identificadas con E.

- 50 La preparación de las mezclas se realizó en las condiciones usuales en dos etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se fabricaron probetas por vulcanización durante 20 minutos bajo presión a 160°C y con estas probetas se determinaron propiedades típicas del material para la industria del caucho que se relacionan en la tabla 2. Para los ensayos de probetas se aplicaron los procedimientos de ensayo siguientes:

- Dureza Shore A a temperatura ambiente y 70°C según DIN 53 505
- Elasticidad de rebote a temperatura ambiente y 70°C según DIN 53 512

- Módulo de almacenamiento dinámico E' a 55°C según DIN 53 513 por medición con un pretensado estático del 20% y una amplitud de dilatación de 12% a una frecuencia de 10 Hz
- Módulo de almacenamiento dinámico E' a – 15°C según DIN 53 513 por medición con una amplitud de tensión constante de 50 ± 30 N a una frecuencia de 10 Hz
- 5 • Módulo de almacenamiento dinámico E' a 80°C según DIN 53 513 por medición con una amplitud de tensión constante de 50 ± 30 N a una frecuencia de 10 Hz
- Factor de pérdida tg δ a 60°C según DIN 53 513 por medición con una amplitud de tensión constante de 50 ± 30 N a una frecuencia de 10 Hz

Tabla 1

Componentes	Unidad	1(V)	2(V)	3(E)	4(E)
Caucho natural	phr	70	70	70	67
BR ^a	phr	30	30	30	30
Fibras cortas de aramida mezcladas con caucho natural ^b	phr	-	-	-	5
Negro de carbono N-339	phr	70	-	-	-
Negro de carbono N-121	phr	-	63	63	63
Aceite de proceso aromático	phr	13,5	13,5	-	-
TDAE ^c	phr	-	-	13,5	13,5
Resina adhesiva	phr	4	4	4	4
Adyuvante de procesamiento	phr	2	2	2	2
6PPD	phr	1	1	1	1
Óxido de zinc	phr	3	3	3	3
Ácido esteárico	phr	3	3	3	3
Acelerador	phr	3	3	3	3
Azufre	phr	2	2	2	2

^a Alto-cis polibutadieno

^b Rhenogran P91/40 NR, 40%p de fibras cortas de aramida, 60%p de NR, Rheinchemie, Alemania

^c treated detillate aromatic extract

Tabla 2

Propiedades	Unidad	1(V)	2(V)	3(E)	4(E)
Dureza a RT (temp. amb.)	Shore A	71,6	71,7	71,2	77,9
Dureza a 70°C	Shore A	67,1	67,5	66,9	74,3
Carga de rebote a RT (temp. amb.)	%	36,7	38,0	39,6	35,6
Carga de rebote a 70°C	%	51,6	50,6	52,3	48,9
E' a 55°C / 12% de dilatación	MPa	6,5	6,4	6,5	10,0
E' a – 15°C	MPa	32,4	32,5	29,5	54,7
E' a 80°C	MPa	7,78	7,84	7,86	12,7
tg δ a 60°C	-	0,2517	0,2497	0,2245	0,2514

La elasticidad de rebote a temperatura ambiente sirve de medida para la flexibilidad de los vulcanizados. Una mayor elasticidad de rebote es equiparable a una mayor flexibilidad. El módulo dinámico E' a 12% de dilatación y el módulo dinámico E' a 80°C se correlacionan con la rigidez de los vulcanizados bajo carga, significando valores E' mayores una rigidez más alta. Un alto módulo dinámico E' en estas condiciones se considera como indicio de un buen potencial de manipulación de la mezcla al emplearla en neumáticos. Cuando más pequeño sea el módulo dinámico E' a -15°C tanto mayor será la flexibilidad en frío de los vulcanizados. Cuando más pequeña sea $\tan \delta$ a 60°C tanto menor será la resistencia a la rodadura del neumático al emplear la mezcla como base de la banda de rodadura.

En la tabla 2 se puede apreciar que únicamente por combinación de TDAE con el negro de carbono N-121 en mezclas a base de caucho natural y polibutadieno se crean mezclas cuyos vulcanizados se caracterizan por una flexibilidad mejorada junto con, al mismo tiempo, una buena rigidez. Además, la mezcla 3(E) muestra una mejor flexibilidad en frío de los vulcanizados y se ha reducido el valor de $\tan \delta$ a 60°C. Si se emplea la mezcla 3(E) para la base en una banda de rodadura de un neumático de vehículo, resulta entonces un neumático que, en comparación con un neumático dotado de una base de la mezcla 1(V) o 2(V), presenta una mejor manipulación (mayor rigidez), un mayor confort de marcha (mayor flexibilidad) y una baja resistencia a la rodadura (menor $\tan \delta$ a 60°C). Los neumáticos muestran, además, propiedades de invierno mejoradas debido a la flexibilidad en frío mejorada.

La mezcla 4(E) documenta que la rigidez de los vulcanizados puede aumentarse netamente mediante una adición dosificada de fibras cortas, sin que se modifique el valor de $\tan \delta$ a 60°C, es decir que permanece inalterada la resistencia a la rodadura en un neumático.

REIVINDICACIONES

1. Neumático de vehículo con una banda de rodadura dotada de una construcción de tapa y base, en el que la base de la banda de rodadura se fundamenta en una mezcla de caucho vulcanizado con azufre sin aceites de proceso aromáticos, la cual contiene
- 5 - 50 – 95 phr (partes en peso referidas a 100 partes en peso de la masa de caucho total) de cis-1,4-poliisopreno,
- 5 – 50 phr de polibutadieno con una proporción cis-1,4 > 90% en moles,
- hasta un máximo de 5 phr de otro caucho diénico,
- 3 – 30 phr de al menos un plastificante de aceite mineral que presenta un contenido de compuestos aromáticos policíclicos, determinado con el extracto DMSO según el método IP 346, de menos de 3% en peso, referido al peso total del plastificante de aceite mineral, y
- 10 - 30 – 100 phr de al menos un negro de carbono con un índice de adsorción de yodo de 100 – 180 g/kg y un índice DBP de 100 – 150 cm³/100 g.
2. Neumático de vehículo según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el cis-1,4-poliisopreno es caucho natural.
3. Neumático de vehículo según la reivindicación 1 o 2, **caracterizado** por que la mezcla de caucho para la basa de la banda de rodadura contiene 65 – 75 phr de cis-1,4-poliisopreno y 25 a 35 phr de polibutadieno.
- 15 4. Neumático de vehículo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que la mezcla de caucho para la base de la banda de rodadura contiene 10 – 20 phr del plastificante de aceite mineral.
5. Neumático de vehículo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que la mezcla de caucho para la base de la banda de rodadura contiene 55 – 75 phr de negro de carbono.
- 20 6. Neumático de vehículo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que el negro de carbono presenta un índice de adsorción de yodo de 110 – 130 g/kg y un índice DBP de 120 – 140 cm³/100 g.
7. Neumático de vehículo según al menos una de las reivindicaciones anteriores, **caracterizado** por que la mezcla de caucho para la base de la banda de rodadura contiene 0,5 – 20 phr de fibras cortas.
8. Neumático de vehículo según la reivindicación 7, **caracterizado** por que la mezcla de caucho para la base de la banda de rodadura contiene 1 a 5 phr de fibras cortas.
- 25 9. Neumático de vehículo según la reivindicación 7 u 8, **caracterizado** por que la mezcla de caucho para la base de la banda de rodadura contiene fibras cortas de aramida.