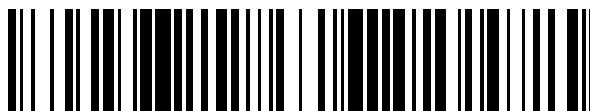


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 765 745**

51 Int. Cl.:

B29B 7/74 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 3/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **10.01.2017 E 17150753 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.11.2019 EP 3196049**

54 Título: **Mezcla de caucho para la capa interna o la cámara de aire de neumáticos de vehículo y neumático de vehículo**

30 Prioridad:

25.01.2016 DE 102016200950

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

10.06.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**NAIK, SHREYAS;
EFIMOV, KONSTANTIN;
JEROMIN, DIETER y
MÜLLER, MATTHIAS-STEPHAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 765 745 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 para la capa interna o la cámara de aire de neumáticos de vehículo y neumático de vehículo

5 La invención se refiere a una mezcla de caucho para la capa interna o la cámara de aire de neumáticos de vehículo y a un neumático de vehículo.

La estanqueidad al aire de neumáticos de vehículo se determina habitualmente a través de una mezcla de caucho que contiene caucho de butilo y/o caucho de halobutilo.

10 Además se conoce añadir a tales mezclas de caucho componentes adicionales, en particular cargas, que mejoran adicionalmente la estanqueidad al aire y/u otras propiedades físicas en conflicto de intereses con la estanqueidad al aire.

15 Así, el documento WO 2010034592 A1 da a conocer una mezcla de caucho para la capa interna de neumáticos de vehículo sin cámara de aire, que contiene, entre otros, caucho de halobutilo y como carga un compuesto mineral, tal como talco o caolín. Tales mezclas de caucho muestran una estanqueidad al aire mejorada y propiedades de fatiga mejoradas.

20 El documento US 2013/281581 A1 da a conocer una mezcla de caucho que contiene un caucho de halobutilo y negro de carbón de pirólisis.

Al mismo tiempo, el revestimiento interno, además de la banda de rodadura y la pared lateral, contribuye también a la resistencia a la rodadura del neumático de vehículo.

25 La presente invención se basa en el objetivo de proporcionar una mezcla de caucho para la capa interna o la cámara de aire de un neumático de vehículo, que basándose en el estado de la técnica presenta una mejora adicional de la estanqueidad al aire y al mismo tiempo indicadores de resistencia a la rodadura mejorados.

30 Este objetivo se alcanza según la invención porque la mezcla de caucho para la capa interna o la cámara de aire de neumáticos de vehículo contiene los siguientes componentes:

- al menos un caucho de butilo y/o caucho de halobutilo y

35 - al menos un negro de carbón de pirólisis y

- al menos una carga en forma de plaquitas.

40 Sorprendentemente se ha encontrado que la mezcla de caucho según la invención en comparación con el estado de la técnica presenta debido a la combinación de dichos componentes una mejora adicional de la estanqueidad al aire y además indicadores de resistencia a la rodadura mejorados.

45 Por neumáticos de vehículo se entienden en el marco de la presente invención tanto neumáticos de vehículo sin cámara de aire con una capa interna (o también denominada cara interna o revestimiento interno) como neumáticos de vehículo con una cámara de aire.

A este respecto, están comprendidos todos los neumáticos de vehículo conocidos por el experto en la técnica, tal como en particular neumáticos de coches, neumáticos de camiones, neumáticos de vehículos de dos ruedas.

50 Los neumáticos de vehículo, que están dotados de una cámara de aire, se denominan en el marco de la presente invención también neumáticos con cámara de aire.

Un objetivo adicional de la presente invención consiste en proporcionar un neumático de vehículo, que presente una estanqueidad al aire mejorada adicionalmente con respecto al estado de la técnica y una resistencia a la rodadura mejorada.

55 Este objetivo se alcanza según la invención porque el neumático de vehículo presenta al menos una mezcla de caucho, que contiene los siguientes componentes:

60 - al menos un caucho de butilo y/o caucho de halobutilo y

- al menos un negro de carbón de pirólisis y

- al menos una carga en forma de plaquitas.

65

El neumático de vehículo según la invención muestra en comparación con el estado de la técnica sorprendentemente una estanqueidad al aire mejorada y una resistencia a la rodadura mejorada, cuando presenta la mezcla de caucho según la invención descrita anteriormente en al menos un componente, en particular al menos un componente interno. Preferiblemente, el neumático de vehículo presenta la mezcla de caucho en el caso de un neumático sin cámara de aire en la capa interna o en el caso de un neumático con cámara de aire en la cámara de aire.

Según una forma de realización preferida de la invención se trata de un neumático de vehículo sin cámara de aire, que presenta al menos una mezcla de caucho según la invención al menos en la capa interna.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención se trata de un neumático con cámara de aire, que presenta al menos una mezcla de caucho según la invención al menos en la cámara de aire.

Es igualmente objeto de la presente invención una cámara de aire para su uso en un neumático con cámara de aire, que contiene al menos una mezcla de caucho según la invención incluyendo formas de realización preferidas.

La mezcla de caucho según la invención se emplea adicionalmente en el desarrollo de mezclas para correas, cintas, en particular para cintas de transporte, y otras cámaras de aire.

A continuación se expondrán más detalladamente los componentes de la mezcla de caucho según la invención. Todas las realizaciones son válidas también para el neumático de vehículo según la invención, que presenta la mezcla de caucho según la invención preferiblemente en al menos un componente interno, de manera especialmente preferible en la capa interna o en la cámara de aire.

La indicación usada en este documento phr (*parts per hundred parts of rubber by weight*, partes por cien partes de caucho en peso) es a este respecto la indicación de cantidad habitual en la industria del caucho para formulaciones de mezcla. A este respecto, la dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales hace referencia siempre a 100 partes en peso de toda la masa de todos los cauchos presentes en la mezcla.

La mezcla de caucho según la invención contiene al menos un caucho de butilo y/o caucho de halobutilo. A este respecto, puede tratarse de todos los tipos conocidos por el experto en la técnica. El caucho de halobutilo es preferiblemente un caucho de clorobutilo y/o un caucho de bromobutilo. También es concebible una mezcla de uno o varios cauchos de butilo con uno o varios cauchos de halobutilo.

La cantidad total de caucho de butilo y/o caucho de halobutilo asciende preferiblemente a de 20 a 100 phr, de manera especialmente preferible a de 50 a 100 phr, de manera muy especialmente preferible a de 70 a 100 phr.

Para el caso en el que la mezcla de caucho contenga menos de 100 phr, es decir, por ejemplo, de 70 a 99,9 phr de caucho de butilo y/o caucho de halobutilo, está contenido al menos un caucho adicional en la mezcla de caucho, de modo que la cantidad total de cauchos contenidos asciende a 100 phr.

El caucho adicional es preferiblemente un caucho de dieno, que se selecciona del grupo compuesto por poliisopreno sintético (IR) y/o poliisopreno natural (NR) y/o caucho natural epoxidado (ENR) y/o copolímero de estireno-butadieno y/o caucho de butadieno (BR) y/o copolímero de estireno-isopreno y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de etileno-propileno-dieno, pudiendo estar modificado el caucho de dieno adicional.

En el caso de la modificación puede tratarse de aquella con grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxi y/o grupos ftalocianina y/o grupos sulfuro de silano. Sin embargo, también se tienen en cuenta modificaciones adicionales, conocidas por el experto en la técnica, también denominadas funcionalizaciones. Un componente de tales funcionalizaciones pueden ser átomos de metal.

En particular se utilizan terpolímero de estireno-isopreno-butadieno o caucho de etileno-propileno-dieno en la producción de artículos de goma técnicos, tales como cintas, correas y cámaras de aire.

De manera especialmente preferible, el al menos un caucho adicional se selecciona del grupo compuesto por poliisopreno sintético (IR) y/o poliisopreno natural (NR) y/o caucho natural epoxidado (ENR) y/o copolímero de estireno-butadieno y/o caucho de butadieno (BR).

La mezcla de caucho según la invención contiene al menos un negro de carbón de pirólisis, que se produjo preferiblemente por medio de pirólisis a partir de neumáticos usados y/o residuos de producción vulcanizados de la producción de neumáticos y/o cámaras de aire vulcanizadas.

De manera especialmente preferible se produjo el negro de carbón de pirólisis a partir de neumáticos usados y/o cámaras de aire, de manera muy especialmente preferible a partir de neumáticos usados.

En el caso de residuos de producción vulcanizados de la producción de neumáticos puede tratarse de todas las mezclas de caucho vulcanizadas concebibles para neumáticos de vehículo, que incluyen mezclas de caucho combinadas con soportes de resistencia.

5 El experto en la técnica conoce el negro de carbón de pirólisis. Se obtiene tal como se describe, por ejemplo, en "Rubber Chemistry and Technology", vol. 85, n.º 3, páginas 408 a 449 (2012), en particular en las páginas 438 y 440 y 442, mediante la descomposición térmica de materiales orgánicos a de 550 a 800°C con exclusión de oxígeno o por medio de pirólisis a vacío a temperaturas comparativamente reducidas en el intervalo de 500°C.

10 En el marco de la presente invención, en el caso de los materiales orgánicos se trata preferiblemente de neumáticos usados y/o residuos de producción vulcanizados de la producción de neumáticos y/o cámaras de aire vulcanizadas, es decir productos de residuos que se generan, que tienen que desecharse. La pirólisis y obtención de negro de carbón de pirólisis a partir de los mismos, que según la invención se añade de nuevo a mezclas de neumático, representa por consiguiente un proceso de reciclado.

15 Un negro de carbón de pirólisis de este tipo se diferencia de negros de carbón conocidos, tales como negros de carbón industriales, en particular los negros de carbón ASTM tal como N660, entre otros, en el mayor contenido de ceniza y al mismo tiempo el menor contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAK), tal como puede desprenderse, por ejemplo, de la página principal de la empresa BlackBear Carbon BV,
20 <http://www.blackbearcarbon.com/rfp-international/>.

En el marco de la presente invención, por la expresión "negro de carbón de pirólisis, que se produjo por medio de pirólisis a partir de neumáticos usados y/o residuos de producción vulcanizados de la producción de neumáticos y/o cámaras de aire vulcanizadas" se entienden todos los negros de carbón de pirólisis a partir de neumáticos usados
25 y/o residuos de producción vulcanizados de la producción de neumáticos y/o cámaras de aire vulcanizadas conocidos por el experto en la técnica, prefiriéndose las formas de realización expuestas.

En el marco de la presente invención, por el término "negros de carbón industriales" se entienden los negros de carbón conocidos para mezclas de neumático, que no son negros de carbón de pirólisis, que según Römpp-Online-Lexikon © 2016 Georg Thieme Verlag KG (versión 08.01.2016) presentan habitualmente un contenido de ceniza de
30 menos del 1% en peso y son en particular los denominados negros de carbón de horno, negros de carbón de gas o negros de carbón de llama.

Sorprendentemente, en la mezcla de caucho según la invención en combinación con caucho de butilo y/o caucho de halobutilo mediante el negro de carbón de pirólisis se consigue una mejora de la estanqueidad al aire y de los
35 indicadores de resistencia a la rodadura. Preferiblemente, a este respecto se sustituye una parte o toda la cantidad del negro de carbón contenido en la mezcla de caucho para la capa interna conocido en el estado de la técnica, tal como, por ejemplo, N660, por negro de carbón de pirólisis.

40 Un negro de carbón de pirólisis adecuado puede obtenerse, por ejemplo, de la empresa BBC con el nombre comercial BBC500 o de la empresa Pyrolyx AG con el nombre comercial CB e 603.

El negro de carbón de pirólisis contenido según la invención presenta preferiblemente un contenido de ceniza de desde el 5 hasta el 30% en peso, de manera especialmente preferible del 10 al 30% en peso, de manera muy
45 especialmente preferible del 10 al 20% en peso. Según una forma de realización preferida de la invención, el contenido de ceniza asciende a del 15 al 20% en peso.

El contenido de ceniza se refiere solo al negro de carbón de pirólisis y se determina por medio de análisis termogravimétrico (TGA) según la norma ASTM D1506 del negro de carbón de pirólisis.

50 Con un contenido de ceniza de este tipo se consigue una estanqueidad al aire especialmente buena de la mezcla de caucho según la invención o del neumático de vehículo según la invención.

El negro de carbón de pirólisis contenido según la invención presenta además preferiblemente un contenido en
55 azufre de más del 1% en peso, de manera especialmente preferible más del 2% en peso, de manera muy especialmente preferible del 2 al 6% en peso, a su vez de manera muy especialmente preferible del 2 al 4% en peso y a su vez de manera muy especialmente preferible del 2,2 al 4% en peso.

Con un contenido de azufre de este tipo se consigue una estanqueidad al aire especialmente buena de la mezcla de
60 caucho según la invención o del neumático de vehículo según la invención.

El contenido de azufre se refiere solo al negro de carbón de pirólisis y se determina por medio de la norma ASTM D4239 del negro de carbón de pirólisis.

El negro de carbón de pirólisis contenido según la invención presenta además preferiblemente un contenido de carbono de desde el 64 hasta el 87% en peso, de manera especialmente preferible del 74 al 87% en peso, de manera muy especialmente preferible del 78 al 87% en peso.

- 5 El experto en la técnica conoce que los porcentajes en peso de negro de carbón de pirólisis se componen de la ceniza contenida, azufre y principalmente (> 50% en peso) carbono.

- 10 El negro de carbón de pirólisis contenido según la invención presenta preferiblemente un índice de absorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de desde 100 hasta 130 g/kg y un índice DBP según la norma ASTM D 2414 de desde 50 hasta 100 ml/100 g, de manera especialmente preferible de 75 a 95 ml/100 g.

La mezcla de caucho según la invención puede contener, tal como se describió anteriormente, además del negro de carbón de pirólisis contenido al menos uno o varios negros de carbón industriales.

- 15 Los negros de carbón preferidos y conocidos, en particular para la capa interna de neumáticos de vehículo, son en particular N660 y N550.

- 20 con un índice DBP según la norma ASTM D 2414 de desde 60 hasta 130 ml/100 g, preferiblemente de 75 a 95 ml/100 g.

El índice DBP según la norma ASTM D 2414 determina el volumen de absorción específico de un negro de carbón por medio de ftalato de dibutilo.

- 25 Un negro de carbón adecuado es, por ejemplo, el negro de carbón N 660 con un índice de absorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 36 g/kg y un índice DBP según la norma ASTM D 2414 de 90 ml/100 g.

La cantidad del negro de carbón de pirólisis contenido asciende preferiblemente a de 3 a 80 phr, de manera especialmente preferible a de 3 a 50 phr.

- 30 Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, la mezcla de caucho contiene de 25 a 60 phr, preferiblemente de 25 a 50 phr, de manera muy especialmente preferible de 40 a 50 phr, de al menos un negro de carbón de pirólisis. Con esto se consiguen una estanqueidad al aire especialmente buena e indicadores de resistencia a la rodadura especialmente buenos.

- 35 La cantidad de negro de carbón contenido adicionalmente (negro de carbón industrial) asciende a de 0 a 77 phr, preferiblemente de 0 a 47 phr, de manera especialmente preferible de 5 a 35 phr.

- 40 Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, la mezcla de caucho contiene 0 phr de un negro de carbón adicional. Con esto se consiguen una estanqueidad al aire especialmente buena e indicadores de resistencia a la rodadura mejorados.

Según una forma de realización ventajosa adicional de la invención, la mezcla de caucho contiene de 5 a 30 phr de un negro de carbón adicional.

- 45 La mezcla de caucho según la invención contiene para una estanqueidad al aire muy buena de la mezcla de caucho, en particular para la capa interna de neumáticos de vehículo, tal como se conoce en el estado de la técnica, al menos una carga en forma de plaquitas, tal como filosilicatos y/o compuestos de mezcla seca, que contiene al menos el 25% en peso de al menos una modificación de hidrosilicato de aluminio delaminado, presentando la modificación de hidrosilicato de aluminio delaminado una rejilla de dos capas. Tales cargas se describen en el documento WO 2010034592 A1.

La carga en forma de plaquitas puede describirse mediante la forma de las partículas, determinándose la denominada relación de aspecto.

- 55 Ha resultado ser ventajoso que la relación de aspecto, es decir la relación de la longitud con respecto a la anchura de las partículas (L/B), ascienda a entre 1,0 y 2,8, preferiblemente entre 1,0 y 2,0 y de manera especialmente preferible entre 1,2 y 1,5. Para determinar la relación de aspecto se midieron las partículas con ayuda de un procedimiento de análisis de imágenes automático con detector CCD, Sysmex FPIA-3000 de la empresa Malvern Instruments Ltd. Para detalles adicionales con respecto a la analítica de medición se remite en este punto a las fichas técnicas correspondientes y a la información de dicho fabricante, que en parte también están disponibles en su página principal.

- 65 Además, el índice de laminaridad (*lamellarity index*) de la modificación de hidrosilicato de aluminio delaminado asciende a de 2 a 15, preferiblemente de 2 a 10, de manera especialmente preferible de 2 a 5. El índice de laminaridad es una medida de la morfología, es decir del grado de delaminación (desfoliación de las capas); en el caso de una misma finura de la modificación de hidrosilicato de aluminio delaminado (determinada mediante

difracción láser), un mayor índice de laminaridad indica una mayor estructura. El índice de laminaridad se determina mediante la siguiente fórmula:

$$\text{Índice de laminaridad} = \frac{(\text{Tamaño de partícula de la difracción láser}) - (\text{Tamaño de partícula de la sedimentación})}{(\text{Tamaño de partícula de la sedimentación})}$$

Para la determinación del tamaño de partícula mediante sedimentación se usó un aparato de medición de tamaño de partícula SediGraph 5100 de la empresa Micromeritics Instruments, Alemania. Preferiblemente, en el caso del filosilicato se trata de talco. El talco es un silicato de magnesio con la fórmula $\text{Mg}_3[(\text{OH})_2/\text{Si}_4\text{O}_{10}]$, tal como puede desprenderse, por ejemplo, de Römpp-Online-Lexikon, © 2016 Georg Thieme Verlag KG (versión 08.01.2016). El talco es un filosilicato de tres capas.

El compuesto de mezcla seca tiene preferiblemente un contenido de agua de desde el 0 hasta el 2%, preferiblemente desde el 0 hasta el 1%. Este contenido de agua es atribuible esencialmente, pero no exclusivamente, a la presencia de agua de cristalización.

La rejilla de dos capas de la modificación de hidrosilicato de aluminio delaminado es preferiblemente una rejilla de dos capas dioctaédrica.

Se prefiere que en el caso de la modificación de hidrosilicato de aluminio delaminado se trate de $\text{Al}_2[(\text{OH})_4/\text{Si}_2\text{O}_5]$ delaminado, lo que también se conoce con el nombre caolinita. Por consiguiente, en el caso del compuesto de mezcla seca puede tratarse de un caolín.

En una forma de realización especialmente preferida, el compuesto de mezcla seca contiene adicionalmente al menos el 40% de un silicato de tres capas di- o trioctaédrico del grupo de los filosilicatos y/o al menos el 10% de una modificación de cuarzo cristalina o cuarzo amorfo. A este respecto, el dato de porcentaje se refiere al peso total del compuesto de mezcla seca.

Con respecto a la clasificación de los silicatos de tres capas di- o trioctaédricos se remite a modo de ejemplo a Matthes, Mineralogie, Springer-Lehrbuch, 3ª edición, 1990, págs. 129 y ss.

De manera especialmente preferible la carga en forma de plaquitas se selecciona del grupo compuesto por talco y caolín, siendo concebible también una mezcla de varias de dichas cargas. De este modo se consigue un buen nivel de la estanqueidad al aire de la mezcla de caucho según la invención.

La cantidad de la carga en forma de plaquita asciende preferiblemente a de 5 a 100 phr, preferiblemente de 5 a 60 phr y según una forma de realización preferida a de 35 a 60 phr, de manera especialmente preferible a de 35 a 50 phr, de manera muy especialmente preferible a de 35 a 45 phr. En el caso de una mezcla de dos o varias de dichas cargas en forma de plaquita los datos de cantidad se refieren a la cantidad total de las cargas en forma de plaquita, tal como en particular talco y/o caolín. Con tales cantidades de dichas cargas adicionales se consiguen estanqueidades al aire muy buenas con otras propiedades muy buenas de la mezcla de caucho.

Además es concebible que la mezcla de caucho contenga al menos un ácido silícico. En el caso del ácido silícico puede tratarse de los tipos de ácido silícico conocidos por el experto en la técnica, que son adecuados como carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, se prefiere especialmente que se use un ácido silícico precipitado, finamente dividido, que presenta una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de desde 35 hasta 350 m^2/g , preferiblemente desde 35 hasta 260 m^2/g , de manera especialmente preferible desde 100 hasta 260 m^2/g y de manera muy especialmente preferible desde 130 hasta 235 m^2/g , y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de desde 30 hasta 400 m^2/g , preferiblemente desde 30 hasta 250 m^2/g , de manera especialmente preferible desde 100 hasta 250 m^2/g y de manera muy especialmente preferible desde 110 hasta 230 m^2/g . Tales ácidos silícicos conducen a ventajas en el procesamiento de la mezcla debido a una reducción del tiempo de mezclado con propiedades de producto constantes, que conducen a una productividad mejorada. Por consiguiente, como ácidos silícicos pueden utilizarse, por ejemplo, tanto aquellos del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la empresa Evonik como ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo, Zeosil® 1165 MP de la empresa Rhodia).

La mezcla de caucho según la invención puede contener preferiblemente cantidades lo más reducidas posible, es decir preferiblemente de 0 a 10 phr, de manera especialmente preferible de 0 a 2 phr, de cargas adicionales. A las cargas adicionales (no de refuerzo) en el marco de la presente invención pertenecen carbonato de calcio, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho así como fibras (tales como, por ejemplo, fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa). Cargas de refuerzo dado el caso adicionales son, por ejemplo, nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* (CNT), incluyendo CNT discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxi y carbonilo), grafito y grafeno y la denominada "carga de fase doble de carbono-silíce".

El óxido de cinc no pertenece en el marco de la presente invención a las cargas.

En el caso de que en la mezcla de caucho esté contenido al menos un ácido silícico, está contenido además preferiblemente al menos un agente de acoplamiento, en forma de silano o de un compuesto orgánico de silicio. A este respecto, pueden utilizarse uno o varios agentes de acoplamiento de silano diferentes en combinación entre sí.

Por consiguiente, la mezcla de caucho puede contener una mezcla de diferentes silanos. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el mezclado del caucho o de la mezcla de caucho (*in situ*) o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de un pretratamiento (modificación previa). A este respecto, como agentes de acoplamiento de silano pueden usarse todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la técnica para su uso en mezclas de caucho. Además, la mezcla de caucho puede contener activadores y/o agentes adicionales para la unión de cargas, en particular negro de carbón. A este respecto, puede tratarse, por ejemplo, del compuesto dado a conocer, por ejemplo, en el documento EP 2589619 A1 ácido S-(3-aminopropil)tiosulfúrico y/o sus sales de metal, con lo que en particular en el caso de la combinación con al menos un negro de carbón como carga se obtiene propiedades físicas muy buenas de la mezcla de caucho.

En la mezcla de caucho pueden estar presentes además de 0 a 100 phr, preferiblemente de 0,1 a 70 phr, preferiblemente de 0,1 a 30 phr, de al menos un plastificante. A estos pertenecen todos los plastificantes conocidos por el experto en la técnica tal como plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, por ejemplo, MES (solvato de extracción suave) o RAE (extracto aromático residual) o TDAE (extracto aromático destilado tratado) o aceites de caucho-líquido (TAL) o aceites de biomasa-líquido (BTL) preferiblemente con un contenido de compuestos aromáticos policíclicos de menos del 3% en peso según el método IP 346 o facticios o resinas plastificantes o polímeros líquidos, cuyo peso molecular promedio (determinación por medio de GPC = cromatografía de permeación en gel, basándose en la norma BS ISO 11344:2004) se encuentra entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se utilizan polímeros líquidos como plastificantes, entonces estos no se incluyen como caucho en el cálculo de la composición de la matriz de polímero.

El plastificante se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por los plastificantes mencionados anteriormente.

Los aceites minerales se prefieren especialmente como plastificantes.

En el caso de usar aceite mineral, este se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por DAE (extractos aromáticos destilados) y/o RAE (extracto aromático residual) y/o TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (solventes extraídos suaves) y/o aceites nafténicos.

Por lo demás, la mezcla de caucho según la invención puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales. A estos aditivos pertenecen

a) agentes antienviejecimiento, tales como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difetil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),

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

c) ceras,

d) resinas, en particular resinas adhesivas, que no son resinas plastificantes,

e) adyuvantes de masticación, tales como, por ejemplo, disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD) y

f) adyuvantes de procesamiento, tales como, por ejemplo, sales de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, jabones de cinc, y ésteres de ácidos grasos y sus derivados.

En particular en el caso de usar la mezcla de caucho según la invención para los componentes internos de un neumático o de un artículo de goma técnico, que tienen un contacto directo con los soportes de resistencia presentes, se añade a la mezcla de caucho por regla general además un sistema de adherencia adecuado, a menudo en forma de resinas adhesivas.

El porcentaje de cantidad de la cantidad total de aditivos adicionales asciende a de 3 a 150 phr, preferiblemente de 3 a 100 phr y de manera especialmente preferible de 5 a 80.

En el porcentaje de cantidad total de los aditivos adicionales se encuentran además de 0,1 a 10 phr, preferiblemente de 0,2 a 8 phr, de manera especialmente preferible de 0,2 a 4 phr, de óxido de cinc (ZnO).

A este respecto, puede tratarse de todos los tipos conocidos por el experto en la técnica de óxido de cinc, tal como, por ejemplo, granulado o polvo de ZnO. El óxido de cinc usado convencionalmente presenta por regla general una

superficie BET de menos de 10 m²/g. Sin embargo, también puede usarse un óxido de cinc con una superficie BET de desde 10 hasta 100 m²/g, tal como, por ejemplo, los denominados “nano-óxidos de cinc”.

Es habitual añadir a una mezcla de caucho para la reticulación de azufre con aceleradores de vulcanización óxido de cinc como activador en la mayoría de los casos en combinación con ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico). El azufre se activa entonces mediante la formación de complejos para la vulcanización.

La vulcanización se realiza dado el caso en presencia de azufre y/o donadores de azufre y con ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de vulcanización al mismo tiempo como donadores de azufre y utilizándose azufre y/o donadores de azufre así como aceleradores de vulcanización en las cantidades conocidas en el estado de la técnica.

El azufre y/o los donadores de azufre así como uno o varios aceleradores se añaden en la última etapa de mezclado en dichas cantidades a la mezcla de caucho.

A este respecto, el acelerador se selecciona del grupo compuesto por aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina.

Se prefiere el uso de al menos un acelerador de sulfenamida, que se selecciona del grupo compuesto por N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiacil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o disulfuro de 2,2'-dibenzotiacilo (MBTS) y/o N-terc-butil-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS).

También pueden utilizarse sistemas formadores de red adicionales, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, con los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas formadores de red, tal como se describen en el documento WO 2010/049216 A2, en la mezcla de caucho. Este sistema contiene un agente de vulcanización, que se reticula con una funcionalidad mayor de cuatro y al menos un acelerador de vulcanización. El agente de vulcanización, que se reticula con una funcionalidad mayor de cuatro, tiene, por ejemplo, la fórmula general (1):



en la que G es un grupo hidrocarbonado cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarbonado polivalente y/o un grupo siloxano polivalente, que contiene de 1 a 100 átomos; conteniendo cada Y seleccionado independientemente de un grupo activo para caucho funcionalidades que contienen azufre; y siendo a, b y c números enteros, para los que es aplicable independientemente: a igual a de 0 a 6; b igual a de 0 a 8; y c igual a de 3 a 5.

El grupo activo para caucho se selecciona preferiblemente de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarbonado y un grupo tiosulfonato de sodio (grupo de sal multicolor).

Además, en la mezcla de caucho pueden estar presentes retardantes de la vulcanización.

La producción de la mezcla de caucho según la invención tiene lugar según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que en primer lugar en una o varias etapas de mezclado se produce una mezcla básica con todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que incluyen en la vulcanización). Mediante la adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se genera la mezcla final, pudiendo añadirse sustancias, que también tienen un efecto retardador de la vulcanización, tal como MBTS, también en una de las etapas de mezcla básica. La mezcla final se procesa adicionalmente, por ejemplo, mediante una operación de extrusión o de calandrado y se lleva a la forma correspondiente. El experto en la técnica conoce en general procedimientos para la producción de neumáticos de vehículo, en particular de la capa interna de neumáticos sin cámara de aire y cámaras de aire de neumáticos con cámara de aire.

La invención se explicará ahora más detalladamente mediante ejemplos comparativos y de realización, que se resumen en la tabla 1. A este respecto, las mezclas identificadas con “E” son mezclas según la invención, mientras que en el caso de las mezclas identificadas con “V” se trata de mezclas comparativas.

Por consiguiente, los valores indicados bajo V1 son valores de una mezcla comparativa del estado de la técnica.

En todos los ejemplos de mezcla contenidos en la tabla, los datos de cantidad indicados son partes en peso, que se refieren a 100 partes en peso del caucho total (phr).

La producción de la mezcla tuvo lugar en las condiciones habituales en dos etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se produjeron probetas mediante vulcanización y con estas probetas se determinaron propiedades de material típicas para la industria del caucho. Para las pruebas descritas anteriormente en las probetas se emplearon los siguientes procedimientos de prueba:

ES 2 765 745 T3

- dureza Shore-A a temperatura ambiente (TA) según la norma DIN ISO 7619-1
- resiliencia a temperatura ambiente y 70°C según la norma DIN 53 512
- resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y valor de tensión al 300% (módulo 300) de alargamiento estático a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- permeabilidad al aire según la norma DIN 53 536 a 70°C de temperatura del aire
- factor de pérdida máximo (máx.) $\tan \delta$ (tangente delta) de la medición dinámica-mecánica a 55°C según la norma DIN 53 513, barrido de deformación (en inglés “*strain sweep*”)

Sustancias usadas

- a) Exxon Chlorobutyl 1066, empresa ExxonMobile
- b) Caolín: caolín W, empresa Erbsloeh Lohrheim GmbH
- c) Negro de carbón: índice DBP = de 75 a 95 ml/100 g; contenido de ceniza = como máximo el 1% en peso
- d) Negro de carbón de pirólisis: índice DBP = 90 ml/100 g, índice de yodo = 115 g/kg, contenido de ceniza = 18,4% en peso, contenido de azufre = 2,4% en peso.
- e) Otros aditivos: plastificante, resina adhesiva, óxido de cinc, ácido esteárico, azufre, acelerador MBTS.

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	E1	E2	E3
Caucho de halobutilo ^{a)}	phr	100	100	100	100
Caolín ^{b)}	phr	40	40	40	40
Negro de carbón ^{c)}	phr	45	30	15	-
Negro de carbón de pirólisis ^{d)}	phr	-	15	30	45
Otros aditivos ^{e)}	phr	25	25	25	25
Propiedades					
Permeabilidad a los gases	10E-17*m ² /(Pa*s)	4,1	4,0	3,5	3,2
Resistencia a la tracción	MPa	6,1	6,5	6,0	5,8
Alargamiento a la rotura	%	905	875	753	710
Módulo 300	MPa	2,3	2,5	2,8	2,8
Dureza Shore a TA	Shore A	51	49	49	48
Resiliencia a TA	%	8,5	8,5	8,4	8,4
Resiliencia a 70°C	%	32,9	34,9	37,3	37,2
Tan. Delta máxima		0,26	0,247	0,237	0,23

Como puede desprenderse de la tabla 1, las mezclas de caucho según la invención E1 a E3 muestran en comparación con V1 en el caso de la sustitución de una parte o de toda la cantidad de negro de carbón convencional (negro de carbón industrial) sorprendentemente resiliencias a 70°C mejoradas y por consiguiente indicadores de resistencia a la rodadura mejorados. Al mismo tiempo, las mezclas de caucho E1 y E2 y E3 muestran una menor permeabilidad a los gases, con lo que presentan una estanqueidad al aire mejorada.

Además las otras propiedades, tal como en particular la resistencia a la tracción y las rigideces, permanecen a un nivel comparable.

Un neumático de vehículo, que contiene la mezcla de caucho según la invención en la capa interna o en la cámara de aire, muestra por consiguiente una estanqueidad al aire mejorada adicionalmente y una resistencia a la rodadura optimizada.

REIVINDICACIONES

- 1.- Mezcla de caucho para la capa interna o la cámara de aire de neumáticos de vehículo, que contiene los siguientes componentes:
- 5
- al menos un caucho de butilo y/o caucho de halobutilo y
 - al menos un negro de carbón de pirólisis, y
- 10
- al menos una carga en forma de plaquitas.
- 2.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque el negro de carbón de pirólisis presenta un contenido de ceniza según la norma ASTM D1506 de desde el 5 hasta el 30% en peso.
- 15
- 3.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1 o 2, caracterizada porque el negro de carbón de pirólisis presenta un contenido de azufre según la norma ASTM D4239 de más del 1% en peso.
- 4.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque la cantidad del negro de carbón de pirólisis contenido asciende a de 3 a 80 phr.
- 20
- 5.- Mezcla de caucho según la reivindicación 4, caracterizada porque la cantidad del negro de carbón de pirólisis contenido asciende a de 25 a 60 phr.
- 6.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada porque contiene de 20 a 100 phr de al menos un caucho de butilo y/o caucho de halobutilo.
- 25
- 7.- Neumático de vehículo, que presenta al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 8.- Neumático de vehículo según la reivindicación 7, en cuyo caso se trata de un neumático de vehículo sin cámara de aire y presenta la mezcla de caucho al menos en la capa interna.
- 30
- 9.- Neumático de vehículo según la reivindicación 7, en cuyo caso se trata de un neumático con cámara de aire y presenta la mezcla de caucho al menos cámara de aire.
- 35
- 10.- Cámara de aire para su uso en un neumático con cámara de aire, que contiene al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 6.