

(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS
ESPAÑA



(11) Número de publicación: **2 563 327**

(51) Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/54 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
B60C 9/02 (2006.01)
C08K 5/098 (2006.01)
C08L 61/12 (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **02.08.2012 E 12741014 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2753476**

(54) Título: **Neumático de vehículo**

(30) Prioridad:

09.09.2011 DE 102011053451

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

14.03.2016

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

**KRAMER, THOMAS;
RECKER, CARLA;
KREYE, MARC y
TORBRÜGGE, THORSTEN**

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 563 327 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 de vehículo

La invención se refiere a un neumático de vehículo con carcasa radial, que presenta una mezcla de caucho reticulado con azufre que contiene 70 a 100 phr (partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los cauchos totales en la mezcla) de caucho natural, hasta 30 phr de al menos un polibutadieno, hasta 15 phr de al menos un negro de carbono, 20 a 100 phr de al menos un ácido silícico, al menos un agente de acoplamiento de silano y un sistema adhesivo.

El dato phr (partes por cien partes de caucho en peso) utilizado en este documento es en este caso la cantidad cuantitativa habitual en la industria del caucho para recetas de mezcla. La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere en este caso siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

Los neumáticos de vehículo están reforzados con soportes de resistencia textiles o metálicos, p. ej., con un cordón de acero latonado, con el fin de resistir elevadas solicitudes mecánicas. Los neumáticos de vehículo presentan, p. ej., un cordón de acero latonado en el cinturón, en el núcleo del talón y, eventualmente, en la carcasa. Con el fin de garantizar la durabilidad de la asociación caucho vulcanizado-soporte de resistencia, la mezcla de cauchos (mezcla de revestimiento de caucho) a embutir debe mostrar una buena adherencia con el soporte de resistencia, no debiendo mermarse la adherencia por el envejecimiento y el almacenamiento en húmedo. Los vulcanizados deberían presentar, además, una elevada estabilidad dinámica y mecánica y una escasa tendencia a la formación y el desarrollo de grietas.

La adherencia de caucho vulcanizado a soportes de resistencia textiles tiene lugar a través de impregnación (p. ej. con resinas de resorcinol-formaldehído en combinación con látices de caucho, RFL-Dip) en el proceso directo con mezclas adhesivas, o a través de disoluciones adhesivas a base de caucho no vulcanizado con poliisocianatos.

La adherencia caucho vulcanizado-metal puede ser influida positivamente mediante la adición de las denominadas resinas de refuerzo en la mezcla de revestimiento de caucho. Como resinas de refuerzo se conocen, p. ej., lignina, resinas de fenol-formaldehído con endurecedores y resinas poliméricas. Para mejorar la adherencia caucho vulcanizado-metal es conocido desde hace tiempo utilizar sales de cobalto y/o un sistema de resorcinol-formaldehído-ácido silícico o un sistema de resorcinol-formaldehído como aditivos para las mezclas de revestimiento de caucho. Las mezclas de revestimiento de caucho con sales de cobalto y un sistema de resorcinol-formaldehído-ácido silícico son conocidas, p. ej., de KGK Kautschuk Gummi Kunststoffe Nº 5/99, págs. 322-328, de GAK 8/1995, pág. 536 y del documento EP-A-1 260 384.

En mezclas de revestimiento de caucho conocidas se emplean como cargas negro de carbono y/o ácido silícico en las siguientes relaciones de negro de carbono a ácido silícico: 100 : 0 a 80 : 20, así como 20 : 80 a 0 : 100.

Neumáticos de vehículos conforme a la cláusula precaracterizante de la reivindicación 1 son conocidos a partir del documento DE 696 02 212 T2. Una mezcla con caucho natural, ácido silícico, agente de acoplamiento de silano y sistema adhesivo se emplea allí como mezcla de revestimiento de caucho para el cinturón, estableciéndose a las mezclas de revestimiento de caucho del cinturón requisitos, por ejemplo en relación con la acumulación de calor, muy distintos a, p. ej., revestimientos de caucho de carcasa que, habitualmente, deben presentar una elevada estabilidad frente a la fatiga, con el fin de que puedan resistir en la zona de la pared lateral la compresión de resorte del neumático. Como ácido silícico se emplea, p. ej., un ácido silícico altamente dispersable. Se ha de conseguir que se reduzca la resistencia a la rodadura del neumático, sin que se perjudiquen las demás propiedades tales como adherencia, resistencia al desgaste, conservabilidad en particular del cinturón, o la fabricación del neumático. Por ácido silícico altamente dispersable se entiende en este caso un ácido silícico que puede descomponerse o bien desaglomerarse y, por lo tanto, puede ser dispersado (distribuido) de manera particularmente bien y uniforme en una matriz elastomérica. Esta distribución particularmente buena puede identificarse mediante fotografías de microscopio electrónico u óptico. Los ácidos silícicos comercializados por la razón social Evonik Industries Ultrasil® VN2 y Ultrasil® VN3 no pertenecen a ácidos silícicos altamente dispersables. El uso de ácido silícico altamente dispersable ha de reducir a un mínimo la fatiga del material de la mezcla vulcanizada y, con ello, el riesgo de que la mezcla se desprenda de soportes de resistencia. Los ácidos silícicos altamente dispersables utilizados en el documento DE 696 02 212 T2 para mezclas del cinturón presentan un índice CTAB ≤ 125 m²/g.

La presente invención tiene por misión proporcionar neumáticos de vehículo que se distingan por una vida útil prolongada.

Este problema se resuelve, conforme a la invención, debido a que la mezcla de caucho es el revestimiento de caucho de la carcasa y el ácido silílico presenta un índice CTAB conforme a la norma ASTM D 3765 de más de 100 m²/g.

Sorprendentemente, se ha comprobado que la disposición de la mezcla de caucho como revestimiento de caucho de la carcasa puede impedir de manera eficaz la formación de grietas y el desarrollo de grietas, en particular en la zona de la tela de fijación en el talón y, con ello, puede mejorar considerablemente la vida útil del neumático.

El revestimiento de caucho de la carcasa contiene 70 a 100 phr de caucho natural (NR), tratándose de polisopreno sintetizado por vía bioquímica en vegetales, con un contenido en cis-1,4 de más de 99%.

Como caucho adicional, el revestimiento de caucho de la carcasa contiene hasta 30 phr, preferiblemente 15 a 25 phr de al menos un polibutadieno (BR). Para propiedades de adherencia particularmente buenas y para un buen comportamiento en el tratamiento, el polibutadieno es uno con un contenido en cis de más de 95% en peso o un polibutadieno Li funcionalizado, p. ej., BR1250 H de la razón social Nippon Zeon, o los polibutadienos funcionalizados tal como se describe en el documento EP 2 289 990 A1.

El revestimiento de caucho de la carcasa puede contener hasta 15 phr de al menos un negro de carbono. Así pues, sin embargo, también puede estar totalmente exento de negro de carbono. Como tipos de negro de carbono entran en consideración aquellos que son habituales para mezclas de revestimiento de caucho, por ejemplo negro de carbono del tipo N 326.

En el revestimiento de caucho de la carcasa están contenidas 20 a 100 phr, preferiblemente 40 a 80 phr, de al menos un ácido silílico con un índice CTAB mayor que 100 m²/g. Conforme a ello, sin embargo, pueden presentarse también varios de estos ácidos silílicos uno junto a otro en la mezcla.

Con el fin de continuar mejorando el comportamiento al agrietamiento de la mezcla, se ha manifestado ventajoso que el ácido silílico presente un índice CTAB conforme a la norma ASTM D 3765 mayor que 130 m²/g, de manera correspondiente a una gran superficie específica sin los poros en los que no se introduce el bromuro de cetiltrimetilamonio.

Conforme a un perfeccionamiento preferido de la invención, la vida útil del neumático puede continuar mejorándose al utilizar como ácido silílico un ácido silílico altamente dispersable. Por ácidos silílicos altamente dispersables se agrupan en esta solicitud aquellos ácidos silílicos que son conocidos por el experto en la materia como bien y uniformemente dispersables en la matriz elastomérica. Se pueden adquirir en el comercio como los denominados ácidos silílicos HD, p. ej., como Ultrasil® 7000 de la razón social Evonik Industries o Zeosil® 1165 MP de la razón social Rhodia. Muestran una estabilidad estructural claramente mejorada al aplicar fuerzas externas y, por lo tanto, se pueden distribuir bien en la mezcla.

Para mejorar la capacidad de tratamiento y para el enlace del ácido silílico y de otras cargas polares eventualmente presentes al caucho de dieno se emplean agentes de acoplamiento de silano en el revestimiento de caucho de la carcasa. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol de la superficie del ácido silílico durante la mezcladura del caucho o bien de la mezcla de caucho (*in situ*) o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). Como agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse en este caso todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la materia para su uso en mezclas de caucho. Agentes de acoplamiento de este tipo conocidos del estado de la técnica son organosilanos bifuncionales que en el átomo de silicio poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxy como grupo de partida y que como otra funcionalidad presentan un grupo que, eventualmente después de la disociación, puede pasar a formar una reacción química con los dobles enlaces del polímero. En el caso del grupo mencionado en último lugar puede tratarse, p. ej., de los siguientes grupos químicos: -SCN, SH, -NH₂ o -S_x (con x = 2-8). Así, como agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse, p. ej., 3-mercaptopropiltriethoxsilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxsilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre tal como, p. ej., 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el correspondiente disulfuro o también mezclas a base de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos en los distintos sulfuros. En este caso, TESPT puede añadirse, por ejemplo, también como mezcla con negro de carbono industrial (nombre comercial X50S de la razón social Evonik Industries). También pueden emplearse como agente de acoplamiento de silano mercaptosilanos bloqueados tal como se conocen, p. ej., en el documento WO 99/09036. También pueden emplearse silanos tal como se describe en el documento WO 2008/083241 A, el documento WO 2008/083242 A1, el documento WO 2008/083243 A1 y el documento WO 2008/083244 A1. Se pueden utilizar, p. ej., silanos que son comercializados bajo el nombre NXT en diferentes variantes por la razón social Momentive Performance Materials, USA, o aquellos que son comercializados bajo el nombre VP Si 363 por la razón social Evonik Industries.

El revestimiento de caucho de la carcasa puede contener, junto a negro de carbono y los ácidos silílicos altamente dispersables, también además otras cargas tales como otros ácidos silílicos, aluminosilicatos, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

5 El revestimiento de caucho de la carcasa contiene un sistema adhesivo. En función de que el revestimiento de caucho vulcanizado de la carcasa tenga que emplearse para soportes de resistencia textiles o metálicos, pasa a emplearse un sistema adhesivo para la adherencia de caucho vulcanizado-textil o un sistema adhesivo para la adherencia de caucho vulcanizado-metal.

10 Conforme a un perfeccionamiento preferido de la invención, la carcasa contiene soportes de resistencia metálicos. Los soportes de resistencia metálicos se emplean, por ejemplo en neumáticos para vehículos industriales como material de la carcasa. La mejora del comportamiento frente al agrietamiento repercute de manera particularmente ventajosa en el caso de soportes de resistencia metálicos, dado que éstos están expuestos de manera intensificada a la corrosión en el caso de pérdida de adherencia y formación de grietas, lo cual influye fuertemente sobre la vida útil del neumático del vehículo.

15 Si el revestimiento de caucho de la carcasa se emplea para el engomado de soportes de resistencia metálicos, en particular cordón de acero, se utiliza preferiblemente un sistema adhesivo de cordón de acero a base de sales de cobalto orgánicas y resinas de refuerzo y más de 2,5 phr de azufre.

20 Las sales de cobalto orgánicas se emplean habitualmente en cantidades de 0,2 a 2 phr. Como sales de cobalto pueden utilizarse, p. ej., estearato, borato, borato, alcanoatos, naftenato, rodinato, octoato, adipato, etc. de cobalto. Como resinas de refuerzo pueden emplearse resinas de resorcinal-formaldehído, por ejemplo resinas de resorcinal-hexametoximetilmelamina (HMMM) o resinas de resorcinal-hexametilentetramina (HEXA) o resinas de fenol modificadas, por ejemplo de los tipos Alnovol®. De las resinas de resorcinal pueden emplearse también los condensados previos.

25 Conforme a un perfeccionamiento ventajoso de la invención, el revestimiento de caucho de la carcasa contiene menos de 15 phr de coadyuvantes del proceso, debiéndose entender por ello aceites y otras sustancias reductoras de la viscosidad. En el caso de estos coadyuvantes del proceso puede tratarse, por ejemplo, de aceites plastificantes o resinas plastificantes. Se ha comprobado que la cantidad de coadyuvantes del proceso, que se añaden para una mejor mezcladura, extrusión y calandrado de la mezcla, puede reducirse fuertemente en comparación con mezclas habituales y las mezclas de acuerdo con la invención presentan, a pesar de ello, un buen comportamiento de tratamiento con una viscosidad moderada y los vulcanizados presentan buenas propiedades 30 dinámico-mecánicas.

Como otros aditivos, la mezcla de cauchos puede contener otros áridos habituales en partes en peso habituales tales como aceleradores de la vulcanización, retardantes de la vulcanización, óxido de zinc y agentes protectores frente al envejecimiento.

35 La preparación del revestimiento de caucho de la carcasa tiene lugar de un modo habitual, en donde, primeramente, por norma general, se prepara una mezcla base, que contiene todos los componentes, con excepción del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización), en una o varias etapas de mezcladura y, a continuación, mediante la adición del sistema de vulcanización, se crea la mezcla final. A continuación, la mezcla se continúa tratando.

40 El revestimiento de caucho de la carcasa puede emplearse para el engomado de carcassas textiles o metálicas. Preferiblemente, se emplea, sin embargo, como revestimiento de caucho de una carcasa de cordón de acero de un neumático de vehículo industrial.

La invención se ha de explicar ahora con mayor detalle con ayuda de ejemplos comparativos y de realización que están recopilados en la Tabla 1.

45 En el caso de todos los ejemplos de mezcla contenidos en las tablas, los datos cuantitativos indicados son partes en peso que están referidas a 100 partes en peso del caucho total (phr). Las mezclas comparativas están indicadas con una V, la mezcla de revestimiento de caucho de la carcasa de acuerdo con la invención lo está con una E. La mezcla V(1) es un revestimiento de caucho de la carcasa para carcassas de acero a base de una mezcla de negro de carbono/ácido silílico con poco ácido silílico; la mezcla V(2) es un revestimiento de caucho de la carcasa puro con contenido de negro de carbono para carcassas de acero. La mezcla E(3) contiene frente a ello sólo ácido silílico del tipo Ultrasil® VN3 3 en una cantidad de 55 phr. La mezcla E(4) contiene un ácido silílico altamente dispersable del tipo Zeosil® 1165 MP en una cantidad de 60 phr. En las mezclas, las cantidades de azufre y acelerador se ajustaron de manera que las mezclas presentaban un valor de tensión equiparable con una extensión de 300%.

La preparación de la mezcla tenía lugar bajo condiciones habituales en varias etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas, se produjeron probetas mediante vulcanización durante 20 minutos bajo presión a 160°C, y con estas probetas se determinaron las propiedades del material típicas para la industria del caucho con los procesos de ensayo indicados en lo que sigue.

- 5 • dureza Shore-A a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 505
 • elasticidad de rebote a temperatura ambiente y 70°C conforme a la norma DIN 53 512
 • resistencia a la tracción a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 504
 • alargamiento a la rotura a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 504
10 • esfuerzo de tensión (módulo) a una extensión de 50 y 300% a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 504
 • densidad de energía de rotura determinada en el ensayo de tracción conforme a la norma DIN 53 504, en donde la densidad de energía de rotura es el trabajo necesario hasta la rotura, referida al volumen de la muestra,
15 • factor de pérdida tan δ_{\max} a 55°C como valor máximo por encima del barrido por extensión a partir de la mezcla dinámico-mecánica conforme a la norma DIN 53 513.

Además, las mezclas se caracterizaron en relación con su vida útil dinámica con ayuda de un "Tear Fatigue Analyzer" (TFA) (analizador de la fatiga al desgarre). Procesos de ensayo típicos se describen, p. ej., en Kautschuk Gummi Kunststoffe 45 (12), 1064 y siguientes (1992). Los resultados que se presentan se alcanzaron con una solicitud pulsado de 30/5 Hz y extensiones dinámicas de 5 a 8%. En la evaluación se determinó la posible entrada de energía para una vida útil de 100 kciclos.

Además, se llevaron a cabo ensayos para la estabilidad al desgarre por fatiga como número de cambios de carga hasta la rotura de una muestra en forma de haltera bajo un ciclo de extensión que se repite constantemente con una frecuencia de 104 ± 8 min-1, determinado con un Fatigue to Failure Tester (abreviado: FTF – dispositivo de ensayo de la fatiga hasta el fallo) de Monsanto a una extensión de 68% y 23°C.

25 Además, neumáticos de vehículos industriales de una dimensión de 315/70 R22,5 se proveyeron con una carcasa de acero con las mezclas V(1), V(2) y E(3) como mezcla de revestimiento de caucho de la carcasa y la durabilidad del neumático se examinó en un banco de pruebas interno a una temperatura ambiente constante de 38°C. El proceso de ensayo típico contiene un aumento escalonado de la carga hasta el fallo del neumático.

30

Tabla 1

Componentes	Unidad	V(1)	V(2)	E(3)	E(4)
Caucho natural	phr	100	100	80	80
Polibutadieno ^a	phr	-	-	20	20
Negro de carbono N 326	phr	51	60	-	-
Ácido silícico A ^b	phr	8	-	55	-
Ácido silícico B ^c	phr	-	-	-	60
Agente de acoplamiento de silano ^d	phr	-	-	8,5	9,3
Coadyuvante del proceso	phr	7	5	5	5
Agente protector frente al envejecimiento	phr	2	1,8	4	4
Sal de cobalto orgánica	phr	1,3	0,5	0,4	0,4
Resina a base de resorcinol y donante de formaldehido	phr	2,6	4,6	5	5
Óxido de zinc	phr	8	9,5	8	8
Acelerador	phr	1,6	1	1,4	1,5
Azufre	phr	5,5	4,4	4,0	4,3
Propiedades					
Dureza Shore A a TA	Shore A	73	72	74	78
Elasticidad de rebote a TA	%	44	42	45	41
Elasticidad de rebote a 70°C	%	60	62	56	53
Resistencia a la tracción a TA	MPa	20	20	23	22
Alargamiento a la rotura a TA	%	387	384	538	495
Esfuerzo de tensión 50 %	MPa	1,9	1,7	1,9	2,3
Esfuerzo de tensión 300 %	MPa	17,8	15,9	12,6	13,4
Densidad de energía de rotura	J/cm ³	27	36	51	45
tan δ _{máx} a 55 °C	-	0,138	0,142	0,142	0,154
Energía TFA a 100 kciclos	kPa	61	145	150	165
Energía FTF a 68 % de extensión	k ciclos	120	207	384	>400
Tiempo de funcionamiento del tambor hasta el fallo	H	190	223	258	263

^apolibutadieno alto-cis^bUltrasil® VN3, índice CTAB = 165 m²/g, Evonik Industries, Alemania^cZeosil® 1165 MP, índice CTAB = 155 m²/g, Rhodia, Alemania^dagente de acoplamiento de silano sobre negro de carbono en la relación ponderal 1:1, X 50-S® Evonik Industries, Alemania

A partir de los valores para la formación de grietas y el desarrollo de grietas, de la adherencia y del tiempo de funcionamiento del tambor resulta claro que en el caso de emplear la mezcla como revestimiento de caucho de la carcasa se puede alcanzar una vida útil claramente prolongada del neumático. Resultados todavía mejores se alcanzan con un ácido silícico altamente dispersable con un índice CTAB de 155 m²/g.

REIVINDICACIONES

1. Neumático de vehículo con carcasa radial, que presenta una mezcla de caucho reticulada con azufre que contiene
 - 70 a 100 phr (partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los cauchos totales en la mezcla) de caucho natural,
 - hasta 30 phr de al menos un polibutadieno,
 - hasta 15 phr de al menos un negro de carbono,
 - 20 a 100 phr de al menos un ácido silícico,
 - al menos un agente de acoplamiento de silano y
 - un sistema adhesivo,
- 5 caracterizado por que la mezcla de caucho es el revestimiento de caucho de la carcasa y el ácido silícico presenta un índice CTAB conforme a la norma ASTM D 3765 de más de 100 m²/g.
- 10 2. Neumático de vehículo según la reivindicación 1, caracterizado por que el al menos un polibutadieno se elige de un polibutadieno con un contenido en cis de más de 95% en peso o un polibutadieno Li funcionalizado.
- 15 3. Neumático de vehículo según la reivindicación 1 ó 2 según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que contiene 40 a 80 phr de ácido silícico.
4. Neumático de vehículo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que el ácido silícico presenta un índice CTAB conforme a la norma ASTM D 3765 de más de 130 m²/g.
5. Neumático de vehículo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que el ácido silícico es un ácido silícico altamente dispersable.
- 20 6. Neumático de vehículo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la carcasa contiene soportes de resistencia mecánicos.
7. Neumático de vehículo según la reivindicación 6, caracterizado por que el sistema adhesivo es un sistema adhesivo de cordón de acero a base de sales de cobalto orgánicas y resinas de refuerzo y más de 2,5 phr de azufre.
- 25 8. Neumático de vehículo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la mezcla de caucho contiene menos de 15 phr de coadyuvantes del proceso.
9. Neumático de vehículo según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que es un neumático de vehículo industrial.