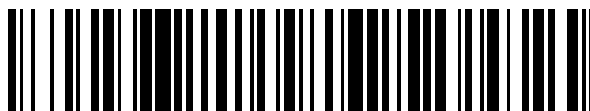


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 950 044**

51 Int. Cl.:

C08L 21/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 23/28 (2006.01)

C08L 97/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.09.2020** **E 20197864 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.05.2023** **EP 3974470**

54 Título: **Composición de caucho para un revestimiento interior para neumáticos de vehículos**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
04.10.2023

73 Titular/es:

SUNCOAL INDUSTRIES GMBH (50.0%)
Rudolf-Diesel-Strasse 15
14974 Ludwigsfelde, DE y
KOEHLER INNOVATION & TECHNOLOGY GMBH
(50.0%)

72 Inventor/es:

SCHWAIGER, BERNHARD;
WITTMANN, TOBIAS y
PODSCHUN, JAKOB

74 Agente/Representante:

ELZABURU, S.L.P

ES 2 950 044 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

Composición de caucho para un revestimiento interior para neumáticos de vehículos

Campo de la invención

5 La invención se refiere a composiciones de caucho, en particular a composiciones de caucho vulcanizable y vulcanizado para revestimientos interiores de neumáticos de vehículos. Además, la invención se refiere a un kit de piezas para su producción y a un procedimiento para su producción y procesamiento posterior, así como a un procedimiento para la producción de neumáticos. Además, la invención se refiere al uso de cargas especiales a partir de materias primas renovables para la producción de composiciones de caucho, en particular para revestimientos interiores.

10 Antecedentes de la invención

Los neumáticos de vehículos tienen una estructura compleja. Los requisitos para estos son correspondientemente variados. Por un lado, deben garantizarse distancias de frenado cortas en carreteras secas y mojadas y, por otro lado, deben tener buenas propiedades de abrasión y baja resistencia a la rodadura. Además, los neumáticos de vehículos deben cumplir con los requisitos legales.

15 Para garantizar el variado perfil de rendimiento, los componentes individuales del neumático están especializados y consisten en una variedad de diferentes materiales, como metales, materiales textiles poliméricos y diferentes componentes basados en caucho.

20 Dependiendo del diseño de los neumáticos, se hace una distinción entre neumáticos radiales, neumáticos diagonales y neumáticos diagonales cinturados ("bias-belted"). Un neumático típico, ejemplificado por un neumático cinturado de diseño radial, incluye al menos un cinturón, una cubierta de cinturón, una banda de rodadura, tiras de refuerzo, flancos, vértices, cables de talón, un revestimiento interior y una carcasa.

25 El cinturón generalmente consiste en capas trenzadas de alambre de acero, que están engomadas y retorcidas. Sirve esencialmente para la resistencia estructural del neumático en estado inflado. El cinturón también asegura la estabilidad de conducción al acelerar, frenar y tomar curvas. Influye en la resistencia a la rodadura y tiene un impacto significativo en el kilometraje del neumático.

La cubierta del cinturón ubicada entre la banda de rodadura y el cinturón superior sirve para mejorar la resistencia a alta velocidad y limita el diámetro del neumático a medida que aumenta la velocidad.

30 La banda de rodadura es esencialmente responsable de las características de conducción. La mezcla de caucho de la banda de rodadura determina a este respecto el comportamiento frente a la abrasión y las características dinámicas de conducción en distintas condiciones climáticas (sobre carreteras mojadas y secas, con clima cálido y frío, sobre hielo y nieve). La configuración del perfil es, a su vez, en gran parte responsable del comportamiento del neumático en hidroplaneo y en mojado, así como en la nieve, y también determina el comportamiento del ruido.

Las tiras de refuerzo se utilizan opcionalmente en el área del vértice para mejorar aún más la resistencia, así como las características de conducción del neumático.

35 El flanco protege la carcasa del daño lateral y de los efectos meteorológicos. La mezcla de caucho para el flanco es flexible y resistente a la abrasión y contiene niveles relativamente altos de aditivos para la protección contra el envejecimiento y el ozono.

40 El vértice se asienta sobre el cable del talón/núcleo del talón. Su forma y configuración aseguran la estabilidad de conducción e influyen en la precisión de la dirección y el confort de la suspensión. Las mezclas de caucho para el vértice suelen ser muy consistentes y relativamente duras, lo que se garantiza, entre otras cosas, por un alto grado de reticulación mediante sistemas de vulcanización de alta dosis y por la elección de las cargas.

45 El cable del talón es la parte interna del talón del neumático y consiste en alambres de acero trenzados recubiertos de goma que se enrollan en un anillo y sujetan firmemente el neumático a la llanta. El talón del neumático (también llamado base del neumático) presiona contra la pestaña de la llanta y sella herméticamente el neumático en el diseño habitual sin cámara. Los alambres y cables de acero en el neumático, en el núcleo del talón, el cinturón o incluso la carcasa de un neumático con acero macizo deben estar firmemente conectados a la mezcla de caucho circundante para que actúen como un conjunto. Para este propósito, los alambres de acero se recubren a menudo con latón o bronce. Solo entonces se conforman en piezas con una mezcla de adhesión de alambres, que a su vez se ensamblan en un neumático crudo. Las mezclas de adhesión de alambres son relativamente consistentes, resistentes al agrietamiento debido a una alta proporción de goma natural y logran una conexión firme con el recubrimiento de latón o bronce, por ejemplo, mediante aditivos de resina especiales y una alta proporción de azufre. La conexión permanente se forma durante la vulcanización.

La carcasa forma la estructura básica del neumático y consiste en una o más capas de tejido textil (rayón, nailon, poliéster, aramida) o capas de cuerdas de acero (para camiones, LKW) incrustadas en goma. La carcasa se somete

a tensión por la presión del aire del neumático y, por lo tanto, es esencialmente responsable de la transmisión de potencia entre la llanta y la banda de rodadura/carretera. Está conectada al talón del neumático en la base del neumático y mantiene así el neumático unido. La carcasa funciona como un conjunto entre las capas de cuerdas, que garantizan la resistencia y la transmisión de potencia, y una mezcla de goma que recubre las cuerdas paralelas. Debido a la constante deformación del neumático, la mezcla de cuerdas debe ser resistente a la fatiga, lo que generalmente se logra combinando caucho natural y cauchos sintéticos, pero al mismo tiempo también debe estar firmemente conectada a las cuerdas. Para este propósito, las cuerdas se recubren con una mezcla de caucho después de retorcerlas. Las cuerdas así acabadas se recubren con la mezcla de caucho sin vulcanizar. Los sistemas de resina en las mezclas especiales reaccionan luego con el acabado del cordón durante la vulcanización para formar un conjunto permanente.

Como se ha descrito anteriormente, los neumáticos modernos generalmente no tienen cámara. El denominado revestimiento interior es una capa en gran medida impermeable al aire de una composición de caucho dispuesta radialmente en el interior. También se llama alma interior o placa interior y sirve para que el aire bombeado en el neumático no se escape durante un largo período de tiempo, ya que la presión del aire tiene un impacto significativo sobre las características de conducción y la durabilidad del neumático. Además, la presión interna influye sobre la resistencia a la rodadura del neumático. Una disminución en la presión del aire conduce a una mayor deformación dinámica del neumático, lo que a su vez conduce a que parte de la energía cinética se convierta indeseablemente en energía térmica. Esto tiene un impacto negativo sobre el consumo de combustible del vehículo y, por lo tanto, también sobre las emisiones de dióxido de carbono asociadas.

Además, el revestimiento interior protege la carcasa de la difusión de aire y humedad y, por lo tanto, previene que se dañen los refuerzos de la carcasa y/o el cinturón. Para que el revestimiento interior permanezca lo más hermético posible, también debe presentar una buena resistencia al desgarramiento y la fatiga para que no se desarrollen grietas durante la conducción que perjudiquen la hermeticidad.

Debido a este perfil especial de requisitos, las mezclas de caucho para revestimientos interiores tienen composiciones completamente diferentes en cuanto a los cauchos para utilizar, las cargas para utilizar así como las proporciones en peso de los elementos entre sí que las mezclas de caucho de los demás elementos de neumáticos, pero aún deben ser compatibles con los elementos adyacentes del neumático, en particular, presentar una buena adhesión con estos. Además del tipo de caucho, las cantidades mínimas de los diferentes cauchos en la mezcla de caucho también juegan un papel, al igual que distintos parámetros y propiedades específicos de las cargas utilizables.

Se utilizan como cauchos para el revestimiento interior, entre otros, cauchos de halobutilo tales como caucho de clorobutilo o caucho de bromobutilo, ocasionalmente combinados con otros cauchos. Los cauchos de butilo y halobutilo presentan una baja permeabilidad a los gases. La combinación de cauchos de halobutilo con otros cauchos, como por ejemplo el caucho natural, se realiza por motivos de aumento de la adhesividad de fabricación, reducción de costes y ajuste de las propiedades mecánicas.

La hermeticidad del revestimiento interior se puede aumentar aún más mediante la dosificación de cargas voluminosas con poca o ninguna actividad en la mezcla de caucho. Las cargas usadas hasta la fecha incluyen, en particular, negros de horno.

Para prevenir la formación de grietas bajo tensiones dinámicas, los revestimientos interiores deben presentar un módulo de elasticidad equilibrado y una dureza adecuada, lo que, sin embargo, generalmente está reñido con una alta proporción de cargas no activas. Por lo tanto, a menudo se añaden plastificantes de aceite mineral a la composición de caucho, lo que reduce el módulo de elasticidad y la dureza de la composición, pero al mismo tiempo aumenta nuevamente la permeabilidad a los gases, lo que da como resultado un intervalo óptimo relativamente estrecho para las cantidades de plastificante de aceite mineral y carga utilizadas.

Además, muchas cargas, como por ejemplo los negros de humo de tipo N 660, tienen densidades relativamente altas de aproximadamente $1,8 \text{ g/cm}^3$ o más. En consecuencia, las composiciones de caucho compuestas de dichas cargas igualmente presentan igualmente una mayor densidad y, por lo tanto, un mayor peso para el mismo volumen. Sin embargo, la mayor densidad de la carga también significa que el revestimiento interior y, en última instancia el neumático, son más pesados, lo que a su vez se traduce en un mayor consumo de combustible.

Además, los negros de carbón (carbon black) se producen petroquímicamente por combustión incompleta o pirólisis de hidrocarburos. Sin embargo, desde un punto de vista medioambiental, el uso de combustibles fósiles para la producción de cargas debe evitarse o reducirse al mínimo. En cambio, el objetivo debe ser proporcionar cargas basadas en biomasa para compuestos que cumplan con los variados requisitos de los revestimientos interiores.

En el campo de la producción de composiciones de caucho, entre otros para uso en neumáticos en general, se divulga en el documento WO 2017/085278 A1 el uso de la denominada lignina HTC, una lignina convertida por carbonización hidrotérmica, como carga sustituta del negro de carbón.

Las ligninas son biopolímeros sólidos que se almacenan en las paredes celulares de las plantas y, por lo tanto, provocan la lignificación de las células vegetales. Por lo tanto, están contenidas en materias primas biorrenovables y,

en forma carbonizada hidrotérmicamente, tienen potencial como una alternativa ecológica al negro de carbón en las composiciones de caucho.

Sin embargo, el uso de dichas cargas en composiciones especiales de caucho, como las que se encuentran por ejemplo en los revestimientos interiores, no se describe explícitamente, especialmente porque no se conocen las posibles interacciones de los cauchos del revestimiento interior, que a menudo portan átomos reactivos, con los grupos superficiales reactivos de las ligninas HTC y las propiedades resultantes de los cauchos vulcanizados están completamente inexploradas.

También el documento WO 2017/194346 A1 describe la utilización de ligninas HTC en mezclas de caucho para componentes de neumáticos, en particular junto con un compuesto donante de metileno como por ejemplo la hexa(metoximetil)melamina, para aumentar la rigidez de un componente de caucho endurecido de un neumático y, entre otras cosas, para reemplazar las resinas fenólicas y/o en combinación con agentes de acoplamiento basados en silano. Uno de los cometidos mencionados en el documento WO 2017/194346 consiste en reducir la resistencia a la rodadura de los neumáticos. Como materiales de caucho adecuados se citan caucho natural, caucho de polibutadieno, caucho de estireno-butadieno y caucho de poliisopreno. El documento WO 2017/194346 A1 divulga la idoneidad de las mezclas de caucho allí descritas para las zonas de la banda de rodadura de un neumático, los flancos y el talón del neumático. No se describe una mezcla de caucho que cumpla los requisitos de un revestimiento interior.

También el documento EP 3 470 457 A1 divulga composiciones de caucho que contienen azufre vulcanizables para neumáticos de vehículos. Los carbones HTC obtenidos a partir de distintos materiales de partida se utilizaron como cargas para los cauchos de estireno-butadieno polimerizados con disolvente (SSBR) probados que se produjeron, entre otros, por adición de halógenos metálicos y presentan superficies BET de más de 180 m²/g. Entre estos, han destacado como especialmente preferibles aquellos carbones HTC que tienen una superficie BET de 90 a 140 m²/g, que deben presentar una mayor rugosidad superficial y una funcionalidad superficial optimizada.

En el repaso del estado de la técnica, existe por lo tanto una necesidad especial de composiciones de caucho o mezclas de caucho que sean adecuadas para revestimientos interiores de neumáticos, que contengan como cargas materiales sustitutivos del negro de humo respetuosos con el medio ambiente basados en materias primas renovables, y proporcionen composiciones de caucho vulcanizado que cumplan los requisitos para revestimientos interiores de neumáticos, en particular en términos de hermeticidad y resistencia al desgarro, y que preferiblemente presenten una densidad más baja que las composiciones de caucho que contienen negro de humo y una buena resistencia al desgarro y resistencia a la propagación del desgarro.

Sumario de la invención

Los problemas subyacentes de la invención podrían resolverse proporcionando una composición de caucho que comprende

un componente de caucho, que

comprende al menos un caucho de halobutilo seleccionado del grupo que consiste en caucho de bromobutilo y caucho de clorobutilo, y

un componente de carga, que

comprende al menos una carga F1, que

tiene un contenido de ¹⁴C en el intervalo de 0,20 a 0,45 Bq/g de carbono;

tiene un contenido de carbono en el intervalo de 60 % a 85 % en peso referido a la carga anhidra y sin cenizas;

presenta una superficie STSA en el intervalo de 10 m²/g de carga hasta 50 m²/g de carga; y

presenta grupos hidroxilo ácidos en su superficie;

y en el que la proporción de caucho de halobutilo en la composición de caucho asciende de 70 a 100 phr.

La indicación phr (partes por cien partes de caucho en peso) usada aquí es la indicación de cantidad para formulaciones de mezclas habitual en la industria del caucho. La dosificación de las partes en peso de los elementos individuales se basa siempre en 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

Esta composición de caucho también se denomina en adelante composición de caucho según la invención o composición de caucho según la presente invención.

Además, la invención se refiere a una composición de caucho vulcanizable que comprende o consiste en una composición de caucho según la invención y un sistema de vulcanización que contiene óxido de zinc y/o azufre.

Esta composición de caucho vulcanizable se denominará también en adelante composición de caucho según la invención o composición de caucho vulcanizable según la presente invención.

Otro objeto de la invención es un kit de piezas que comprende, en forma separada espacialmente, una composición de caucho según la invención y un sistema de vulcanización que contiene óxido de zinc y/o azufre.

- 5 Este kit de piezas también se denominará en adelante kit de piezas según la invención o kit de piezas según la presente invención.

- 10 Es también objeto de la presente invención un procedimiento para la producción de una composición de caucho según la invención y una composición de caucho vulcanizable según la invención, obteniéndose esta última mediante la producción de la composición de caucho según la invención como una mezcla maestra (masterbatch) en una primera etapa, combinando los compuestos de la composición de caucho y realizándose en una segunda etapa el mezclado de los elementos del sistema de vulcanización.

Estos procedimientos también se denominan procedimientos según la invención para producir la composición de caucho según la invención o la composición de caucho vulcanizable según la invención.

- 15 Es otro objeto de la invención un procedimiento para el procesamiento adicional de las composiciones de caucho vulcanizable según la invención, en el que se les da forma de banda por calandrado, extrusión o el denominado procedimiento de cabezal de rodillos.

Este procedimiento también se denomina procedimiento de procesamiento adicional según la invención o procedimiento de procesamiento adicional según la presente invención.

- 20 Es también objeto de la invención un procedimiento para la producción de un neumático que comprende el procedimiento de procesamiento adicional según la invención, seguido de una etapa de recorte de la banda obtenida en un revestimiento interior de neumáticos y que comprende la etapa posterior de vulcanización del revestimiento interior así obtenido, preferiblemente junto con la carcasa de un neumático.

Este procedimiento también se denomina procedimiento para la producción de un neumático según la invención o procedimiento para la producción de un neumático según la presente invención.

- 25 Es igualmente objeto de la presente invención el uso de las cargas, que son adecuadas en el contexto de la invención como se han caracterizado anteriormente, para la producción de composiciones de caucho para revestimientos interiores.

Este uso también se denomina uso según la invención o uso según la presente invención.

Descripción detallada de la invención

- 30 Los elementos de las composiciones de caucho utilizados en las composiciones de caucho citadas anteriormente según la invención, los procedimientos y el uso citado anteriormente, así como las realizaciones de procedimientos especialmente adecuados se describen en detalle a continuación.

Composición de caucho

Cauchos

- 35 En el contexto de la presente invención, se utilizan uno o más cauchos de halobutilo seleccionados del grupo que consiste en cauchos de clorobutilo (CIIR; caucho de cloro-isobuteno-isopreno) y cauchos de bromobutilo (BIIR; caucho de bromoisobuteno-isopreno).

Los cauchos de halobutilo son cauchos de isobuteno-isopreno halogenados. Pueden obtenerse por halogenación, en particular bromación y/o cloración de cauchos de butilo.

- 40 Los cauchos de butilo están compuestos a su vez predominantemente por unidades de isobuteno y el resto por unidades de isopreno. La proporción de unidades de isobuteno asciende con especial preferencia de 95 a 99,5 % en moles y la proporción de unidades de isopreno de 0,5 a 5 % en moles, y la proporción de unidades de isobuteno asciende con muy especial preferencia de 97 a 99,2 % en moles y la proporción de unidades de isopreno de 0,8 a 3% en moles, sumando la proporción de unidades de isobuteno y unidades de isopreno preferiblemente hasta 100 % en moles de los monómeros contenidos en la forma polimerizada. Los cauchos de butilo generalmente tienen baja permeabilidad a los gases y la humedad.

Debido a las unidades de isopreno polimerizadas, los cauchos de butilo presentan dobles enlaces carbono-carbono, que sirven tanto para la vulcanización como para la modificación con halógenos, como cloro y bromo en particular.

- 50 Los cauchos de halobutilo que pueden obtenerse modificándolos con halógenos (halogenación) tienen una reactividad superior a los cauchos de butilo y por tanto un espectro más amplio en cuanto a opciones de vulcanización, como en

particular las opciones de covulcanización con otros cauchos como por ejemplo el caucho natural (NR; caucho natural), caucho de butilo (IIR; caucho de isobuteno-isopreno) y caucho de estireno-butadieno (SBR, caucho de estireno-butadieno).

- 5 Entre los cauchos de halobutilo, los cauchos de bromobutilo son más reactivos en comparación con los cauchos de clorobutilo, que presentan un enlace carbono-cloro, debido al enlace carbono-bromo más débil, lo que abre un espectro aún más amplio de sistemas de vulcanización para cauchos de bromobutilo. Los cauchos de bromobutilo vulcanizan más rápido y generalmente tienen una mejor adhesión a los cauchos de dieno.

Los cauchos de bromobutilo son especialmente preferidos entre los cauchos de halobutilo en el contexto de la presente invención.

- 10 Sin embargo, también es posible usar mezclas de uno o más cauchos de bromobutilo con uno o más cauchos de clorobutilo como componente de caucho de halobutilo. Aquí, los cauchos de bromobutilo aumentan la tasa de vulcanización.

- 15 Los cauchos de clorobutilo (CIIR) adecuados en el contexto de la presente invención contienen preferiblemente entre 1,1 y 1,3 % en peso de cloro, y los cauchos de bromobutilo (BIIR) contienen preferiblemente entre 1,9 y 2,1 % en peso de bromo. Esto corresponde a una proporción de sitios reactivos de aproximadamente 2 % en moles.

Las viscosidades de los cauchos de halobutilo se encuentran preferiblemente entre 35 y 55 unidades Mooney (ML (1+8), 125 °C). Al igual que el caucho de butilo, los productos casi no contienen elementos secundarios (proporción de caucho > 98,5). Los cauchos de halobutilo contienen preferiblemente estabilizadores, en particular fenoles estéricamente impedidos como estabilizadores.

- 20 Además de los cauchos de halobutilo, la composición de caucho según la invención puede contener uno o más cauchos distintos de los cauchos de halobutilo.

Otros cauchos distintos de los cauchos de halobutilo, si están presentes, son con especial preferencia el caucho natural, el caucho de butilo y el caucho de estireno-butadieno.

- 25 Por ejemplo, al añadir caucho natural a los cauchos de halobutilo, se puede aumentar por ejemplo la adherencia a otros elementos de neumáticos basados en caucho, en particular frente a los cauchos de uso general. Al reticular los diferentes cauchos, también se pueden generar sinergias en términos de resistencia a la tracción, de modo que estos también pueden ser superiores a la resistencia a la tracción de los cauchos individuales. Esto es en particular cierto cuando se usan sistemas de vulcanización que comprenden óxido de zinc, azufre y un tiazol como por ejemplo disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS). Por otra parte, el mezclado de caucho natural suele aumentar la permeabilidad a los gases y la humedad del producto final vulcanizado.

El mezclado de los cauchos de estireno-butadieno con los cauchos de halobutilo se puede realizar de la misma manera que el mezclado de los cauchos naturales, pero generalmente no tienen ventajas especiales sobre estos últimos, por lo que la utilización de cauchos naturales suele ser preferible a los cauchos de estireno-butadieno.

- 35 El mezclado de hasta 30 phr, preferiblemente hasta un máximo de 20 phr, de caucho de butilo con caucho de halobutilo normalmente tiene poco o ningún efecto sobre la permeabilidad a los gases y la humedad del producto vulcanizado final, pero puede, cuando se desee, reducir la tasa de vulcanización y aumentar la resistencia al calor.

La cantidad total de caucho de halobutilo asciende de 70 a 100 phr, preferiblemente de 80 a 100 phr, con especial preferencia de 90 a 100 phr y lo más preferiblemente a 100 phr.

- 40 En el caso de que la mezcla de caucho contenga menos de 100 phr de caucho de halobutilo, la composición de caucho contiene al menos otro caucho, preferiblemente uno de los cauchos citados anteriormente, de manera que la cantidad total de cauchos contenidos ascienda a 100 phr.

Es decir, la cantidad de otros cauchos diferentes de los cauchos de halobutilo asciende de 0 a 30 phr, preferiblemente de 0 a 20 phr, con especial preferencia de 0 a 10 phr y con muy especial preferencia a 0 phr.

Cargas F1

- 45 Es obligatorio utilizar una carga F1 en el componente de carga, que

tiene un contenido de ^{14}C en el intervalo de 0,20 a 0,45 Bq/g de carbono, preferiblemente de 0,23 a 0,42 Bq/g de carbono;

presenta un contenido de carbono en el intervalo de 60 % a 85 % en peso, preferiblemente de 63 % a 80 % en peso y con especial preferencia de 65 % a 75 % en peso y con muy especial preferencia de 68 % en peso a 73 % en peso basado en la carga anhidra y sin cenizas;

- 50

presenta una superficie STSA en el intervalo de 10 m²/g de carga hasta 50 m²/g de carga, preferiblemente de 15 m²/g de carga hasta 45 m²/g de carga y con especial preferencia de 20 m²/g de carga hasta 40 m²/g de carga;

y presenta grupos hidroxilo ácidos en su superficie.

5 Dichas cargas F1 se denominan en adelante "cargas para utilizar según la invención" o "cargas utilizables según la invención" o "cargas utilizadas según la invención".

10 El contenido de ¹⁴C requerido especificado anteriormente se cubre con cargas obtenidas a partir de biomasa mediante un tratamiento o conversión adicional, preferiblemente su descomposición, en el que la descomposición puede realizarse térmica, química y/o biológicamente, preferiblemente térmica y químicamente. Las cargas obtenidas a partir de materiales fósiles como, en particular, los combustibles fósiles, por lo tanto, no entran dentro de la definición de la carga para utilizar según la invención según la presente invención, ya que estas no tienen el correspondiente contenido de ¹⁴C.

15 En principio, aquí se designa como biomasa a cualquier biomasa en la que el término "biomasa" comprende la aquí denominada fitomasa, es decir, biomasa procedente de plantas, zoomasa, es decir, biomasa procedente de animales, y biomasa microbiana, es decir, biomasa procedente de microorganismos, incluidos hongos, tratándose en la biomasa de biomasa seca o biomasa fresca y procedente de organismos vivos o muertos.

20 La biomasa especialmente preferida aquí para la producción de las cargas es la fitomasa, preferiblemente la fitomasa muerta. La fitomasa muerta comprende, entre otros, plantas y elementos muertos, desprendidos o cortados. Estos incluyen, por ejemplo, hojas rotas y arrancadas, brotes laterales, ramitas y ramas, follaje caído, árboles caídos o talados, así como semillas y frutos y los elementos obtenidos de ellos, pero también serrín, virutas y otros productos procedentes del procesamiento de la madera.

El contenido de carbono especificado anteriormente lo cumplen generalmente las cargas basadas en la descomposición de biomasa y puede determinarse mediante análisis elemental según la norma DIN 51732: 2014-7.

25 Las cargas tienen preferiblemente un contenido de oxígeno en el intervalo de 15 % en peso a 30 % en peso, preferiblemente de 17 % en peso a 28 % en peso y con especial preferencia de 20 % en peso a 25 % en peso, referido a la carga anhidra y sin cenizas. El contenido de oxígeno se puede determinar mediante pirólisis a alta temperatura, por ejemplo, con la ayuda de un analizador EuroEA3000 CHNS-O de la compañía EuroVector S.p.A.

30 Además, las cargas del tipo definido al principio presentan grupos hidroxilo ácidos en su superficie (los denominados grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie). Los grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie se pueden determinar cualitativa y cuantitativamente por colorimetría según Sipponen. El procedimiento según Sipponen se basa en la adsorción del colorante básico Azure B en los grupos hidroxilo ácidos accesibles en la superficie de la carga. Si tiene lugar una adsorción correspondiente en las condiciones que se especifican en el artículo citado a continuación en el punto 2.9 (pág. 82), entonces están presentes grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie en el sentido de la presente invención. Los detalles correspondientes se pueden recabar en el artículo "Determination of surface-accessible acidic hydroxyls and surface area of lignin by cation dye adsorption" (Bioresource Technology 169 (2014) 80-87). En el caso de una determinación cuantitativa, la cantidad de grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie se indica en mmol/g de carga. Preferiblemente, la cantidad de grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie se encuentra en el intervalo de 0,05 mmol/g a 40 mmol/g, con especial preferencia de 0,1 mmol/g a 30 mmol/g y con muy especial preferencia de 0,15 a 30 mmol/g. Los grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie preferidos son los grupos hidroxilo fenólicos.

40 También existen diferencias significativas entre las cargas basadas en biomasa en sus superficies BET (superficie total específica según Brunauer, Emmett y Teller) así como las superficies externas (superficie STSA; Statistical Thickness Surface Area- área superficial por grosor estadístico).

45 Por ejemplo, el documento WO 2017/085278 A1 describe para ligninas carbonizadas hidrotérmicamente, es decir, cargas basadas en fitomasa que contiene lignina muerta que se ha obtenido por tratamiento hidrotérmico, superficies STSA en el intervalo de 5 a 200 m²/g. En la parte experimental de la publicación, se citan incluso aquellas con una superficie STSA de solo 2,6 m²/g.

50 Todos los intervalos anteriormente citados, que caracterizan las cargas F1 en términos de su contenido de ¹⁴C, contenido de carbono y oxígeno, superficie STSA y grupos ácidos disponibles en la superficie, se aplican por igual a todas las cargas F1 que se para utilizar según la invención, preferiblemente a las cargas basadas en lignina, que aquí representan una clase preferida de cargas que se pueden producir a partir de fitomasa.

55 Röthemeyer y Sommer clasifican en su libro de texto "Kautschuk Technologie – Werkstoffe Verarbeitung Produkte" (3ª edición revisada y ampliada, 2013, páginas 1196-1197) diversos cauchos en tres grupos, los de baja polaridad y alto grado de hinchamiento en aceite, los de media polaridad y grado medio de hinchamiento en aceite y los de alta polaridad y bajo grado de hinchamiento en aceite. A pesar de su reactividad, los cauchos de halobutilo tienen una polaridad baja.

Por lo tanto, es especialmente sorprendente la buena compatibilidad de las cargas para utilizar según la invención, en particular también las cargas basadas en lignina, con los cauchos de halobutilo que solo presentan una polaridad baja, ya que las cargas para utilizar según la invención tienen una alta polaridad en comparación con los negros de carbón típicos, lo que se debe, entre otras cosas, al contenido de grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie. Pero el mayor contenido de oxígeno en comparación con el negro de carbón también contribuye a ello.

Entre las cargas basadas en lignina, a su vez, se prefiere especialmente la fitomasa que contiene lignina tratada hidrotérmicamente. El tratamiento preferido es el tratamiento hidrotérmico a temperaturas entre 150 °C y 250 °C en presencia de agua líquida. En comparación con la lignina de partida, en general la proporción de carbono suele aumentar y la proporción de oxígeno disminuir. Se describen procedimientos de tratamiento adecuados, por ejemplo, en el documento WO 2017/085278 A1. Las cargas basadas en lignina obtenidas por tratamiento hidrotérmico también se denominan en adelante ligninas HTC. El tratamiento hidrotérmico a temperaturas entre 150 °C y 250 °C en presencia de agua líquida también se denomina en adelante carbonización hidrotérmica. Las ligninas HTC descritas a continuación representan las cargas preferidas para utilizar en el contexto de la presente invención.

La composición de caucho según la invención contiene preferiblemente de 50 a 100, con especial preferencia de 55 a 85, con muy especial preferencia de 60 a 80, por ejemplo de 65 a 75 phr, de la carga para utilizar según la invención tal como se ha definido anteriormente. Si se utilizan las cargas en el intervalo más alto requerido de área superficial STSA, su dosificación se puede reducir, lo que conduce a un revestimiento interior de menores peso y propiedades de refuerzo asignadas a la superficie STSA. Si se usa una carga con un área superficial STSA en el intervalo requerido más bajo, la dosificación de la carga se puede aumentar significativamente, lo que conduce a una permeación de gas reducida y una mejor resistencia al desgarro. Las propiedades de refuerzo entonces no alcanzan el nivel de las composiciones de caucho reforzadas con una carga que tiene un área superficial STSA más alta.

Ligninas HTC

Las ligninas HTC se obtienen mediante carbonización hidrotérmica de materias primas que contienen lignina y representan cargas F1 especialmente preferidas utilizables según la invención. Las propiedades de las ligninas HTC pueden variar dentro de amplios intervalos. Por ejemplo, las diferentes ligninas HTC difieren en su área superficial BET y STSA, contenido de cenizas, valor de pH y pérdida de calor, así como en densidad y tamaño de partícula y la cantidad de grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie.

En el contexto de la presente invención, sirven como cargas para utilizar según la invención preferiblemente ligninas HTC especiales como sustituto de los negros de humo contenidos normalmente en las composiciones de caucho para revestimientos interiores. La producción de las ligninas HTC utilizables según la invención se describe, por ejemplo, en el documento WO 2017/085278A1.

Aunque las publicaciones anteriormente citadas WO 2017/085278 A1 y WO 2017/194346 A1 mencionan en general el uso de ligninas HTC como posibles sustitutos de los negros de humo en los neumáticos, no debe concluirse que el comportamiento de las ligninas HTC en las composiciones de caucho convencionales sea transferible a las composiciones de caucho especiales de la presente invención que contienen cauchos de halobutilo más reactivos. Esto se aplica en particular a su utilización en composiciones de caucho basadas en cauchos de halobutilo, ya que tienen propiedades completamente diferentes a las de las composiciones de caucho convencionales y debido a la alta reactividad de los átomos de halógeno, en particular los átomos de cloro y sobre todo de bromo, es de esperar una interacción o incluso una reacción con las cargas para utilizar según la invención, en particular las ligninas HTC, que tienen una superficie y una composición químicamente distintas en comparación con los negros de carbón. En particular, la diferencia ya mencionada anteriormente entre los negros de carbón y las cargas para utilizar en el contexto de la presente invención con respecto a la presencia de grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie, preferiblemente grupos hidroxilo fenólicos, conduce a una incorporabilidad sorprendentemente buena de las cargas y a su compatibilidad con el componente de caucho, incluso sin la utilización de compatibilizadores, en particular sin la utilización de compuestos de silano en las composiciones de caucho según la invención. Los productos vulcanizados obtenidos a partir de ellos tienen un rendimiento sorprendentemente bueno, en el que se mejoran incluso propiedades críticas, como la permeabilidad a los gases extremadamente baja requerida para los revestimientos interiores.

Por lo tanto, la presente invención requería la selección específica de cargas especiales. Las ligninas HTC han demostrado ser especialmente adecuadas entre ellas, ya que presentan una excelente compatibilidad con los demás elementos de la composición de caucho, así como compatibilidad con los sistemas de vulcanización especiales que se describen a continuación y que, en particular, posibilitan las propiedades de barrera a los gases deseadas y previenen la formación de grietas y la propagación del desgarro.

Las cargas para utilizar según la invención, y en particular las ligninas HTC, que se utilizan en la presente invención, posibilitan alcanzar un buen equilibrio de distintas propiedades con respecto a su utilización en revestimientos interiores. Tienen estas buenas propiedades de reforzamiento, expresadas en términos de valores de tensión y resistencia al desgarro, alto alargamiento a la rotura y posibilitan que las partículas de carga se dispersen fácilmente en el caucho.

Para lograr esto, es ventajoso que las cargas utilizadas en el contexto de la invención, preferiblemente las ligninas HTC, además de la superficie STSA indicada anteriormente, tengan una superficie BET en el intervalo de 15 a 50 g/m², preferiblemente en el intervalo de 18 a 45 g/m² y con especial preferencia 20 a 40 g/m².

5 Las cargas utilizadas según la invención, preferiblemente las ligninas HTC, tienen preferiblemente un valor de pH de >7 y <9, con especial preferencia de >7,5 y <8,5.

También se encontró que el contenido de cenizas y la pérdida de calor solo tienen una pequeña influencia siempre que los valores no sean demasiado altos y, por lo tanto, reduzcan demasiado el contenido de sustancia activa.

10 Como se mostró en la parte experimental de la presente solicitud, las cargas utilizadas aquí, preferiblemente las ligninas HTC, tienen el potencial de reemplazar completamente los negros de humo en la producción de composiciones de caucho, en particular aquellas para la producción de revestimientos interiores. Esto significa que las composiciones de caucho preferidas según la invención no necesitan contener negros de humo de materiales de origen fósil.

15 Esto posibilita, entre otras cosas, producir revestimientos interiores para neumáticos que, con las mismas dimensiones que revestimientos interiores comparables obtenidos utilizando negro de humo, tienen un peso significativamente menor, una capacidad de retención de aire mejorada y una resistencia al desgarro mejorada. La mejor capacidad de retención de aire asegura que la resistencia a la rodadura del neumático sea óptima durante un largo período de tiempo y, por lo tanto, permite que el vehículo equipado con los neumáticos funcione de manera más económica.

20 Sin embargo, también es posible reemplazar solo una parte de los negros de humo de materiales de origen fósil por una o más de las cargas utilizables según la invención, preferiblemente las ligninas HTC. Los beneficios siguen siendo notables, pero en menor medida.

Otros elementos de la composición de caucho

Otras cargas F2

Además de las cargas F1 citadas anteriormente para utilizar según la invención, preferiblemente ligninas HTC F1, las composiciones de caucho pueden contener otras cargas F2 que difieren de éstas.

25 En el caso de que las cargas F1 para utilizar según la invención, preferiblemente las ligninas HTC F1, se utilicen sólo como sustitución parcial de los negros de carbón convencionales, las composiciones de caucho según la invención también pueden contener negros de carbón, en particular negros de horno como los que se clasifican por ejemplo como negros de humo de uso general según el código ASTM N660.

30 Las posibles cargas F2 incluyen en particular cargas inorgánicas de distinto tamaño de partícula, superficie de partícula y naturaleza química con distinto potencial para influir en el comportamiento de vulcanización. Si están presentes otras cargas, preferiblemente estas deberían tener propiedades lo más similares posibles a las cargas F1 utilizadas en la composición de caucho según la invención, en particular las ligninas HTC, en particular con respecto a su valor de pH.

35 Si se utilizan otras cargas F2, se trata preferiblemente de filosilicatos tales como minerales arcillosos, por ejemplo talco; carbonatos tales como carbonato de calcio; silicatos tales como por ejemplo silicato de calcio, magnesio y aluminio; y óxidos tales como por ejemplo óxido de magnesio y sílice. Sin embargo, en el contexto de la presente invención, el óxido de zinc no se incluye en las cargas, ya que al óxido de zinc le corresponde el cometido de un vulcanizador. Sin embargo, las cargas adicionales deben elegirse con cuidado, ya que, por ejemplo, cantidades más altas de óxido de magnesio pueden tener un efecto negativo sobre la adhesión a las capas adyacentes del neumático y la sílice tiende a unir a su superficie moléculas orgánicas como por ejemplo los tiazoles utilizados en algunos sistemas de vulcanización, e inhibir así su eficacia.

40 Las cargas inorgánicas, incluyendo preferiblemente sílice y otras cargas que portan grupos Si-OH en su superficie, también pueden tratarse superficialmente. En particular, puede ser ventajosa la silanización con organosilanos como, por ejemplo, alquilalcoxisilanos o aminoalquilalcoxisilanos o mercaptoalquilalcoxisilanos. Los grupos alcoxisilano pueden unirse, por ejemplo, por condensación hidrolítica a las superficies de silicatos o sílice, o a otros grupos adecuados, mientras que, por ejemplo, los grupos amino y tiol pueden reaccionar con las unidades de isopreno halogenado, especialmente bromado, del caucho de halobutilo. Esto puede proporcionar un refuerzo mecánico para las composiciones de caucho vulcanizado de la presente invención.

La utilización de cargas silanizadas puede acelerar el proceso de alcanzar el estado final de vulcanización y aumentar la resistencia al desgarro.

50 Las cargas se pueden utilizar individualmente o en combinación entre sí.

Además de las cargas F1 utilizadas según la invención, en particular las ligninas HTC F1, no se utilizan preferiblemente otras cargas F2. Si se utilizan otras cargas F2, se trata preferiblemente de negros de carbón, como en particular negros de horno. Entre las otras cargas F2, sin embargo, se prefieren especialmente filosilicatos tales como minerales arcillosos y, por ejemplo, talco.

Si se utilizan otras cargas F2, su proporción asciende preferiblemente a menos de 40 phr, con especial preferencia de 20 a 40 phr y con especial preferencia de 25 a 35 phr.

Plastificante

5 La utilización de plastificantes puede en particular influir en las propiedades de la composición de caucho no vulcanizado, como la procesabilidad, pero también en las propiedades de la composición de caucho vulcanizado, como su flexibilidad, en particular a bajas temperaturas.

10 En el contexto de la presente invención, son plastificantes especialmente adecuados los aceites minerales del grupo de los aceites parafínicos (esencialmente hidrocarburos alifáticos saturados) y los aceites nafténicos (esencialmente hidrocarburos cíclicos saturados). La utilización de aceites de hidrocarburos aromáticos es posible, pero menos ventajoso, ya que estos presentan un peor comportamiento de disolución frente a los cauchos de halobutilo. Sin embargo, una mezcla de aceites parafínicos y/o nafténicos con aceites aromáticos puede ser ventajosa como plastificante con respecto a la adhesión de la composición de caucho a otros componentes que contienen caucho en neumáticos, tales como por ejemplo la carcasa.

15 Son otros plastificantes, por ejemplo, ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos tales como por ejemplo ácido adípico o ácido sebácico, ceras de parafina y ceras de polietileno.

Entre los plastificantes, los aceites parafínicos y los aceites nafténicos son especialmente adecuados en el contexto de la presente invención.

Preferiblemente se utilizan plastificantes y con muy especial preferencia aceites parafínicos y/o nafténicos en una cantidad de 0 a 15 phr, preferiblemente de 5 a 15 phr, con especial preferencia de 7 a 13 phr.

20 *Resinas promotoras de la adherencia ("tackifying resins")*

Las denominadas resinas promotoras de la adherencia se pueden utilizar para mejorar la adherencia de la mezcla de caucho vulcanizado de la presente invención a otros elementos de neumáticos adyacentes.

Son resinas especialmente adecuadas aquellas basadas en fenol, preferiblemente del grupo que consiste en resinas fenólicas, resinas de fenol-formaldehído y resinas de fenol-acetileno.

25 Además de las resinas basadas en fenol, pueden utilizarse también resinas de hidrocarburos alifáticos como por ejemplo Escorez™ 1102 RM de la compañía ExxonMobil, o también resinas de hidrocarburos aromáticos. En particular, las resinas de hidrocarburos alifáticos mejoran la adherencia frente a otros componentes de caucho del neumático. Por lo general, tienen una menor adherencia que las resinas basadas en fenol y se pueden utilizar solas o mezcladas con las resinas basadas en fenol.

30 Cuando se utilizan resinas promotoras de la adherencia, son preferiblemente aquellas seleccionadas del grupo que consiste en resinas basadas en fenol, resinas de hidrocarburos aromáticos y resinas de hidrocarburos alifáticos. Su proporción asciende preferiblemente de 0 a 15 phr o de 1 a 15 phr, con especial preferencia de 2 a 10 phr y con muy especial preferencia de 3 a 8 phr.

Aditivos promotores de la vulcanización

35 La composición de caucho según la invención también puede contener aditivos promotores de la vulcanización pero que no son capaces de desencadenarla de forma independiente. Tales aditivos incluyen, por ejemplo, aceleradores de vulcanización tales como ácidos grasos saturados que tienen de 12 a 24, preferiblemente de 14 a 20 y con especial preferencia de 16 a 18 átomos de carbono, tales como por ejemplo ácido esteárico y las sales de zinc de los ácidos grasos citados anteriormente. Los tiazoles también pueden estar entre estos aditivos. Sin embargo, también es posible utilizar únicamente aditivos promotores de la vulcanización en los sistemas de vulcanización que se describen a continuación.

40 Si en las composiciones de caucho según la invención se utilizan aditivos promotores de la vulcanización y en particular los ácidos grasos anteriormente citados y/o sus sales de zinc, preferiblemente ácido esteárico y/o estearato de zinc, su proporción asciende preferiblemente de 0 a 5 phr, con especial preferencia 0,5 a 3 phr y con especial preferencia de 1 a 2 phr.

Por lo tanto, la composición de caucho según la invención contiene preferiblemente, además de los elementos obligatorios, uno o más elementos seleccionados del grupo que consiste en

- i. cauchos distintos de los cauchos de halobutilo,
- ii. cargas F2 distintas de las cargas F1 para utilizar según la invención,
- 50 iii. plastificantes,

- iv. resinas promotoras de la adherencia, y
- v. aditivos promotores de la vulcanización.

Si están contenidos uno o más de los elementos citados en los puntos i. a v. anteriores, se trata de

- 5 i. preferiblemente un caucho seleccionado del grupo que consiste en caucho natural, caucho de butilo y caucho de estireno-butadieno,
- ii. preferiblemente una carga F2 seleccionada del grupo de negros de humo y filosilicatos,
- iii. preferiblemente un éster de un ácido dicarboxílico alifático, un aceite parafínico y/o un aceite nafténico,
- iv. una resina seleccionada del grupo que consiste en resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de hidrocarburos aromáticos, resinas fenólicas, resinas de fenol-formaldehído y resinas de fenol-acetileno; y
- 10 v. un aditivo seleccionado del grupo de ácidos grasos saturados que tienen de 12 a 24 átomos de carbono y tiazoles.

Si están contenidos los componentes i. a v., están contenidos preferiblemente en las siguientes cantidades:

- i. de 0 a 30 phr, con especial preferencia de 0 a 20 phr, con muy especial preferencia de 0 a 10 phr o 0 phr;
- ii. de 0 a 40 phr, con especial preferencia de 20 a 40 phr, con muy especial preferencia de 25 a 35 phr;
- 15 iii. de 0 a 15 phr, con especial preferencia de 5 a 15 phr, con muy especial preferencia de 7 a 13 phr;
- iv. de 0 a 15 phr, con especial preferencia de 2 a 10 phr, con muy especial preferencia de 3 a 8 phr; y
- v. de 0 a 5 phr, con especial preferencia de 0,5 a 3 phr, con muy especial preferencia de 1 a 2 phr.

- 20 Están contenidos con especial preferencia como otros elementos de los elementos citados en i. a v. únicamente los elementos iii., iv. y v. o iii. y v., preferiblemente en las cantidades especialmente preferidas y/o muy especialmente preferidas citadas anteriormente.

Composición de caucho vulcanizable

Las composiciones de caucho vulcanizable de la presente invención comprenden una composición de caucho según la invención y un sistema de vulcanización que sirve para la vulcanización de la misma.

Sistemas de vulcanización

- 25 Los sistemas de vulcanización no se incluyen aquí entre las composiciones de caucho según la invención, sino que se tratan como sistemas adicionales que provocan la reticulación. Mediante la adición de los sistemas de vulcanización a las composiciones de caucho según la invención se obtienen las composiciones de caucho *vulcanizables* igualmente según la invención.

- 30 Las composiciones de caucho de la presente invención basadas en cauchos de halobutilo permiten el uso de una amplia variedad de diferentes sistemas de vulcanización. El enlace cloro-carbono más débil en comparación con un enlace carbono-carbono, pero especialmente el enlace bromo-carbono, permite una vulcanización más rápida y una mejor covulcanización con cauchos de uso general.

La vulcanización de las composiciones de caucho de la presente invención se realiza preferiblemente usando óxido de zinc y/o azufre.

- 35 En las variantes preferidas que se describen a continuación, el óxido de zinc se usa preferiblemente en combinación con distintos compuestos orgánicos para la vulcanización. El comportamiento de vulcanización y las propiedades de los cauchos vulcanizados obtenidos pueden verse influenciados por los distintos aditivos.

- 40 En una primera variante de la vulcanización basada en óxido de zinc, se añaden preferiblemente al óxido de zinc pequeñas cantidades de un ácido graso saturado de 12 a 24, preferiblemente de 14 a 20 y con especial preferencia de 16 a 18 átomos de carbono, por ejemplo ácido esteárico y/o estearato de zinc como acelerador de vulcanización. Esto puede aumentar la tasa de vulcanización. Sin embargo, la extensión final de la vulcanización suele reducirse cuando se usan los ácidos grasos citados.

- 45 En una segunda variante de la vulcanización basada en óxido de zinc, se añaden al óxido de zinc en ausencia de azufre los llamados tiurames como monosulfuro de tiuram y disulfuro de tiuram y/o ditiocarbamatos para acortar el tiempo de prevulcanización y mejorar la eficiencia de vulcanización, con la formación de redes especialmente estables.

En una tercera variante de la vulcanización basada en óxido de zinc, se añade al óxido de zinc un disulfuro de alquilfenol para ajustar los tiempos de prevulcanización, en particular para acelerarlos.

Otra cuarta variante de vulcanización basada en óxido de zinc utiliza una combinación de óxido de zinc con resinas de polimetilfenol y sus derivados halogenados, en la que no se utilizan ni azufre ni compuestos que contienen azufre.

- 5 En otra quinta variante de la vulcanización basada en óxido de zinc, la vulcanización se realiza usando una combinación de óxido de zinc con tiazoles y/o sulfenamidas así como preferiblemente azufre. Los tiazoles y sulfenamidas se seleccionan preferiblemente del grupo que consiste en 2-mercaptobenzotiazol (MBT), disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS), N-ciclohexil-2-benzotiazilsulfenamida (CBS), 2-morfolinotiobenzotiazol (MBS) y N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS). La adición de azufre a dichos sistemas aumenta tanto la tasa como la extensión de la vulcanización y contribuye a la procesabilidad de las composiciones de caucho durante el proceso de vulcanización. También se favorece la covulcanización con cauchos distintos de los cauchos de halobutilo, en particular los citados anteriormente. El uso de este sistema de vulcanización proporciona preferiblemente vulcanizados resistentes al calor y a la fatiga que, incluso en estado vulcanizado, presentan una buena adhesión a otros componentes de neumáticos de vehículos, en particular composiciones de caucho de la carcasa. Un sistema de vulcanización especialmente ventajoso comprende óxido de zinc, un tiazol tal como preferiblemente disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS) y azufre. Se prefiere especialmente la combinación de la primera variante con la quinta variante, es decir, la utilización de un sistema de vulcanización que comprende óxido de zinc, un tiazol tal como preferiblemente disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS), azufre, así como ácido esteárico y/o eventualmente estearato de zinc.
- 10
- 15
- 20 Sistemas de vulcanización menos preferidos se basan en una vulcanización con azufre puro o una vulcanización con peróxido, conduciendo esta última, en particular cuando también se usa caucho de butilo u otros cauchos, a una reducción indeseable en los pesos moleculares debido a la escisión de las moléculas.

- En el contexto de la presente invención, se realiza la vulcanización de la composición de caucho según la invención en presencia de las cargas F1 específicas, preferiblemente las ligninas HTC específicas. Las excelentes propiedades de la composición de caucho vulcanizado según la invención, en particular su idoneidad como revestimiento interior, se basan esencialmente en la combinación del componente de caucho adecuado con las cargas específicas F1, en particular las ligninas HTC preferidas y un sistema de vulcanización basado en óxido de zinc, preferiblemente un sistema de vulcanización de la variante designada anteriormente como la quinta variante, más preferiblemente la combinación de la primera variante y la quinta variante.
- 25
- 30 Los componentes de los sistemas de vulcanización que no pueden inducir la vulcanización como tales también pueden estar contenidos como "otros elementos de la composición de caucho" en la composición de caucho de la presente invención. Por lo tanto, es posible que en particular el ácido esteárico y/o eventualmente el estearato de zinc y/o el compuesto de tiazol ya estén presentes en la composición de caucho y el sistema de vulcanización completo se forme in situ mediante la adición de óxido de zinc y azufre.

35 **Kit de piezas**

- Debido a la relación entre las composiciones de caucho según la invención y los sistemas de reticulación a seleccionar para su vulcanización, la presente invención también se refiere a un kit de piezas que comprende la composición de caucho según la invención y un sistema de vulcanización, preferiblemente un sistema de vulcanización basado en óxido de zinc y/o azufre. En el kit de piezas, la composición de caucho según la invención y el sistema de vulcanización están separados espacialmente entre sí y pueden almacenarse de esta manera. El kit de piezas sirve para la producción de la composición de caucho vulcanizable. Por ejemplo, la composición de caucho según la invención, que constituye una parte del kit de piezas, se puede utilizar como parte (A) en la etapa 1 del procedimiento que se describe a continuación para la producción de un compuesto de caucho vulcanizable, y la segunda parte del kit de piezas, a saber, el sistema de vulcanización como parte (B) en la etapa 2 de dicho procedimiento.
- 40

- 45 Preferiblemente, el kit de piezas comprende como

parte (A) una composición de caucho según la presente invención y como
parte (B) un sistema de vulcanización que comprende óxido de zinc y/o azufre.

Con especial preferencia, el kit de piezas comprende como

- parte (A) una composición de caucho según la presente invención y como
50 parte (B) un sistema de vulcanización que comprende óxido de zinc, azufre y un tiazol; o como
parte (A) una composición de caucho según la presente invención que contiene un tiazol y como
parte (B) un sistema de vulcanización que comprende óxido de zinc, azufre.

Con muy especial preferencia, el kit de piezas comprende como

parte (A) una composición de caucho según la presente invención, y como

parte (B) un sistema de vulcanización que comprende óxido de zinc, azufre, un tiazol y ácido esteárico y eventualmente estearato de zinc; o como

5 parte (A) una composición de caucho según la presente invención que contiene ácido esteárico y eventualmente estearato de zinc, y como

parte (B) un sistema de vulcanización que comprende óxido de zinc, azufre y un tiazol.

El tiazol preferido en el kit de piezas anterior es MBTS.

10 A diferencia de la composición de caucho vulcanizable, que ya contiene tanto los elementos de la composición de caucho según la invención como el sistema de vulcanización asociados mezclados homogéneamente, de modo que la composición de caucho vulcanizable se vulcaniza directamente, la composición de caucho según la invención y el sistema de vulcanización están separados espacialmente en el kit de piezas.

La composición de caucho vulcanizable que se obtiene del kit de piezas también se denomina aquí "compuesto crudo". Se puede obtener utilizando el procedimiento de dos etapas descrito en la siguiente sección.

15 **Procedimiento para la producción de la composición de caucho de la presente invención y de una composición de caucho vulcanizable a partir de la misma**

La producción de la mezcla de caucho vulcanizable se realiza preferiblemente en dos etapas.

En la primera etapa, la composición de caucho según la invención se produce primero como una mezcla maestra (masterbatch) combinando los elementos de la composición de caucho. En la segunda etapa, se realiza el mezclado de los elementos del sistema de vulcanización.

20 *Etapas 1*

Se aportan preferiblemente los cauchos de halobutilo y cualquier caucho adicional usado eventualmente, así como cualquier resina que mejore la adherencia utilizada. Sin embargo, esta última también se puede añadir con los otros aditivos. Los cauchos se encuentran preferiblemente al menos a temperatura ambiente (23 °C) o se utilizan precalentados a temperaturas de 50 °C como máximo, preferiblemente de 45 °C como máximo y con especial preferencia de 40 °C como máximo. Con especial preferencia, los cauchos se amasan previamente durante un breve período de tiempo antes de añadir los demás elementos. Si se usan inhibidores para el control de la vulcanización posterior, como por ejemplo el óxido de magnesio, preferiblemente se añaden igualmente en este momento.

30 A continuación, se añaden las cargas F1 para utilizar según la invención, preferiblemente como ligninas HTC y eventualmente otras cargas, preferiblemente con la excepción del óxido de zinc, ya que éste se utiliza en las composiciones de caucho según la invención como elemento del sistema de vulcanización y, por lo tanto, no se considera una carga aquí. La adición de las cargas F1 para utilizar según la invención, preferiblemente las ligninas HTC y eventualmente otras cargas, se realiza preferiblemente de forma incremental.

35 Es ventajoso, pero no obligatorio, añadir plastificantes y otros elementos tales como por ejemplo ácido esteárico y/o estearato de zinc sólo después de la adición de las cargas F1 para utilizar según la invención, preferiblemente ligninas HTC o las demás cargas, si se utilizan. Esto facilita la incorporación de las cargas F1 para utilizar según la invención, preferiblemente las ligninas HTC y, si están presentes, las demás cargas. Sin embargo, puede ser ventajoso incorporar una parte de las cargas F1 para utilizar según la invención, preferiblemente ligninas HTC o, si están presentes, las demás cargas junto con los plastificantes y cualquier otro elemento eventualmente utilizado.

40 Las temperaturas máximas obtenidas en la producción de la composición de caucho en la primera etapa ("temperatura de vertido") no deben superar los 140 °C, ya que por encima de estas temperaturas existe riesgo de descomposición parcial de los cauchos de halobutilo reactivos. Preferiblemente, la temperatura máxima en la producción de la composición de caucho de la primera etapa asciende a entre 100 °C y 130 °C, más preferiblemente entre a 105 °C y 120 °C.

45 El mezclado de los elementos de la composición de caucho según la invención se realiza normalmente mediante mezcladores internos que están equipados con rotores tangenciales o engranados (es decir, entrelazados). Estos últimos suelen permitir un mejor control de la temperatura. Sin embargo, el mezclado también se puede realizar, por ejemplo, usando una mezcladora de doble rodillo.

50 Una vez producida la composición de caucho, preferiblemente se enfría antes de llevar a cabo la segunda etapa. Tal procedimiento también se designa como envejecimiento. Los periodos de envejecimiento típicos son de 6 a 24 horas, preferiblemente de 12 a 24 horas.

Etapas 2

En la segunda etapa, se incorporan a la composición de caucho de la primera etapa los elementos del sistema de vulcanización, obteniendo así una composición de caucho vulcanizable según la presente invención.

Si se utiliza como sistema de vulcanización un sistema de vulcanización basado en óxido de zinc, en la etapa 2 se realiza la adición del óxido de zinc y los demás elementos, como en particular el azufre y con especial preferencia el tiazol.

Las temperaturas máximas ("temperatura de vertido") obtenidas en la producción del mezclado del sistema de vulcanización con la composición de caucho en la segunda etapa no deberían superar preferiblemente los 110 °C, con especial preferencia los 105 °C. Un intervalo de temperatura preferido asciende a entre 90 °C y 110 °C, con especial preferencia 95 °C y 105 °C. Puede ocurrir vulcanización prematura a temperaturas superiores a 105 a 110 °C.

Después de realizado el mezclado del sistema de vulcanización en la etapa 2, la composición se enfría preferiblemente.

En el proceso de dos etapas citado anteriormente, se obtiene inicialmente una composición de caucho según la invención en la primera etapa, que se complementa en la segunda etapa para formar la composición de caucho vulcanizable, en particular la composición de caucho de revestimiento interior vulcanizable.

Procedimiento para el procesamiento adicional de la composición de caucho vulcanizable según la invención

Las composiciones de caucho vulcanizable obtenidas en el procedimiento de segunda etapa descrito anteriormente se procesan preferiblemente adicionalmente mediante calandrado, extrusión o procedimiento de cabezal de rodillos.

Calandrado

La alimentación de la composición de caucho vulcanizable de la presente invención a la calandria se realiza preferiblemente en una primera etapa (a) usando, por ejemplo, un tren de laminación de precalentamiento y un tren de laminación de alimentación posterior o bien en el procedimiento de extrusión usando una extrusora. En ambos casos, la composición de caucho vulcanizable debe tener una temperatura de preferiblemente 65 °C a 85 °C, con especial preferencia de 70 °C a 80 °C, antes de que se alimente a la calandria.

En la segunda etapa (b) se realiza el calandrado, siendo posibles diferentes posiciones de los rodillos de los preferiblemente tres o cuatro rodillos de la calandria. El calandrado se realiza preferiblemente por medio de una calandria de tipo Z de cuatro rodillos ("inclined Z-calender") o una calandria de tipo L de cuatro rodillos ("inverted L-calender"). Los rodillos receptores más fríos tienen preferiblemente una temperatura de 75 °C a 85 °C, mientras que los rodillos más calientes tienen preferiblemente una temperatura de 85 °C a 95 °C.

Después del calandrado, en una tercera etapa (c) la composición de caucho vulcanizable calandrada sale de la calandria como una banda calandrada y se enfría antes del procesamiento posterior, preferiblemente a temperaturas por debajo de 35 °C. Cuando las bandas calandradas salen de la calandria, también se pueden consolidar varias bandas calandradas en múltiples capas. Se debe tener cuidado de no realizar el atrapamiento de aire no deseado durante el proceso de consolidación.

Después de las tres etapas, es ventajoso en una cuarta etapa (d) almacenar las bandas calandradas o las bandas calandradas consolidadas de múltiples capas durante al menos 3 horas, mejor aún durante al menos 4 horas, preferiblemente al menos de 12 a 24 horas. El almacenamiento sirve para enfriar completamente las bandas calandradas y posibilita la relajación de la tensión.

El calandrado se realiza preferiblemente a velocidades de calandrado en el intervalo de 20 a 35 m/min, con especial preferencia de 25 a 30 m/min.

Extrusión

Además del calandrado, también es posible obtener revestimientos interiores por extrusión.

La alimentación de la composición de caucho vulcanizable de la presente invención a la extrusora se realiza preferiblemente en una primera etapa (a), por ejemplo a través de un mezclador de doble rodillo u otros dispositivos de alimentación adecuados. En este caso, la composición de caucho vulcanizable debe tener una temperatura preferiblemente de 65 °C a 85 °C, con especial preferencia de 70 °C a 80 °C, antes de que se alimente a la calandria.

En la segunda etapa (b), la extrusión, se pueden alcanzar temperaturas de 100 °C. Por tanto, es especialmente importante tener cuidado de no realizar prevulcanización.

Después de la extrusión, en una tercera etapa (c), la composición de caucho vulcanizable extruida sale de la extrusora como una banda y se enfría antes del procesamiento posterior, preferiblemente a temperaturas inferiores a 35 °C. Cuando las bandas salen de la extrusora, también se pueden consolidar varias bandas en múltiples capas. Se debe tener cuidado de no realizar el atrapamiento de aire no deseado durante el proceso de consolidación.

Después de las tres etapas, es ventajoso en una cuarta etapa (d) almacenar las bandas o bandas consolidadas de varias capas durante al menos 3 horas, mejor aún durante al menos 4 horas, preferiblemente al menos de 12 a 24 horas. El almacenamiento sirve para enfriar completamente las bandas y posibilita la relajación de la tensión.

Procedimiento de cabezal de rodillos

- 5 En contraste con el calandrado de varios rodillos, como se ha descrito anteriormente, en el procedimiento de cabezal de rodillos, la abertura de calandrado de una calandria de dos o tres rodillos se carga con una mezcla de caucho desde una extrusora con cabezal pulverizador ancho. La extrusora en sí puede cargarse caliente o fría. Por ejemplo, se puede usar una extrusora de púas de carga en frío. La abertura entre rodillos (abertura de calandria) se puede cargar de manera óptima si el espesor y el ancho de la mezcla alimentada se adaptan a la banda para calandrar, lo que se logra seleccionando el cabezal pulverizador ancho y las barras de pulverización intercambiables montadas en su extremo.

En términos de comportamiento operativo, los sistemas de cabezal de rodillos se encuentran entre las extrusoras y las calandrias, con el flujo uniforme en la boquilla de la extrusora determinando la calidad y las dimensiones cuando se producen bandas más gruesas, mientras que el comportamiento de calandrado predomina con bandas más finas.

- 15 Las temperaturas operativas están en el intervalo de calandrado y extrusión como se describió anteriormente para estos procedimientos.

Como ya se ha descrito en relación con el calandrado, las bandas terminadas deben enfriarse después de salir de la calandria según la etapa (c) anterior, a la que preferiblemente le sigue la etapa (d) anterior.

- 20 Las bandas vulcanizadas obtenidas por calandrado, extrusión o mediante el procedimiento de cabezal de rodillos tienen preferiblemente un espesor de capa de 0,3 a 5 mm, con especial preferencia de 0,4 a 4 mm, con muy especial preferencia de 0,5 a 3 mm. Estos intervalos de espesor de capa son típicos de los revestimientos interiores.

Composiciones de caucho vulcanizado

Son otro objeto de la presente invención composiciones de caucho vulcanizado que se pueden obtener a partir de las composiciones de caucho vulcanizable descritas anteriormente, por ejemplo, también usando un kit de piezas.

- 25 Las condiciones de vulcanización dependen del sistema de vulcanización utilizado. Las temperaturas de vulcanización adecuadas ascienden preferiblemente de 140 °C a 200 °C, con especial preferencia de 150 °C a 180 °C.

Preferiblemente, en la composición de caucho vulcanizado se trata del revestimiento interior de un neumático.

Propiedades de la composición de caucho vulcanizado

- 30 Las composiciones de caucho vulcanizado obtenidas a partir de las composiciones de caucho vulcanizable de la presente invención preferiblemente tienen

- a) una dureza Shore A en el intervalo de más de 50 a menos de 70, con especial preferencia de 52 a 65 y con muy especial preferencia de 54 a 62; y/o
- b) un módulo 300 de 3,8 MPa a 10 MPa, con especial preferencia de 4,5 MPa a 9 MPa, y con muy especial preferencia de 5,5 MPa a 8,5 MPa; y/o
- 35 c) una densidad de 0,950 g/cm³ a 1,120 g/cm³, con especial preferencia de 0,980 g/cm³ a 1,110 g/cm³ y con muy especial preferencia de 1,050 g/cm³ a 1,100 g/cm³; y/o
- d) una permeabilidad a los gases de menos de $3,9 \times 10^{-17}$ m²/Pas, con especial preferencia una permeabilidad a los gases de $3,0 \times 10^{-17}$ m²/Pas a $3,8 \times 10^{-17}$ m²/Pas y con muy especial preferencia de $3,2 \times 10^{-17}$ m²/Pas a $3,7 \times 10^{-17}$ m²/Pas como por ejemplo de $3,2 \times 10^{-17}$ m²/Pas a $3,5 \times 10^{-17}$ m²/Pas.

- 40 En general, un mayor contenido de cargas F1 utilizables según la invención, en particular ligninas HTC y cualquier carga adicional presente, generalmente reduce aún más la permeabilidad a los gases, pero esto es a expensas de la resistencia al desgarro y el alargamiento al desgarro de la mezcla.

Procedimiento para la producción de un neumático que comprende un revestimiento interior de la composición de caucho vulcanizable de la presente invención

- 45 Las bandas vulcanizables obtenibles mediante los procedimientos anteriores se almacenan preferiblemente en forma de rodillos hasta que se usan y sirven como material para revestimientos interiores en la producción de neumáticos. Para hacer esto, las bandas deben ser recortadas alrededor de la circunferencia del tambor, lo que puede hacerse usando cuchillas ultrasónicas o cuchillas circulares giratorias calentables, con estas últimas preferiblemente en el llamado procedimiento de "pasada y corte" (roll-on-and-cut).

Los revestimientos interiores normalmente se vulcanizan junto con la carcasa del neumático y/o los demás componentes del neumático bajo presión y/o calor.

Las temperaturas de vulcanización adecuadas ascienden preferiblemente de 140 °C a 200 °C, con especial preferencia de 150 °C a 180 °C.

- 5 El procedimiento se puede llevar a cabo, por ejemplo, de tal manera que el neumático crudo se conforma en el molde de cierre al cerrar la prensa. Para ello, se puede someter un diafragma interior (diafragma de calentamiento) a una pequeña presión (< 0,2 bar) para que el diafragma también encaje en el neumático crudo. A continuación, la prensa y, por lo tanto el molde, se cierran por completo. Se aumenta la presión en el diafragma (presión de abombado, normalmente aproximadamente 1,8 bar). Esto graba el perfil en la banda de rodadura, así como la rotulación de los flancos. En la siguiente etapa de trabajo, la prensa se bloquea y se aplica la fuerza de cierre. La fuerza de cierre varía según el tipo de prensa y el tamaño de los neumáticos y puede ser de hasta 2500 kN mediante cilindros hidráulicos. Una vez que se han aplicado las fuerzas de cierre, comienza el proceso de vulcanización propiamente dicho. El molde se calienta continuamente con vapor desde el exterior. Aquí, las temperaturas se establecen generalmente entre 150 y 180 °C. Según el tipo de neumático, existen variantes de diseño muy distintas para el medio interior. Por ejemplo, se usa vapor o agua caliente dentro del diafragma de calentamiento. Las presiones internas pueden variar y diferir según el tipo de neumático, como neumáticos de automóviles o camiones.

Todas las variables medidas citadas en la presente descripción en relación con la presente invención se determinan de acuerdo con los procedimientos citados en la parte experimental.

Uso de las cargas F1 para utilizar según la invención, en particular las ligninas HTC

- 20 Es otro objeto de la presente solicitud el uso de las cargas F1 como se definen anteriormente en relación con la composición de caucho según la invención, preferiblemente las ligninas HTC, como cargas para la producción de composiciones de caucho para revestimientos interiores, en particular revestimientos interiores para neumáticos, en particular revestimientos interiores para neumáticos de vehículos.

La invención se ejemplifica a continuación usando ejemplos.

25 EJEMPLOS

Los elementos de la composición de caucho, la composición de caucho no vulcanizado así como la composición de caucho vulcanizado se sometieron a diferentes procedimientos de prueba, que se describen en detalle a continuación.

Caracterización de las cargas (ligninas HTC o negros de humo)

Superficies relacionadas con la masa (superficie BET y superficie STSA)

- 30 La superficie específica de la lignina HTC se determinó mediante adsorción de nitrógeno según la norma ASTM D 6556 (2019-01-01) para negros de carbón (carbon black). Según esta norma, la superficie BET (superficie total específica según Brunauer, Emmett y Teller) así como la superficie externa (superficie STSA; área superficial por grosor estadístico) se determinaron de la siguiente manera.

- 35 Antes de la medición, la muestra para analizar se secó a 105 °C hasta un contenido de materia seca de $\leq 97,5$ % en peso. Además, la celda de medición se secó durante varias horas en un horno de secado a 105 °C antes de pesar la muestra. Luego, la muestra se vertió en la celda de medición usando un embudo. Si el eje superior de la celda de medición se ensucia durante el llenado, se limpia con un cepillo adecuado o limpiapipas. En el caso de material muy volante (electrostático), se pesó lana de vidrio además de la muestra. El propósito de la lana de vidrio era retener cualquier material volante que pudiera ensuciar el dispositivo durante el proceso de calentamiento.

- 40 La muestra para analizar se calentó a 150 °C durante 2 horas, el patrón de Al_2O_3 a 350 °C durante 1 hora.

Para la determinación, dependiendo del intervalo de presión, se usó la siguiente dosificación de N_2 :

$p/p_0 = 0 - 0,01$: dosificación de N_2 : 5 ml/g

$p/p_0 = 0,01 - 0,5$: dosificación de N_2 : 4 ml/g

- 45 Para determinar la BET se extrapoló en el intervalo de $p/p_0 = 0,05-0,3$ con al menos 6 puntos de medición. Para determinar la STSA, se extrapoló en el intervalo de espesor de capa del N_2 adsorbido de $t = 0,4-0,63$ nm (corresponde a $p/p_0 = 0,2 - 0,5$) con al menos 7 puntos de medición.

Determinación del contenido de cenizas.

- 50 El contenido de cenizas anhidras de las muestras se determinó según la norma DIN 51719 mediante análisis termogravimétrico como sigue. Antes de ser pesada, la muestra fue triturada o molida en un mortero. Antes de determinar la ceniza, se comprueba el contenido de materia seca del material pesado. El material de muestra se pesó

en un crisol con una precisión de 0,1 mg. El horno junto con la muestra se calentó a una temperatura objetivo de 815 °C a una velocidad de calentamiento de 9 °K/min y luego se mantuvo a esta temperatura durante 2 h. Luego, el horno se enfrió a 300 °C antes de extraer las muestras. Las muestras se enfriaron a temperatura ambiente en desecador y se pesaron nuevamente. La ceniza restante se relacionó con el peso y se determinó el contenido porcentual en peso de ceniza. Se llevó a cabo una determinación por triplicado para cada muestra y se dio el valor medio.

Determinación del valor de pH

El pH se determinó basándose en la norma ASTM D 1512 como sigue. Si la muestra seca no estaba ya presente en forma de polvo, se molió con mortero o se trituró hasta un polvo. En cada caso se pesaron 5 g de muestra y 50 g de agua desionizada en un vaso de precipitados. La suspensión se calentó a una temperatura de 60 °C con agitación constante mediante un agitador magnético con función de calentamiento y barra agitadora, y la temperatura se mantuvo a 60 °C durante 30 min. A continuación, se desactivó la función de calentamiento del agitador para que la preparación pudiera enfriarse mientras se agitaba. Después de enfriar, el agua que se había evaporado se rellenó añadiendo más agua desionizada y agitando nuevamente durante 5 minutos. El pH de la suspensión se comprobó con un dispositivo de medición calibrado. La temperatura de la suspensión debe ascender a 23 °C ($\pm 0,5$ °C). Se llevó a cabo una determinación por duplicado para cada muestra y se dio el valor medio.

Determinación de la pérdida de calor

La pérdida de calor de la muestra se determinó basándose en la norma ASTM D 1509 como sigue. Para ello, se calentó la balanza de humedad MA100 de la compañía Sartorius a una temperatura de secado de 125 °C. La muestra seca, si no estaba ya presente en forma de polvo, se molió con mortero o se trituró. Se pesaron aproximadamente 2 g de la muestra para medir en una bandeja de aluminio adecuada en la balanza de humedad y luego se inició la medición. Tan pronto como el peso de la muestra no cambió en más de 1 mg durante 30 s, este peso se consideró constante y se terminó la medición. La pérdida de calor corresponde entonces al contenido de humedad indicado de la muestra en % en peso. Se llevó a cabo al menos una determinación por duplicado para cada muestra. Se dieron los valores medios ponderados.

Determinación de la densidad aparente

La densidad aparente de la muestra se determinó basándose en la norma ISO 697 como sigue. Se colocó un vaso de precipitados estándar según la norma DIN ISO 60 (volumen 100 ml) para la determinación de la densidad aparente en una bandeja que recoge el rebose. El vaso de precipitados se llenó hasta rebosar con un embudo y una paleta. Se retiró el sobrenadante del reborde del vaso de precipitados con el borde recto de la paleta. El vaso de precipitados se limpió por fuera con un paño seco y se pesó con una precisión de 0,1 g.

Determinación de los grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie (densidad de grupos OH)

Los grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie se determinaron cualitativa y cuantitativamente por colorimetría según Sipponen. El procedimiento de Sipponen se basa en la adsorción del colorante básico Azure B en los grupos hidroxilo ácidos accesibles en la superficie de la carga y se describe en detalle en el artículo "Determination of surface-accessible acidic hydroxyls and surface area of lignin by cation dye adsorption" (Bioresource Technology 169 (2014) 80-87). La cantidad de grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie se da en mmol/g de carga. Independientemente de cómo se obtuvo la carga, el procedimiento no solo se aplicó a las cargas basadas en lignina, sino también, por ejemplo, al negro de humo N660 de comparación.

Determinación del contenido de ^{14}C

La determinación del contenido de ^{14}C (contenido de carbono de base biológica) se puede realizar mediante el método de radiocarbono según la norma DIN EN 16640:2017-08.

Determinación del contenido de carbono

El contenido de carbono se puede determinar mediante análisis elemental según la norma DIN 51732: 2014-7.

Determinación del contenido de oxígeno

El contenido de oxígeno se puede comprobar mediante pirólisis a alta temperatura con ayuda del analizador EuroEA3000 CHNS-O de la compañía EuroVector S.p.A.

Caracterización de las composiciones de caucho vulcanizable ("compuestos crudos", (Green Compounds))

Comprobación de la cinética de reacción/cinética de vulcanización

La cinética de reacción de las composiciones de caucho no vulcanizado ("compuestos crudos") se obtuvo mediante un reómetro MDR 3000 Professional (MonTech Werkstoffprüfmaschinen GmbH, Buchen, Alemania) determinando el curso temporal del par de torsión [dNm] según la norma DIN 53529 TI 3 (vulcámetro de cizallamiento por torsión sin rotor). Las placas superior e inferior del rotor del reómetro se calentaron a 160 °C. Se cortaron $5,5 \pm 0,5$ g de las

composiciones de caucho no vulcanizado del centro de la lámina con unas tijeras, teniendo cuidado de que el recorte representara un área cuadrada y la diagonal de esta área correspondiera al diámetro del rotor del reómetro. Antes de cargar la composición de caucho no vulcanizado en el rotor del reómetro, la parte superior e inferior del recorte se cubrieron con una película. Inmediatamente después de cargar la muestra no vulcanizada, comenzó la medición.

- 5 A partir de las curvas de medida se determinaron el par de torsión mínimo y máximo (M_L , M_H) durante una fase de prueba de 30 minutos a 160 °C (arco de 0,5°, 1,67 Hz), y de ahí se calculó la diferencia Δ ($M_H - M_L$).

Además, para cada una de las curvas de medida, el par de torsión mínimo M_L se definió como el 0 % del par de torsión máximo M_H y el par de torsión máximo M_H se normalizó como 100 %. A continuación se determinaron los periodos en los que el par de torsión alcanzaba, basándose en el momento del par de torsión mínimo M_L , el 2 %, 10 %, 50 % o 90 % del par de torsión máximo M_H . Los periodos se designaron T_2 , T_{10} , T_{50} y T_{90} .

Caracterización de las composiciones de caucho vulcanizado

Determinación de la dureza Shore A

La dureza Shore A de las composiciones de caucho vulcanizado se determinó con un probador de dureza Shore digital de la compañía Sauter GmbH según la norma ISO 7619-1. Antes de cada medición, el dispositivo se calibró con la placa de calibración adjunta. Para medir la dureza, se colocaron una encima de otra tres barras S2, que se perforaron para llevar a cabo la prueba de tracción según la norma DIN 53504. La dureza se midió en cinco puntos distintos de la pila. La dureza Shore A de las composiciones de caucho vulcanizado representa el valor medio de las cinco mediciones. Entre la vulcanización y el ensayo, la muestra se almacenó en el laboratorio a temperatura ambiente durante al menos 16 horas.

Determinación de la densidad de la composición de caucho vulcanizado

La densidad de las composiciones de caucho vulcanizado se llevó a cabo según la norma DIN EN ISO 1183-1: 2018-04 (Procedimiento para determinar la densidad de plásticos no espumados), procedimiento A (procedimiento de inmersión). Se usó etanol como medio de inmersión. La densidad de la composición de caucho vulcanizado representa el valor medio de una determinación triple. Entre la vulcanización y el ensayo, la muestra se almacenó en el laboratorio a temperatura ambiente durante al menos 16 horas.

Determinación de la permeabilidad a los gases

La determinación de la permeabilidad a los gases de la composición de caucho vulcanizado para aire se llevó a cabo según la norma ISO 15105. Las mediciones se llevaron a cabo a 70 °C. La permeabilidad a los gases representa el valor medio de tres mediciones. Entre la vulcanización y el ensayo, la muestra se almacenó en el laboratorio a temperatura ambiente durante al menos 16 horas.

Determinación de la resistencia al desgarro, alargamiento al desgarro y valores de tensión (módulos)

El ensayo de tracción sirve para comprobar la resistencia al desgarro, el alargamiento al desgarro y los valores de tensión en muestras que no han sido precargadas. En el ensayo de tracción, las muestras de prueba se estiran a una velocidad de deformación constante hasta que se agrietan, y se registran la fuerza y el cambio de longitud necesarios para ello.

Resistencia al desgarro: La resistencia al desgarro σ_R es el cociente de la fuerza F_R medida en el momento del desgarro y la sección transversal inicial A_0 de la muestra de prueba.

Resistencia a la tracción: La resistencia a la tracción $\sigma_{\max}$ es el cociente de la fuerza máxima medida $F_{\max}$ y la sección transversal inicial A_0 de la muestra de prueba. En el caso de los elastómeros, la fuerza F_R que se produce en el desgarro suele ser también la fuerza máxima $F_{\max}$.

Alargamiento al desgarro: El alargamiento al desgarro ϵ_R es el cociente entre el cambio de longitud $L_R - L_0$ medido en el momento del desgarro y la longitud original medida L_0 de la muestra de prueba. Se da en porcentaje. Para las muestras de prueba de barra usadas, L_0 es la distancia establecida entre dos marcas de medición.

Valor de tensión: El valor de tensión σ_i es la fuerza de tracción F_i existente cuando se alcanza un cierto alargamiento con respecto a la sección transversal inicial A_0 . En el caso de muestras de prueba de barra, el alargamiento se refiere a la longitud de referencia original L_0 , es decir la distancia establecida entre las marcas de medición.

La determinación de resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y valores de tensión de la composición de caucho vulcanizado se realizó con un instrumento de prueba de tipo Tensor Check de la compañía Gibitre Instruments según la norma ISO 37. Entre la vulcanización y el ensayo, la muestra se almacenó a temperatura ambiente en el laboratorio durante al menos 16 h. Para comprobar el módulo, se perforaron al menos cinco muestras de prueba de mancuerna de la composición de caucho vulcanizado con las dimensiones de muestra enumeradas en la norma ISO 37 (barra de tipo S2). El espesor de la muestra de prueba se determinó con un dispositivo medidor de espesor calibrado de la compañía Káfer Messuhren y representa el valor medio de tres mediciones en distintas posiciones en la barra.

La velocidad transversal durante el ensayo de tracción ascendía a 200 mm/min. Los valores medidos dados para resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y valores de tensión (módulos 100, 200, 300) son valores medios de cinco mediciones.

Ejemplos de producción

5 Producción de las ligninas HTC utilizables según la invención

Se produjeron dos ligninas HTC con distintas propiedades, en particular distintas áreas superficiales BET y STSA y densidades de grupos OH. Las ligninas HTC A y B se produjeron de forma análoga a las ligninas HTC descritas en el documento WO 2017/085278

10 Las dos ligninas HTC A y B podrían caracterizarse como se da en la **Tabla 1**. Los resultados de la caracterización se compararon con negro de carbón de tipo N660 comercialmente obtenible y normalizado según la norma ASTM (disponible en la compañía Lehmann und Voss).

Tabla 1

Prueba	Unidad	Lignina HTC A	Lignina HTC B	Negro de humo N660
STSA	m ² /h	22	40	35
BET	m ² /g	23	39	34
Contenido de cenizas	% en peso	3,8	3,1	0,30
Valor de pH	./.	8,1	7,9	9,1
Pérdida de calor	% en peso	1,5	2,4	0,7
Densidad	g/cm ³	1,35	1,35	1,82
Contenido de ¹⁴ C	Bq/g de C	0,244	0,243	≤ 0,05
Contenido de carbono	% en peso	71	71	> 98
Contenido de oxígeno	% en peso	22	22	< 0,5
Densidad de grupos OH ¹	mmol/g	0,3	0,34	0
¹ = grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie				

Producción de diferentes composiciones de caucho (etapa 1)

15 En un mezclador de la marca Haake Rheomix 3000 S, equipado con rotores Banbury de la compañía ThermoFischer, se produjeron las composiciones de caucho (mezclas maestras; masterbatches) con los elementos y cantidades dados en la **Tabla 2** como sigue.

20 Antes del inicio del mezclado, la cámara de mezclado se calentó a 40 °C. Las cantidades de los elementos se calcularon cada una para un grado de llenado de la cámara de mezclado del 70 %. Todos los elementos se pesaron previamente en una balanza de la compañía Kern. Después de que los rotores se pusieran en marcha (50 rpm), la cámara de mezclado se cargó con caucho, el dispositivo de llenado a la cámara de mezclado se bloqueó neumáticamente y se mezcló durante un tiempo de mezclado total de 1 minuto. Luego, se abrió el dispositivo de llenado de la cámara de mezclado, se dosificó 1/3 de la cantidad de carga, se cerró de nuevo la cámara de mezclado y se mezcló durante un tiempo de mezclado total de 2 minutos. Luego, se abrió el dispositivo de llenado de la cámara de mezclado, se dosificó 1/6 de la cantidad de carga, seguido de 1/2 de la cantidad de aceite, seguido de 1/6 de la cantidad de carga, se cerró la cámara de mezclado nuevamente y se mezcló durante un tiempo de mezclado total de 4 minutos. Luego, se abrió el dispositivo de llenado de la cámara de mezclado, se dosificó 1/6 de la cantidad de carga, seguido de 1/2 de la cantidad de aceite, seguido de 1/6 de la cantidad de carga y aditivos, la cámara de mezclado se cerró de nuevo y se mezcló durante un tiempo de mezclado total de 6 minutos. Después de un tiempo de mezclado

total de 6 y 8 minutos, se ventiló en cada caso. La temperatura de descarga se controló regulando la velocidad de giro. Después de un tiempo total de mezclado de 10 minutos, se descargó y se midió la temperatura de la mezcla.

- 5 Después del proceso de mezclado, la mezcla se retiró de la mezcladora y se enfrió y homogeneizó en un molino de rodillos de laboratorio con una abertura entre rodillos de ancho medio. Para hacer esto, la mezcla se alimentó primero a través de la abertura entre rodillos, la lámina de mezcla resultante se enrolló en un "rollo" y se volcó por el cabezal a través de la abertura entre rodillos seis veces. A continuación, la lámina se colocó sobre la mesa de enfriamiento para que se enfriara hasta que la lámina alcanzó la temperatura ambiente.

Tabla 2

Elementos	Ejemplos [cantidades en phr]				
	V1	B1	B2	B3	B4
BIIR 2230 ¹	100	100	100	100	100
Negro de humo N660 ²	70	-	-	-	-
Lignina HTC A	-	54	70	-	-
Lignina HTC B	-	-	-	54	70
Aceite de parafina ³	10	10	10	10	10
Ácido esteárico	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Cantidad total	181,5	165,5	181,5	165,5	181,5
T_{máx.}⁴[en °C]	109	104	112	107	117
¹ Caucho de bromobutilo X Butyl BB 2230 de la compañía Arlanxco					
² Negro de humo N660 de la compañía Lehmann and Voss					
³ Aceite de parafina de la compañía Hansen y Rosenthal					
⁴ Temperatura máxima alcanzada durante el mezclado ("temperatura de vertido")					

- 10 El ejemplo comparativo V1 difiere de los ejemplos B1 a B4 según la invención en que en este ejemplo se utilizó negro de carbón N660. En los ejemplos B1 y B3 según la invención, se utilizaron las mismas cantidades en volumen de ligninas HTC en relación con el negro de humo N660. En los Ejemplos B2 y B4, se utilizaron cantidades iguales en peso de ligninas HTC en relación con el negro de humo N660.

Producción de composiciones de caucho vulcanizable (Etapa 2)

- 15 La producción de los "compuestos crudos" vulcanizables de los Ejemplos B1 a B4 según la invención se realizó para cada una de las composiciones de caucho mezclando un sistema de vulcanización que consistía en 5 phr de óxido de zinc, 1,5 phr de azufre y 1,25 phr de disulfuro de mercaptobenzotiazilo (MBTS) (phr = partes en peso basadas en 100 partes en peso de la masa de caucho). En el ejemplo comparativo V1, el óxido de zinc ya se añadió en la etapa 1.

- 20 Primero, la lámina de mezcla enfriada se cortó en tiras y se pesaron los productos químicos de vulcanización. Después de que los rotores se pusieran en marcha (50 rpm) a una temperatura de la cámara de mezclado de 40 °C, la lámina se alimentó a la cámara de mezclado, el dispositivo de llenado de la cámara de mezclado se bloqueó neumáticamente y se mezcló durante un tiempo de mezclado total de 2 minutos. Luego se abrió el dispositivo de llenado de la cámara de mezclado, se dosificaron los productos químicos de vulcanización, se bloqueó neumáticamente el dispositivo de llenado de la cámara de mezclado y se mezcló la mezcla durante un tiempo de mezclado total de 5 minutos.
- 25 La temperatura de descarga se controló regulando la velocidad de giro. Después de un tiempo de mezclado total de 5 minutos, se descargó y se midió la temperatura de la mezcla.

Después del proceso de mezclado, la mezcla se retiró de la mezcladora y se enfrió y homogeneizó en un molino de rodillos de laboratorio con una abertura entre rodillos de ancho medio. Para hacer esto, la mezcla se alimentó primero a través de la abertura entre rodillos, la lámina de mezcla resultante se enrolló en un "rollo" y se volcó por el cabezal a través de la abertura entre rodillos seis veces. A continuación, la lámina se colocó sobre la mesa de enfriamiento para que se enfriara hasta que la lámina alcanzó la temperatura ambiente.

Esto dio como resultado las composiciones de caucho *vulcanizable* V1_g y B1_g a B4_g, donde "g" significa "compuesto crudo" y el resto de la denominación corresponde a los Ejemplos V1 y B1 a B4.

Producción de las composiciones de caucho vulcanizado

A partir de las composiciones de caucho vulcanizable V1_g y B1_g a B4_g se obtuvieron las muestras de prueba V1_v y B1_v a B4_v totalmente vulcanizadas mediante vulcanización a 160 °C en prensas de vulcanización, correspondientes a los compuestos crudos vulcanizables V1_g y B1_g a B4_g. La lámina de mezcla se desenrolló sin arrugas hasta un espesor de 3 mm reduciendo sucesivamente el ancho de abertura del rodillo de laboratorio. A continuación, se cortó un cuadrado de 250 x 250 mm con unas tijeras y se transfirió a la prensa (prensa de vulcanización Gibitre Instruments S.R.L. con molde incorporado para placas de ensayo de 2 mm de espesor). El tiempo de vulcanización para configurar deriva del tiempo t₉₀, que se comprobó en la prueba del reómetro, más un minuto por milímetro de espesor de la placa (es decir, más dos cuando se usa el marco de 2 mm). La placa de goma vulcanizada se retiró inmediatamente después de transcurrido el tiempo de prensado. La placa se colocó sobre la mesa de enfriamiento para que se enfriara. Después de enfriar, el borde sobresaliente se cortó cuidadosamente con unas tijeras.

Resultados de la prueba

En la **Tabla 3** se reproducen los resultados de la prueba para la cinética de reacción/cinética de vulcanización de las composiciones de caucho vulcanizable V1_g y B1_g a B4_g.

Tabla 3

Valor de medición	Unidad	V1 _g	B1 _g	B2 _g	B3 _g	B4 _g
M _L	dNm	2,0	1,7	2,2	2,0	2,7
M _H	dNm	9,8	7,1	9,9	8,6	11,3
Δ(M _H -M _L)	dNm	7,8	5,5	7,7	6,6	8,6
T ₂	min	0,8	1,1	1,1	1,1	1,1
T ₁₀	min	2,00	3,26	2,95	2,68	2,49
T ₅₀	min	4,11	12,35	11,30	12,0	12,2
T ₉₀	min	14,3	24,1	23,0	25,1	25,4

Cómo puede verse en la **Tabla 3**, la prevulcanización de las mezclas B1_g a B4_g está retardada, lo que conduce a una mejor trabajabilidad. La vulcanización completa se prolonga significativamente. Esto no es una desventaja en la aplicación del revestimiento interior, ya que este elemento está en contacto directo con la temperatura emitida por el diafragma de calentamiento y la vulcanización se completa. Sin embargo, es posible acelerar correspondientemente la cinética de la reacción usando estearato de zinc (1 a 2 phr). Sin embargo, la dosificación de óxido de zinc debe ajustarse.

La **Tabla 4** muestra los valores de medida obtenidos en las muestras de prueba vulcanizadas.

Tabla 4

Valor de medición	Unidad	V1 _v	B1 _v	B2 _v	B3 _v	B4 _v
Dureza Shore A		61	54	55	55	62

Valor de medición	Unidad	V1 _v	B1 _v	B2 _v	B3 _v	B4 _v
Densidad	g/cm ³	1,183	1,070	1,088	1,072	1,089
Permeabilidad a los gases	10 ⁻¹⁷ m ² / Pas	3,89	3,62	3,31	3,89	3,46
Módulo 100	MPa	1,9	1,0	1,7	1,2	2,7
Módulo 200	MPa	4,6	2,2	3,9	2,9	5,8
Módulo 300	MPa	7,6	3,9	5,8	4,9	8,3
Módulo 300/ Módulo 100	-	4,0	4,1	3,5	4,0	3,1
Resistencia a la tracción	MPa	12,0	6,6	6,3	8,5	8,6
Alargamiento a la rotura	%	494	510	352	486	323

Cómo puede verse en la **Tabla 4**, cuando se emplea lignina HTC se puede lograr un buen nivel de valor de las características físicas. Las propiedades de refuerzo muestran un índice de refuerzo que, según el grado de llenado (misma dosificación en peso o dosificación en volumen), se encuentra al nivel de la mezcla comparativa. Los módulos se pueden ajustar según la superficie BET y la dosificación, de modo que se optimizan selectivamente diferentes propiedades físicas. Independientemente de estos ajustes, la densidad de las mezclas B1_v-B4_v es claramente inferior. La permeación a los gases también mejora tan pronto como la dosificación de lignina HTC es mayor que la "isovolumétrica". Por lo tanto, es posible con la lignina HTC ajustar una baja densidad, baja permeabilidad, alto alargamiento a la rotura así como buena resistencia al desgarro. El Ejemplo B1_v (lignina HTC con BET= 20 m²/g) muestra una combinación de baja densidad, alto alargamiento a la rotura y reducida permeabilidad a los gases.

REIVINDICACIONES

1. Una composición de caucho, que comprende
 - un componente de caucho, que
 - comprende al menos un caucho de halobutilo seleccionado del grupo que consiste en caucho de bromobutilo y caucho de clorobutilo,
 - un componente de carga, que
 - comprende al menos una carga F1 que
 - tiene un contenido de ^{14}C en el intervalo de 0,20 a 0,45 Bq/g de carbono;
 - tiene un contenido de carbono en el intervalo de 60 % en peso a 85 % en peso relativo a la carga sin cenizas y anhidra;
 - presenta una superficie STSA en el intervalo de 10 m²/g de carga a 50 m²/g de carga; y
 - presenta grupos hidroxilo ácidos en su superficie;
 - y en la que
 - la proporción de caucho de halobutilo en la composición de caucho asciende de 70 a 100 phr.
2. Composición de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que el componente de carga contiene de 50 a 90 phr de carga F1.
3. Composición de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada por que la composición de caucho contiene uno o más elementos adicionales seleccionados del grupo que consiste en
 - i. cauchos que difieren de los cauchos de halobutilo,
 - ii. cargas F2 que difieren de la carga F1,
 - iii. plastificantes,
 - iv. resinas promotoras de la adherencia, y
 - v. aditivos promotores de la vulcanización.
4. Composición de caucho según la reivindicación 3, caracterizada por que
 - i. los cauchos que difieren de los cauchos de halobutilo se seleccionan del grupo que consiste en caucho natural, caucho de butilo y caucho de estireno-butadieno, y/o
 - ii. las cargas F2 que difieren de la carga F1 se seleccionan del grupo de los negros de humo y los filosilicatos, y/o
 - iii. los plastificantes se seleccionan del grupo que consiste en ésteres de ácidos dicarboxílicos alifáticos, aceites parafínicos y aceites nafténicos, y/o
 - iv. las resinas promotoras de la adherencia se seleccionan del grupo de resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de hidrocarburos aromáticos, resinas fenólicas, resinas de fenol-formaldehído y resinas de fenol-acetileno; y/o
 - v. los aditivos promotores de la vulcanización se seleccionan del grupo de los ácidos grasos saturados de 12 a 24 átomos de carbono y los tiazoles.
5. Composición de caucho según una de las reivindicaciones 3 o 4, caracterizada por que
 - i. los cauchos que difieren de los cauchos de halobutilo están contenidos en la composición del caucho en una cantidad de 0 a 30 phr, y/o
 - ii. las cargas F2 que difieren de la carga F1 están contenidas en la composición de caucho en una cantidad de 0 a 40 phr, y/o
 - iii. los plastificantes están contenidos en la composición de caucho en una cantidad de 0 a 15 phr, y/o

- iv. las resinas promotoras de la adherencia están contenidas en la composición de caucho en una cantidad de 0 a 15 phr; y/o
 - v. los aditivos promotores de la vulcanización están contenidos en la composición de caucho en una cantidad de 0 a 5 phr.
- 5 6. Composición de caucho según cualquiera o varias de las reivindicaciones anteriores, en la que se trata en la carga F1 de una carga basada en lignina.
7. Composición de caucho según cualquiera o varias de las reivindicaciones anteriores, en la que se trata en la carga F1 de una lignina carbonizada hidrotérmicamente.
8. Composición de caucho según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en la que el relleno F1
- 10 tiene un contenido de oxígeno en el intervalo de 15 % en peso a 30 % en peso en relación con la carga libre de cenizas y anhídrido; y/o
- la cantidad de grupos hidroxilo ácidos disponibles en la superficie según Sipponen está en el intervalo de 0,05 mmol/g a 40 mmol/g.
- 15 9. Composición de caucho vulcanizable, que comprende una composición de caucho según una cualquiera o varias de las reivindicaciones 1 a 8 y un sistema de vulcanización que comprende óxido de zinc y/o azufre.
10. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 9, caracterizada por que el sistema de vulcanización se selecciona del grupo de los siguientes sistemas de vulcanización que comprenden óxido de zinc y
- a. al menos un ácido graso saturado que tiene de 12 a 24 átomos de carbono;
 - b. al menos un tiuram y/o ditiocarbamato, y preferiblemente sin azufre;
 - 20 c. al menos un disulfuro de alquilfenol;
 - d. al menos resina de polimetilolfenol o una resina de polimetilolfenol halogenado, y preferiblemente sin azufre ni compuestos que contengan azufre;
 - e. azufre y al menos un tiazol y/o sulfenamida;
 - 25 f. azufre, al menos un tiazol y/o sulfenamida, y al menos un ácido graso saturado que tiene de 12 a 24 átomos de carbono.
11. Kit de piezas que comprende, en forma separada espacialmente, una composición de caucho (A) según una cualquiera o varias de las reivindicaciones 1 a 8 y un sistema de vulcanización (B) como se define en las reivindicaciones 9 o 10.
- 30 12. Procedimiento para la producción de una composición de caucho como se define según una cualquiera o varias de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que se proporciona el componente de caucho y se incorpora a este el componente de carga y, eventualmente, plastificantes, resinas promotoras de la adherencia y aditivos promotores de la vulcanización.
- 35 13. Procedimiento para la producción de una composición de caucho vulcanizable según una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10, caracterizado por que, en una primera etapa, se produce una composición de caucho según el procedimiento de la reivindicación 12, y a continuación, en una segunda etapa, se realiza el mezclado de los elementos del sistema de vulcanización.
14. Procedimiento para el procesamiento adicional de las composiciones de caucho vulcanizable según la invención como se define en las reivindicaciones 9 y 10, caracterizado por que se conforman en una banda por calandrado, extrusión o en el procedimiento de cabezal de rodillos.
- 40 15. Procedimiento según la reivindicación 14, caracterizado por que la banda tiene un espesor en el intervalo de 0,3 a 5 mm.
- 45 16. Procedimiento para la producción de un neumático, que comprende el procedimiento según la reivindicación 14 o 15, seguido de la etapa de cortar la banda obtenida a medida de un revestimiento interior de neumáticos, y que comprende la etapa posterior de vulcanización del revestimiento interior así obtenido junto con la carcasa de un neumático.
17. Uso de la carga F1 como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1, 6, 7 u 8, para la producción de composiciones de caucho para revestimientos interiores.

18. Composición de caucho vulcanizado, obtenible vulcanizando una composición de caucho vulcanizable según una cualquiera de las reivindicaciones 9 o 10.

19. Composición de caucho vulcanizado según la reivindicación 18, caracterizada por que

- 5 a) tiene una dureza Shore A según la norma ISO 7619-1 en el intervalo de más de 50 a menos de 70, y/o
- b) un módulo 300 según la norma ISO 37 de 3,8 MPa a 10 MPa; y/o
- c) una densidad a 23 °C según la norma DIN EN ISO 1183-1: 2018-04 de 0,950 g/cm³ a 1,120 g/cm³; y/o
- d) una permeabilidad a los gases a 70 °C para el aire según la norma ISO 15105 inferior a $3,9 \times 10^{-17}$ m²/Pas.

20. Composición de caucho vulcanizado según la reivindicación 18 o 19, en la que se trata del revestimiento interior de un neumático.