

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 379 750**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01) **C08K 3/36** (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

C08L 51/04 (2006.01)

C08F 287/00 (2006.01)

C08L 53/02 (2006.01)

C08F 279/02 (2006.01)

C08K 5/548 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

C08L 13/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **09173093 .7**

96 Fecha de presentación: **15.10.2009**

97 Número de publicación de la solicitud: **2177374**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **21.04.2010**

54 Título: **Mezclas de caucho con cauchos diénicos funcionalizados y microgeles, un procedimiento para la preparación y su uso**

30 Prioridad:
20.10.2008 DE 102008052116

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
03.05.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
03.05.2012

73 Titular/es:
LANXESS Deutschland GmbH
51369 Leverkusen, DE

72 Inventor/es:
Steinhauser, Norbert;
Obrecht, Werner;
Hardy, David y
Groß, Thomas

74 Agente/Representante:
Carpintero López, Mario

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).

ES 2 379 750 T3

DESCRIPCIÓN

Mezclas de caucho con cauchos diénicos funcionalizados y microgeles, un procedimiento para la preparación y su uso

La invención se refiere a mezclas de caucho con cauchos diénicos funcionalizados y microgeles, a un procedimiento para la preparación y su uso para la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos para automóviles con alta resistencia a la abrasión, resistentes al deslizamiento en húmedo y con baja resistencia a la rodadura.

Una propiedad importante a la que se aspira en los neumáticos es una buena adhesión a superficie seca y húmeda. A este respecto es muy difícil mejorar la resistencia al deslizamiento de un neumático sin empeorar al mismo tiempo la resistencia a la rodadura y la abrasión. Una baja resistencia a la rodadura es importante para un bajo consumo de combustible, y una alta resistencia a la abrasión es el factor decisivo para una alta vida útil del neumático.

La resistencia al deslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura de un neumático dependen en gran parte de las propiedades dinámico-mecánicas de los cauchos que se usan para la construcción del neumático. Para reducir la resistencia a la rodadura, para las bandas de rodadura de neumáticos se usan cauchos con una alta elasticidad de rebote a mayores temperaturas (60 °C a 100 °C). Por otra parte, para mejorar la resistencia al deslizamiento en húmedo son ventajosos cauchos con un alto factor de amortiguación a bajas temperaturas (0 °C) o baja elasticidad de rebote en el intervalo 0 °C a 23 °C. Para cumplir este complejo perfil de requisitos, en la banda de rodadura se usan mezclas de distintos cauchos. Normalmente se usan mezclas de uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente alta, como caucho de estireno-butadieno, y uno o varios cauchos con temperatura de transición vítrea relativamente baja, como polibutadieno con un alto contenido de 1,4-cis o un caucho de estireno-butadieno con bajo contenido de estireno y bajo contenido de vinilo o un polibutadieno producido en disolución con bajo contenido de vinilo.

Los cauchos en disolución aniónicamente polimerizados que contienen dobles enlaces, como polibutadieno en disolución y cauchos de estireno-butadieno en disolución, poseen ventajas en la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos de baja resistencia a la rodadura en comparación con los cauchos en emulsión correspondientes. Las ventajas radican, entre otras cosas, en la capacidad de control del contenido de vinilo y la temperatura de transición vítrea asociada al mismo y la ramificación de moléculas. De esto resultan en la aplicación práctica ventajas especiales en la relación de la resistencia al deslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura del neumático. Así, el documento US-PS 5 227 425 describe la fabricación de bandas de rodadura de neumáticos a partir de un SBR en disolución y ácido silícico (sílice). Para mejorar adicionalmente las propiedades se han desarrollado numerosos procedimientos para la modificación de grupos terminales como se describieron, por ejemplo, en el documento EP-A 334 042 con dimetilaminopropilacrilamida o como se describieron en el documento EP-A 447 066 con éteres silícicos. Sin embargo, debido al alto peso molecular de los cauchos, la proporción en peso de los grupos terminales es baja y, por tanto, éstos sólo pueden influir poco la interacción entre la carga y la molécula de caucho. Por el documento EP-A 1000971 se conocen copolímeros que contienen grupos carboxilo de mayor funcionalidad de compuestos aromáticos de vinilo y dienos con un contenido de dieno unido en 1,2 (contenido de vinilo) de hasta el 60 %. Los copolímeros de dieno y monómeros aromáticos de vinilo funcionalizados se describen en el documento US 2005/0 256 284 A1. La desventaja de estos copolímeros radica en la costosa síntesis de los monómeros aromáticos de vinilo funcionalizados y en la fuerte limitación en la selección de los grupos funcionales, ya que sólo pueden usarse aquellos grupos funcionales que en la polimerización aniónica no participan en ninguna reacción con el iniciador. Especialmente no pueden usarse aquellos grupos funcionales que presentan átomos de hidrógeno que pueden formar enlaces por puentes de hidrógeno y, por tanto, consiguen formar interacciones especialmente ventajosas con la carga en la mezcla de caucho.

Para la reducción de la resistencia a la rodadura de neumáticos, en la bibliografía se han descrito múltiples medidas, entre otras, también el uso de geles de policloropreno (documento EP-A 405 216) y geles de polibutadieno (documento DE-A 42 20 563) en bandas de rodadura de neumáticos a partir de cauchos que contienen dobles enlaces C=C. Las desventajas en el uso del gel de policloropreno resultan del alto precio del caucho, la alta densidad del policloropreno y de las desventajas ecológicas que son de esperar en el proceso de reciclaje de los neumáticos viejos debido al componente que contiene cloro. Los geles de polibutadieno según el documento DE-A 42 20 563 no muestran estas desventajas; sin embargo aquí se reduce el amortiguamiento dinámico tanto a bajas temperaturas (-20 a +20 °C) como también a mayores temperaturas (40-80 °C), lo que conduce en la práctica a desventajas en el comportamiento de deslizamiento en húmedo de los neumáticos, además de a ventajas de la resistencia a la rodadura. Los geles de caucho reticulados con azufre según el documento GB-PS 1 078 400 no muestran acción de refuerzo y, por tanto, no son adecuados para la presente aplicación.

Por tanto, el objetivo ha consistido en proporcionar mezclas de caucho que no presenten las desventajas del estado

de la técnica.

Ahora se ha encontrado sorprendentemente que las mezclas de caucho según la invención que contienen (A) al menos un caucho diénico funcionalizado con una cadena polimérica de unidades de repetición a base de al menos un dieno y opcionalmente uno o varios monómeros aromáticos de vinilo, y (B) al menos un gel de caucho de estireno/butadieno con un índice de hinchamiento en tolueno de 1 a 25 y un tamaño de partícula de 5 a 1000 nm, así como (C) dado el caso otros cauchos, cargas y coadyuvantes del caucho, poseen un alto amortiguamiento dinámico a baja temperatura y un bajo amortiguamiento dinámico a mayor temperatura, de manera que resultan ventajas tanto en la resistencia a la rodadura como también en el comportamiento de deslizamiento en húmedo, así como con respecto a la abrasión.

Por tanto, son objeto de la invención mezclas de caucho que contienen (A) al menos un caucho diénico funcionalizado con una cadena polimérica de unidades de repetición a base de al menos un dieno y opcionalmente uno o varios monómeros aromáticos de vinilo y (B) al menos un gel de caucho de estireno/butadieno con un índice de hinchamiento en tolueno de 1 a 25 y un tamaño de partícula de 5 a 1000 nm, así como (C) dado el caso otros cauchos, cargas y coadyuvantes del caucho.

Dienos en el caucho diénico funcionalizado (A) son preferiblemente 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y/o 1,3-hexadieno. Se usan con especial preferencia 1,3-butadieno y/o isopreno.

Monómeros aromáticos de vinilo en el sentido de la invención son preferiblemente estireno, o-, m- y/o p-metilestireno, p-terc-butilestireno, α -metilestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno, trivinilbenceno y/o divinilnaftaleno. Se usa con especial preferencia estireno.

En una forma de realización preferida de la invención, los cauchos diénicos funcionalizados (A) presentan un contenido de monómeros aromáticos de vinilo incluidos por polimerización del 0 al 60 % en peso, preferiblemente del 15 al 45 % en peso, y un contenido de dienos del 40 al 100 % en peso, preferiblemente del 55 al 85 % en peso, ascendiendo el contenido de dienos unidos en 1,2 (contenido de vinilo) en los dienos al 0,5 al 95 % en peso, preferiblemente al 10 al 85 % en peso, y sumando la suma de los monómeros aromáticos de vinilo incluidos por polimerización y los dienos el 100 %.

Los cauchos diénicos funcionalizados (A) están compuestos con especial preferencia por 40 - 100 % en peso de 1,3-butadieno y 0 - 60 % en peso estireno, ascendiendo la proporción de grupos funcionales unidos y/o sus sales al 0,02 al 5 % en peso, referido al 100 % en peso de caucho diénico.

Grupos funcionales y/o sus sales en el caucho diénico funcionalizado son, por ejemplo, grupos carboxilo, hidroxilo, amina, éster de ácido carboxílico, amida de ácido carboxílico o ácido sulfónico. Se prefieren grupos carboxilo o hidroxilo. Como sales se prefieren carboxilatos alcalinos, alcalinotérreos, de cinc y de amonio, así como sulfonatos alcalinos, alcalinotérreos, de cinc y de amonio.

En una forma de realización muy especialmente preferida de la invención, (A) es un caucho diénico funcionalizado de unidades de repetición a base de 1,3-butadieno y estireno que está funcionalizado con grupos hidroxilo y/o carboxilo.

A este respecto, los cauchos diénicos funcionalizados (A) se preparan preferiblemente por polimerización de dienos y dado el caso monómeros aromáticos de vinilo en disolución y posterior introducción de grupos funcionales como, por ejemplo, se describe en el documento DE 102008023885.6.

Por geles de caucho de estireno/butadieno (B) se entiende microgeles preparados por reticulación de

SBR - copolímeros de estireno/butadieno con contenidos de estireno del 0 al 100 % en peso, preferiblemente del 10 al 60 % en peso, y/o

XSBR - copolímeros de estireno/butadieno y polímeros de injerto con otros monómeros insaturados polares como ácido acrílico, ácido metacrílico, acrilamida, metacrilamida, amida de ácido N-metoximetilmetacrílico, amida de ácido N-acetoximetilmetacrílico, acrilonitrilo, dimetilacrilamida, acrilato de hidroxietilo, acrilato de hidroxipropilo, acrilato de hidroxibutilo, metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, dimetacrilato de etilenglicol, dimetacrilato de butanodiol, trimetacrilato de trimetilolpropano, tetrametacrilato de pentaeritritol con contenidos de estireno del 0 al 99 % en peso y contenidos de monómeros polares incluidos por polimerización del 1 al 25 % en peso.

En el caso de los geles de caucho de estireno/butadieno (B) se prefieren especialmente copolímeros de XSBR-estireno/butadieno y polímeros de injerto que contienen metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo,

metacrilato de hidroxibutilo, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano y/o tetrametacrilato de pentaeritritol como monómeros insaturados polares. El término copolímeros también comprende los polímeros que están constituidos por 2 o más monómeros.

5 Los geles de caucho de estireno/butadieno poseen un tamaño de partícula de 5 a 1000, preferiblemente de 20-400 nm (valor de DVN según DIN 53 206) e índices de hinchamiento (Q_i) en tolueno de 1 a 25, preferiblemente de 1 a 20. El índice de hinchamiento se calcula a partir del peso del gen que contiene disolvente (después de la centrifugación con 20.000 rpm) y el peso del gel seco:

Q_i peso en húmedo del gel/peso seco del gel.

10 Para determinar el índice de hinchamiento, por ejemplo, 250 mg de gel de SBR se dejan hinchar en 25 ml de tolueno durante 24 horas con agitación. El gel se separa por centrifugación y se pesa y a continuación se seca a 70 °C hasta constancia de peso y se pesa de nuevo.

15 En una forma de realización preferida, en el caso de los geles de caucho de estireno/butadieno (B) se trata de copolímeros de XSBR-estireno/butadieno con un contenido de grupos hidroxilo de 20 a 50 mg de KOH/g. A este respecto, el contenido de grupos hidroxilo de los geles de caucho de estireno/butadieno (B) se calcula mediante reacción con anhídrido acético y valoración del ácido acético liberado a este respecto con KOH según DIN 53240 como índice de hidroxilo con la dimensión mg de KOH/g de polímero.

La preparación de los productos de partida del caucho de estireno/butadieno se realiza preferiblemente por polimerización en emulsión. Véase para esto, por ejemplo, I. Franta, *Elastomers and Rubber Compounding Materials*, Elsevier, Ámsterdam 1989, página 88 a 92.

20 La reticulación de los productos de partida del caucho en geles de caucho de estireno/butadieno (B) se realiza en el estado de látex y puede realizarse, por una parte, durante la polimerización por copolimerización con monómeros polifuncionales, continuación de la polimerización hasta altas conversiones o en el procedimiento de alimentación de monómeros por polimerización a altas conversiones internas o se realiza a continuación de la polimerización por reticulación posterior o también por la combinación de ambos procesos. La preparación también es posible por
25 polimerización en presencia de reguladores como, por ejemplo, tioles.

En la reticulación del caucho de estireno/butadieno por copolimerización con compuestos multifuncionales de acción reticulante se usan preferiblemente comonómeros multifuncionales con al menos dos, preferiblemente 2 a 4, dobles enlaces C=C copolimerizables como diisopropenilbenceno, divinilbenceno, éter divinílico, divinilsulfona, ftalato de dialilo, cianurato de trialilo, isocianurato de trialilo, 1,2-polibutadieno, N,N'-m-fenilenmaleinimida y/o
30 trimelitato de trialilo. Además, se consideran: los acrilatos y metacrilatos de alcoholes C₂-C₁₀ polihidroxílicos, preferiblemente bi a tetrahidroxílicos, como etilenglicol, propano-1,2-diol, butanodiol, hexanodiol, polietilenglicol con 2 a 20, preferiblemente 2 a 8 unidades de oxietileno, neopentilglicol, bisfenol A, glicerina, trimetilolpropano, pentaeritritol, sorbitol y poliésteres insaturados de di- y polioles alifáticos, así como ácido maleico, ácido fumárico y/o ácido itacónico. Los compuestos multifuncionales se usan preferiblemente en cantidades del 0,5 al 15 % en
35 peso, con especial preferencia del 1 - 10 % en peso, referido a la mezcla de monómeros total.

La reticulación de los cauchos de estireno/butadieno en geles de caucho SBR también puede realizarse en forma de látex por reticulación posterior con productos químicos de acción reticulante. Productos químicos de acción reticulante adecuados son, por ejemplo, peróxidos orgánicos, por ejemplo, peróxido de dicumilo, peróxido de t-butilcumilo, bis-(t-butilperoxiisopropil)benceno, peróxido de di-t-butilo, peróxido de dibenzoilo, peróxido de bis-(2,4-diclorobenzoilo), perbenzoato de t-butilo, así como compuestos azoicos orgánicos como azobisisobutironitrilo y azobisciclohexanonitrilo, así como compuestos de di- y polimercaptó como dimercaptóetano, 1,6-dimercaptóhexano, 1,3,5-trimercaptotriazino y cauchos de polisulfuro terminados en mercapto como productos de
40 reacción terminados en mercapto de bis-cloroetilformal con polisulfuro de sodio. La temperatura óptima para la realización de la reticulación posterior depende naturalmente de la reactividad del reticulante. Esto puede realizarse a temperaturas de temperatura ambiente a aproximadamente 170 °C, dado el caso a presión elevada. Para esto véase Houben-Weyl, *Methoden der organischen Chemie*, 4ª edición, tomo 14/2, página 848. Reticulantes especialmente preferidos son peróxidos. En este contexto se remite a modo de ejemplo al documento EP-A 1 307 504.

45 Antes, durante o después de la reticulación posterior en forma de látex también puede realizarse dado el caso un agrandamiento de partículas por aglomeración.

Los cauchos de estireno/butadieno que se prepararon en disolventes orgánicos también pueden servir de productos de partida para la preparación de los geles de caucho de estireno/butadieno. En este caso se recomienda emulsionar en agua la disolución de caucho dado el caso con ayuda de un emulsionante y reticular posteriormente

la emulsión así obtenida con reticulantes adecuados antes o después de la eliminación del disolvente orgánico. Como reticulantes son adecuados los reticulantes previamente mencionados.

5 En una forma de realización preferida de la invención, la proporción de gel de caucho de estireno/butadieno (B), referida a 100 partes en peso de la cantidad total de caucho, asciende a 1 a 100 partes en peso, con especial preferencia a 5 a 75 partes en peso. El término cantidad total comprende tanto el caucho diénico funcionalizado como también los cauchos previamente mencionados dado el caso presentes.

10 Las mezclas de caucho según la invención pueden contener además como componente (C), además de los cauchos diénicos funcionalizados mencionados (A) y el gel de caucho de estireno/butadieno (B), otros cauchos como caucho natural o también otros cauchos sintéticos. Siempre y cuando estén presentes, su cantidad se encuentra normalmente en el intervalo del 0,5 al 85, preferiblemente del 10 al 75 % en peso, referido a la cantidad de caucho total en la mezcla de caucho. La cantidad de cauchos adicionalmente añadidos depende de nuevo del fin de uso respectivo de las mezclas de caucho según la invención.

Cauchos adicionales son, por ejemplo, caucho natural, así como caucho sintético.

A modo de ejemplo se citan aquí cauchos sintéticos conocidos en la bibliografía. Comprenden, entre otros,

- 15 BR - polibutadieno
- ABR - copolímeros de butadieno/éster alquílico C₁-C₄ de ácido acrílico
- IR - poliisopreno
- E-SBR - copolímeros de estireno-butadieno con contenidos de estireno del 1-60, preferiblemente del 20-50 % en peso, preparados por polimerización en emulsión
- 20 IIR - copolímeros de isobutileno-isopreno
- NBR - copolímeros de butadieno-acrilonitrilo con contenidos de acrilonitrilo del 5-60, preferiblemente del 10-40 % en peso
- HNBR - caucho NBR semihidrogenado o completamente hidrogenado
- EPDM - terpolímeros de etileno-propileno-dieno,

25 así como mezclas de estos cauchos. Para la fabricación de neumáticos para automóviles presentan especialmente interés caucho natural, E-SBR, así como SBR en disolución con un temperatura de transición vítrea superior a -50 °C, caucho de polibutadieno con alto contenido en cis (> 90 %) que se preparó con catalizadores basados en Ni, Co, Ti o Nd, así como caucho de polibutadieno con un contenido de vinilo de hasta el 80 %, así como sus mezclas.

30 Como cargas se consideran para las mezclas de caucho según la invención todas las cargas usadas conocidas en la industria del caucho. Éstas comprenden cargas tanto activas como también inactivas.

A modo de ejemplo son de mencionar:

- 35 - ácidos silícicos altamente dispersos preparados, por ejemplo, por precipitación de disoluciones de silicatos o hidrólisis a la llama de halogenuros de silicio con superficies específicas de 5-1000, preferiblemente 20-400 m²/g (superficie BET), y con tamaños de partícula primaria de 10-400 nm. Los ácidos silícicos también pueden presentarse dado el caso como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos como óxidos de Al, Mg, Ca, Ba, Zn, Zr, Ti;
- silicatos sintéticos como silicato de aluminio, silicato alcalinotérreo como silicato de magnesio o silicato de calcio con superficies BET de 20-400 m²/g y diámetros de partícula primaria de 10-400 nm;
- silicatos naturales como caolín y otros ácidos silícicos de procedencia natural;
- 40 - fibras de vidrio y productos de fibra de vidrio (esteras, hebras) o microesferas de vidrio;
- óxidos metálicos como óxido de cinc, óxido de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio;
- carbonatos metálicos como carbonato de magnesio, carbonato cálcico, carbonato de cinc;
- hidróxidos metálicos como, por ejemplo, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio;

- sulfatos metálicos como sulfato de calcio, sulfato de bario;
- negros de humo: los negros de humo que van a usarse a este respecto son negros de humo preparados según el procedimiento de negro de humo de llama, de canal, de horno, de negro de humo de gas, térmico, de negro de humo de acetileno o de arco eléctrico y poseen superficies BET de 9 - 200 m²/g, por ejemplo, negros de humo SAF, ISAF-LS, ISAF-HM, ISAF-LM, ISAF-HS, CF, SCF, HAF-LS, HAF, HAF-HS, FF-HS, SPF, XCF, FEF-LS, FEF, FEF-HS, GPF-HS, GPF, APF, SRF-LS, SRF-LM, SRF-HS, SRF-HM y MT o según ASTM negros de humo N110, N219, N220, N231, N234, N242, N294, N326, N327, N330, N332, N339, N347, N351, N356, N358, N375, N472, N539, N550, N568, N650, N660, N754, N762, N765, N774, N787 y N990;
- geles de caucho, especialmente los basados en polibutadieno y/o policloropreno con tamaños de partícula de 5 a 1000 nm.

Como cargas se usan preferiblemente ácido silícicos altamente dispersos y/o negros de humo.

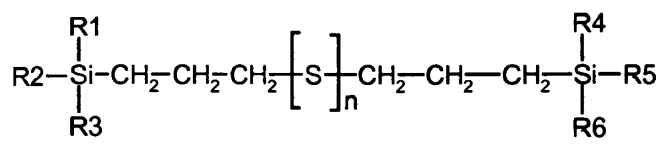
Las cargas mencionadas pueden usarse solas o en mezcla. En una forma de realización especialmente preferida, las mezclas de caucho contienen como cargas una mezcla de cargas claras como ácidos silícicos altamente dispersos y negros de humo, encontrándose la relación de mezcla de cargas claras con respecto a negros de humo en 0,01 :1 a 50:1, preferiblemente en 0,05:1 a 20:1.

A este respecto, las cargas se usan en cantidades en el intervalo de 10 a 500 partes en peso referido a 100 partes en peso caucho. Se usan preferiblemente 20 a 200 partes en peso.

En otra forma de realización de la invención, las mezclas de caucho contienen además coadyuvantes del caucho que mejoran, por ejemplo, las propiedades de procesamiento de las mezclas de caucho, sirven para la reticulación de las mezclas de caucho, mejoran las propiedades físicas de los vulcanizados fabricados a partir de las mezclas de caucho según la invención para su fin de uso especial, mejoran la interacción entre caucho y carga o sirven para la unión del caucho a la carga.

Los coadyuvantes del caucho son, por ejemplo, agentes reticulantes como, por ejemplo, azufre o compuestos que proporcionan azufre, así como aceleradores de la reacción, protectores del envejecimiento, estabilizadores del calor, agentes fotoprotectores, protectores del ozono, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, agentes de adhesividad, agentes de expansión, colorantes, pigmentos, ceras, diluyentes, ácidos orgánicos, silanos, retardantes, óxidos metálicos, aceites extensores como, por ejemplo, aceites DAE (extracto aromático destilado, de "Distillate Aromatic Extract"), TDAE (extracto aromático destilado tratado, de "Treated Distillate Aromatic Extract"), MES (solvatos de extracción suave, de "Mild Extraction Solvates"), RAE (extracto aromático residual, de "Residual Aromatic Extract"), TRAE (extracto aromático residual tratado, de "Treated Residual Aromatic Extract"), nafténicos y nafténicos pesados, así como activadores.

Como silanos son adecuados, por ejemplo, los compuestos descritos en el documento EP A 1 318 172. Silanos preferidos son compuestos de organosilicio que contienen azufre como bis(tri-alcoxi-silil-propil-polisulfanos) de la siguiente fórmula estructural:



con n = 2 a 6, preferiblemente en promedio en número 2 ó 4 y

R1-R6 como restos alcoxi idénticos o distintos con 1-12 átomos de C, preferiblemente metoxi y/o etoxi. Aquellos productos están comercialmente disponibles con los nombres Silan Si 75 (n = 2) y como Silan Si 69 (n = 4) de la empresa Evonik.

Los compuestos de organosilicio que contienen azufre se usan apropiadamente en cantidades totales de 0,2 ppc a 12 ppc, referidas a 100 partes en peso del caucho total.

La cantidad total de coadyuvantes del caucho se encuentra en el intervalo de 1 a 300 partes en peso, referidas a 100 partes en peso del caucho total. Se usan preferiblemente 5 a 150 partes en peso de coadyuvantes del caucho.

Otro objeto de la invención es un procedimiento para la preparación de las mezclas de caucho según la invención, por lo que al menos un caucho diénico funcionalizado se mezcla con al menos un gel de caucho de

estireno/butadieno y dado el caso otros cauchos, cargas y coadyuvantes del caucho en las cantidades previamente mencionadas en un aparato de mezcla a temperaturas de 20 - 220 °C.

La preparación de la mezcla puede realizarse en un procedimiento de una etapa o de varias etapas, prefiriéndose de 2 a 3 etapas de mezcla. La adición de azufre y acelerador se realiza preferiblemente en la última etapa de mezcla, por ejemplo, sobre un rodillo, prefiriéndose temperaturas en el intervalo de 30 a 90 °C.

Unidades adecuadas para la preparación de la mezcla son, por ejemplo, rodillos, amasadoras, mezcladoras internas o prensas mezcladoras-extrusoras.

Otro objeto de la invención es además el uso de las mezclas de caucho según la invención para la fabricación de vulcanizados de caucho, sobre todo para la fabricación de neumáticos, especialmente bandas de rodadura de neumáticos.

Las mezclas de caucho según la invención también son adecuadas para la fabricación de cuerpos moldeados, por ejemplo, para la fabricación de revestimientos de cables, tubos flexibles, correas de transmisión, cintas transportadoras, suelas para zapatos, anillos de obturación y elementos de amortiguamiento.

Los siguientes ejemplos sirven para explicar la invención, sin actuar a este respecto de forma limitante.

Ejemplos

Preparación de un gel de caucho de estireno/butadieno

Para el estudio de incorporación mediante mezclado se usó un gel de caucho de estireno/butadieno con una Tan = -15 °C. Este gel tiene en tolueno una proporción insoluble del 95 % en peso. El índice de hinchamiento en tolueno asciende a 7,4. El índice de hidroxilo asciende a 32,8 mg de KOH/g de gel.

La preparación del gel se realizó por copolimerización de 12 horas a 5 °C de la siguiente mezcla de monómeros en presencia de 300 partes (referidas a las partes de monómeros especificadas) de agua, 4,5 partes de ácido resínico, 0,1 partes de hidroperóxido de para-mentano como iniciador, 0,07 partes de etilendiaminatetraacetato de sodio, 0,05 partes de sulfato de hierro heptahidratado y 0,15 partes de formaldehídosulfoxilato de sodio.

Monómeros	Proporciones cuantitativas [partes en peso]
Butadieno	44,5
Estireno	46,5
Trimetacrilato de trimetilolpropano	1,5
Metacrilato de hidroxietilo	7,5

A continuación, la mezcla se calentó, los monómeros residuales se eliminaron por destilación con vapor de agua a presión reducida y a una temperatura de 70 °C. Luego se añadieron 2 partes (referidas a 100 partes de producto) del antioxidante 2,6-di-terc-butil-4-metilfenol, referido a 100 partes de producto.

Después, el látex se añadió a una disolución acuosa de cloruro sódico/ácido sulfúrico para provocar la coagulación. Los terrones de caucho se separaron, se lavaron con agua y se secaron a 50 °C a presión reducida.

Para la mezcla de caucho, como caucho diénico funcionalizado se usó un caucho de estireno-butadieno (SBR) con la siguiente composición:

Contenido de vinilo: 46 % en peso, referido a caucho sin aceite,

Contenido de estireno: 24,5 % en peso, referido a caucho sin aceite,

Viscosidad de Mooney: 52 UM, determinada como ML1+4 (100 °C) según DIN 53 523,

Contenido de aceite (aceite TDAE): 29,1 % en peso, referido a caucho extendido con aceite,

Funcionalidad COOH: 35 meq./kg.

Para la comparación se usó el caucho de estireno-butadieno no funcionalizado BUNA VSL 5025-2, un producto de

ES 2 379 750 T3

Lanxess Deutschland GmbH (Lanxess), con la siguiente composición:

Contenido de vinilo: 46 % en peso, referido a caucho sin aceite,

Contenido de estireno: 24 % en peso, referido a caucho sin aceite,

Viscosidad de Mooney: 50 UM, determinada como ML1+4 (100 °C) según DIN 53 523,

5 Contenido de aceite (aceite TDAE): 27,5 % en peso, referido a caucho extendido con aceite.

Las composiciones de las mezclas de caucho se resumen en la siguiente Tabla 1:

Tabla 1:

Sustancias de partida en ppc	Ejemplo 1 Comparación	Ejemplo 2 Comparación	Ejemplo 3 Comparación	Ejemplo 4 Según la invención
BUNA VSL 5025-2 (no funcionalizado, comparación)	96,3	96,3	0	0
SBR (funcionalizado)	0	0	97,6	97,6
Polibutadieno con alto contenido en cis (BUNA® CB 24, Lanxess)	30	30	30	30
Gel de caucho de estireno-butadieno	0	15	0	15
Ácido silícico (ULTRASIL® 7000 GR, Evonik)	90	90	90	90
Negro de humo (VULCAN® J/N375), Cabot	7	7	7	7
Aceite TDAE (VIVATEC® 500, Hansen y Rosenthal)	10	10	8,7	8,7
Jabón de cinc (AKTIPLAST® GT) Rhein Chemie Rheinau GmbH)	3,5	3,5	3,5	3,5
Ácido esteárico (EDENOR® C 18 98-100), Cognis Deutschland GmbH	1	1	1	1
Antioxidante (VULKANOX® 4020/LG, Lanxess)	2	2	2	2
Antioxidante (VULKANOX ® HS/LG, Lanxess)	2	2	2	2
Óxido de cinc (ZINKWEISS ROTSIEGEL®), Grillo Zinkoxid GmbH	2	2	2	2
Cera fotoestabilizadora (ANTILUX ®654, RheinChemie Rheinau GmbH)	2	2	2	2
Silan® (SI 69, Evonik)	7,2	7,2	7,2	7,2
Sulfonamida (VULKALENT® E/C), Lanxess	0,2	0,2	0,2	0,2
Azufre (MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL®), Solvay Barium Strontium	1,6	1,6	1,6	1,6
N-Terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida (VULKACIT® NZ/EGC, Lanxess)	1,6	1,6	1,6	1,6

Sustancias de partida en ppc	Ejemplo 1 Comparación	Ejemplo 2 Comparación	Ejemplo 3 Comparación	Ejemplo 4 Según la invención
Difenilguanidina (VULKACIT [®] D/C, Lanxess)	2,2	2,2	2,2	2,2

Las mezclas anteriormente mencionadas (sin azufre, N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida, difenilguanidina, así como sulfonamida) se mezclaron en una primera etapa de mezcla en la amasadora de 1,5 l a 150 °C. Después, la mezcla se descargó y se enfrió 24 horas a temperatura ambiente y se calentó de nuevo en una 2ª etapa de mezcla en la amasadora de 1,5 l a 150 °C. Luego se enfrió y los constituyentes de la mezcla azufre y N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida, difenilguanidina, así como sulfonamida, se mezclaron a continuación sobre un rodillo a 40-60 °C.

Las mezclas anteriormente mencionadas se vulcanizaron en la prensa durante 20 minutos a 160 °C. Las propiedades de los vulcanizados correspondientes se citan en la Tabla 2.

Tabla 2:

Magnitud de medición	Ejemplo 1 Comparación	Ejemplo 2 Comparación	Ejemplo 3 Comparación	Ejemplo 4 Según la invención
Abrasión [mm ³] (DIN 53516)	100	97	94	86
Elasticidad de rebote a 23 °C [%]	32,5	28,5	34	31
Elasticidad de rebote a 60 °C [%]	55	59,5	62	62
tan δ a 0 °C (amortiguamiento dinámico a 10 Hz)	0,350	0,430	0,452	0,486
tan δ a 60 °C (amortiguamiento dinámico a 10 Hz)	0,112	0,097	0,100	0,094
Máximo de tan δ (barrido de amplitud de MTS a 1 Hz, 60 °C)	0,183	0,162	0,154	0,144

Para aplicaciones en neumáticos se necesita una baja resistencia a la rodadura que se produce cuando en el vulcanizado se miden un alto valor para la elasticidad de rebote a 60 °C, así como un bajo valor de tan δ en el amortiguamiento dinámico a alta temperatura (60 °C) y un bajo máximo de tan δ en el barrido de amplitud. Como es evidente de la Tabla 2, el vulcanizado del Ejemplo 4 según la invención se caracteriza por una alta elasticidad de rebote a 60 °C, un bajo valor de tan δ en el amortiguamiento dinámico a 60 °C, así como un bajo máximo de tan δ en el barrido de amplitud.

Para aplicaciones en neumáticos se necesita además una alta resistencia al deslizamiento en húmedo que se proporciona cuando el vulcanizado presenta un alto valor de tan δ en el amortiguamiento dinámico a baja temperatura (0 °C). Como es evidente de la Tabla 2, el vulcanizado del Ejemplo 4 según la invención se caracteriza por un alto valor de tan δ en el amortiguamiento dinámico a 0 °C.

Además, para aplicaciones en neumáticos se necesita una alta resistencia a la abrasión. Como es evidente de la Tabla 2, el vulcanizado del Ejemplo 4 según la invención se caracteriza por una baja abrasión según DIN.

REIVINDICACIONES

- 1.- Mezclas de caucho que contiene (A) al menos un caucho diénico funcionalizado con una cadena polimérica de unidades de repetición a base de al menos un dieno y opcionalmente uno o varios monómeros aromáticos de vinilo y (B) al menos un gel de caucho de estireno/butadieno con un índice de hinchamiento en tolueno de 1 a 25 y un tamaño de partícula de 5 a 1000 nm, así como (C) dado el caso otros cauchos, cargas y coadyuvantes del caucho.
5
- 2.- Mezclas de caucho según la reivindicación 1, caracterizadas porque el caucho diénico funcionalizado está constituido por unidades de repetición a base de 1,3-butadieno y estireno y está funcionalizado con grupos hidroxilo y/o carboxilo.
- 3.- Mezclas de caucho según la reivindicación 1, caracterizadas porque éstas están compuestas por el 40-100 % en peso de 1,3-butadieno y el 0-60 % en peso de estireno y la proporción de grupos funcionales unidos y/o sus sales asciende al 0,02 al 5 % en peso, referido al 100 % en peso de caucho diénico.
10
- 4.- Mezclas de caucho según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque la proporción de gel del caucho de estireno/butadieno, referida a 100 partes en peso de la cantidad total de caucho, asciende a 1 a 100 partes en peso.
- 5.- Mezclas de caucho según una o varias de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizadas porque la proporción de gel de caucho de estireno/butadieno, referido a 100 partes en peso de la cantidad total de caucho, asciende a 5 a 75 partes en peso.
15
- 6.- Mezclas de caucho según una o varias de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizadas porque el gel de caucho de estireno/butadieno es un copolímero de XSBR-estireno/butadieno y polímero de injerto que contiene metacrilato de hidroxietilo, metacrilato de hidroxipropilo, metacrilato de hidroxibutilo, dimetacrilato de etilenglicol, trimetacrilato de trimetilolpropano y/o tetrametacrilato de pentaeritritol.
20
- 7.- Procedimiento para la preparación de mezclas de caucho según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado porque al menos un caucho diénico funcionalizado se mezcla con al menos un gel de caucho de estireno/butadieno y dado el caso otros cauchos, cargas y coadyuvantes del caucho en un aparato de mezcla a temperaturas de 20 - 220 °C.
25
- 8.- Uso de las mezclas de caucho según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de vulcanizados de caucho.
- 9.- Uso de las mezclas de caucho según una o varias de las reivindicaciones 1 a 6 para la fabricación de neumáticos.