

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 478 815**

51 Int. Cl.:

C08L 21/00 (2006.01)

C08K 5/548 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2009 E 09152976 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.05.2014 EP 2105462**

54 Título: **Mezcla de cauchos y neumáticos fabricados a partir de la misma**

30 Prioridad:

28.03.2008 DE 102008016338

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

23.07.2014

73 Titular/es:

**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)
VAHRENWALDER STRASSE 9
30165 HANNOVER, DE**

72 Inventor/es:

**TKACHENKO, VIKORIYA;
MÜLLER, NORBERT, DR. y
WAGEMANN, JÜRGEN, DR.**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 478 815 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Mezcla de cauchos y neumáticos fabricados a partir de la misma

5 La presente invención se refiere a mezclas de cauchos reticulables, en particular para neumáticos y bandas de rodadura de neumáticos, que comprende al menos un caucho de dieno, al menos una carga polar, y una combinación de i) un mercaptosilano, y ii) una resina. La invención proporciona además bandas de rodadura y neumáticos, especialmente neumáticos de aire, que contienen, al menos en parte, mezclas de cauchos vulcanizados. Finalmente, la presente invención se refiere a artículos de caucho vulcanizado técnicos, que, al
10 menos en parte, constan de la composición de caucho vulcanizada.

Antecedentes técnicos

15 La mejora de las características de marcha del neumático, en particular neumáticos de aire de vehículos, es desde siempre el objetivo en el desarrollo de nuevas composiciones de caucho. Las características de marcha de los neumáticos dependen mucho en este caso, entre otros, de la composición de caucho de la banda de rodadura, de manera que se imponen altos requisitos a la composición de la banda de rodadura. A pesar de que en los últimos años, mediante el empleo de cargas basadas en óxido de silicio en lugar de negro de carbono, las características de marcha pudieron elevarse a un mayor nivel, siguen existiendo los conflictos conocidos entre los diversos
20 requisitos que se imponen a un neumático tal como, p. ej., entre las propiedades de resistencia a la rodadura y el frenado sobre mojado. Una mejora del agarre en superficie mojada conduce, generalmente, al empeoramiento de la resistencia a la rodadura, las características de invierno y el comportamiento a la abrasión. Ya se acometieron los más diversos intentos para posponer o para resolver este conflicto diana entre la resistencia a la rodadura y el frenado sobre mojado. Así, se propuso emplear polímeros modificados, plastificantes, las más diversas formas de
25 cargas altamente dispersas, pero también otros aditivos, tales como resinas o mercaptosilanos.

Así, el documento EP 1 529 806 describe el empleo de polibutadieno líquido para mejorar la resistencia a la abrasión y el agarre en superficie mojada, así como la tracción sobre hielo y nieve, simultáneamente con un buen frenado en seco.
30

El documento DE 10 2005 057 801 describe mercaptosilanos, que eventualmente pueden estar protegidos, adecuados para su empleo en mezclas de cauchos, en particular para reducir la pérdida por histéresis con una alta resistencia a la abrasión. Mercaptosilanos son también conocidos a partir del documento WO99/09036. Otros mercaptosilanos protegidos y su uso en mezclas de cauchos se describen en los documentos WO2002/048256 y
35 WO2006/015010.

El documento WO2007/019561 da a conocer una mezcla de cauchos para superficies de rodadura de neumáticos con una resistencia máxima a la abrasión, un agarre máximo en superficie mojada y una resistencia mínima a la rodadura. Se describen mezclas de cauchos vulcanizables para la producción de superficies de rodadura de
40 neumáticos a partir de caucho, sílice, agente de acoplamiento de silano, que también puede ser un mercaptosilano, y resina.

El documento EP-A-1 640 182 da a conocer mezclas de cauchos vulcanizables para la producción de superficies de rodadura de neumáticos a partir de caucho, sílice, agente de acoplamiento de silano, que también puede ser un mercaptosilano, y resina.
45

El documento US-A-2005/277717 da a conocer mezclas de cauchos vulcanizables para la producción de superficies de rodadura de neumáticos a partir de caucho, sílice, mercaptosilano bloqueado, y resina.

50 El documento EP-A-1 470 937 da a conocer mezclas de cauchos vulcanizables para la producción de neumáticos a partir de caucho, sílice, agente de acoplamiento de silano, que puede ser un mercaptosilano, y resina.

El documento EP-A-1 270 657 da a conocer una mezcla de cauchos para superficies de rodadura de neumáticos con una menor abrasión, un mayor agarre en superficie mojada y una menor resistencia a la rodadura. Se describen mezclas de cauchos vulcanizables para la producción de superficies de rodadura de neumáticos a partir
55 de caucho de dieno funcionalizado, sílice y mercaptosilano.

El empleo de mercaptosilano, que conduce a una reducción de la resistencia a la rodadura y de la acumulación de calor, mostró al mismo tiempo un deterioro en el comportamiento de frenado sobre mojado. A la inversa, en el

5 caso de la adición de una resina como aditivo, esto condujo a una mejora del comportamiento de frenado sobre mojado, mientras que empeora la resistencia a la rodadura. Se encontró, además, que en el caso de la adición de resinas o mercaptosilanos en forma no protegida o protegida, esto conduce a un empeoramiento de la distribución de la carga en comparación con la mezcla de referencia. De ello resulta un empeoramiento de la resistencia a la abrasión de la mezcla vulcanizada.

10 La presente invención se basa entonces en la misión de habilitar mezclas de cauchos, en particular para bandas de rodadura y neumáticos que muestren tanto una mejora en las propiedades de frenado sobre mojado como en la resistencia a la rodadura, no empeorando la resistencia a la abrasión. Para las propiedades resistencia a la rodadura y frenado sobre mojado debe alcanzarse un nivel total particularmente alto.

Descripción de la invención

15 El problema se resuelve, de acuerdo con la invención, porque la mezcla de cauchos contiene al menos un caucho de dieno, al menos una carga polar, y una combinación de i) un mercaptosilano, y ii) una resina.

20 Sorprendentemente, se encontró que con el empleo simultáneo de resina y mercaptosilano, que eventualmente puede estar protegido, el conflicto diana entre comportamiento de frenado sobre mojado y resistencia a la rodadura puede ser claramente desplazado. Es decir, el efecto positivo del mercaptosilano sobre una reducción de la resistencia a la rodadura y la acumulación de calor de las mezclas de la banda de rodadura se pueden combinar con la influencia positiva de la resina sobre el comportamiento de frenado sobre mojado. En este caso, no están presentes las influencias negativas del mercaptosilano o bien de la resina, sobre las otras propiedades correspondientes, resistencia a la rodadura en el caso de la resina y frenado sobre mojado en el caso del mercaptosilano, que de otro modo se observan. La adición simultánea de resina y mercaptosilano permite, por lo tanto, una mejora tanto del rendimiento en el frenado sobre mojado como la resistencia a la rodadura, así como la acumulación de calor, propiedades que, por lo demás, están en conflicto diana.

30 Además de ello, se encontró, sorprendentemente, que la distribución de la carga y, con ello, la resistencia a la abrasión en la combinación de resina con mercaptosilano son sorprendentemente buenas con respecto a mezclas de cauchos en las que estos componentes sólo están presentes individualmente y, con ello, está claramente mejorada la resistencia a la abrasión.

35 También las otras propiedades del neumático se mantienen en un nivel alto, de modo que se pueden habilitar neumáticos de acuerdo con la invención, en particular neumáticos de aire, y bandas de rodadura para neumáticos que contienen la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención, que muestra tanto una resistencia a la abrasión como un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorados, como un frenado sobre mojado y, con ello, desplaza el conflicto diana conocido entre resistencia a la rodadura y comportamiento de frenado sobre mojado a una dirección positiva deseada.

40 La mejora de la distribución de carga en la mezcla de cauchos se demuestra por una disminución del efecto Payne. El efecto Payne representa una interacción de carga-carga. El efecto Payne se manifiesta, p. ej. por un examen visco-dinámico, p. ej., con un Eplexor, Gabo a 55°C de acuerdo con la Norma DIN 55513, como una caída de la rigidez a través de un alargamiento creciente, descrito por Delta E' relativa = $E'(8\%) - E'(0,15\%)$. Cuanto mayor sea el valor Delta E' relativa, tanto mayor será el efecto Payne y tanto peor será la distribución de carga
45 Cuanto peor sea la distribución de carga, tanto pero será también la resistencia a la abrasión.

50 Sólo mediante el empleo simultáneo de los dos componentes, resina y mercaptosilano, que eventualmente puede estar protegido, se reduce el efecto Payne, en contraposición con el empleo de sólo uno estos componentes. Una combinación de los dos componentes, mercaptosilano y resina, conduce a una mejora de la distribución de la carga y, con ello, a una mejora de la resistencia a la abrasión.

55 La composición de caucho según la invención, sin embargo, es aplicable no sólo en la banda de rodadura, sino también en el cuerpo del neumático. Por lo tanto, otro aspecto de la presente invención se refiere a un neumático que, al menos en parte, se compone de una mezcla de cauchos vulcanizada de acuerdo con la invención.

Sin embargo, las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención son adecuadas también para otros productos técnicos de caucho vulcanizado tales como cinturones y correas, en particular correas dentadas, correas trapezoidales, correas traseras dentadas, correas planas, correas transportadoras y, en el caso de los artículos citados, en particular las caras de rodadura de los mismos.

En realizaciones preferidas, la resina se utiliza en una cantidad de 0,1 a 30 phr. Preferiblemente, la cantidad de resinas utilizadas es de 1 a 15 phr (partes por cien partes de caucho en peso). Se pueden utilizar las resinas habituales que se emplean en mezclas de cauchos. Así, se pueden emplear las siguientes resinas: resinas hidrocarbonadas basadas, p. ej., en terpenofenol (tal como Sylvares TR B115 de Arizon Chemical Products), politerpeno (colofonia), α -limoneno, β -pineno, resinas de indeno-cumarona, resinas fenólicas, ésteres de pentaeritritol.

La cantidad de mercaptosilano es preferiblemente de 0,1 a 30 phr, tales como de 0,5 a 25 phr, preferiblemente de 1 a 18 phr, y lo más preferiblemente de 5 a 17 phr, p. ej. 12 phr.

En otra forma de realización preferida, en calidad de mercaptosilano se utiliza mercaptosilano protegido.

Mercaptosilanos adecuados y mercaptosilanos protegidos particularmente adecuados se describen, p. ej., en el documento DE 10 2005 057 801. También pueden emplearse de acuerdo con la invención mercaptosilanos protegidos tal como se conocen, p. ej., del documento WO 99/09036. Así, mercaptosilanos protegidos, particularmente adecuados son aquellos tal como se describen en el documento WO2002/048256 y en el documento WO2006/015010. Estos mercaptosilanos protegidos se comercializan bajo los nombres comerciales silanos NXT de Moment Performance Materials, una empresa de GE. En este caso, son adecuados tanto los silanos NXT, como los silanos NXT lo-wV y NXT Ultra-LowV, al igual que los silanos NXT Z. Éstos se pueden utilizar ventajosamente, en particular, en el tratamiento.

El dato phr (partes por cien partes de caucho en peso), aquí utilizado, es un dato cuantitativo habitual en la industria del caucho para recetas de mezcla. Esta dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla. Como ya se señaló arriba, otro dato habitual es phf (partes por cien partes de carga en peso). En este caso, las partes en peso de las distintas sustancias se refieren a 100 partes en peso de la masa total de las cargas.

La mezcla de caucho de acuerdo con la invención contiene al menos un caucho de dieno. A los cauchos de dieno pertenecen todos los cauchos con una cadena de carbonos insaturada que se deriva, al menos en parte, de dienos conjugados. Se prefiere particularmente que el caucho de dieno o los cauchos de dieno se seleccione o bien se seleccionan del grupo que consiste en caucho natural (NR), poliisopreno sintético (ER), polibutadieno (BR), caucho de propileno-etileno (PE), caucho de estireno-butadieno (SBR), en particular, caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR) y caucho de estireno-butadieno (SSBR) polimerizado en disolución, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM), caucho de halobutilo (HBR), caucho de cloropreno (CR), caucho de isopreno-butadieno (IBR) y terpolímero de estireno-isopreno-butadieno. Estos elastómeros de dieno se pueden elaborar bien para dar la mezcla de caucho de acuerdo con la invención y proporcionan en los neumáticos vulcanizados buenas propiedades de los neumáticos.

Particularmente preferido, un caucho de dieno en la mezcla de cauchos es un caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión de y/o una disolución de caucho de estireno-butadieno polimerizado.

Si la mezcla de cauchos contiene como caucho de dieno poliisopreno (IR), en este caso puede tratarse tanto de cis 1,4-poli-isopreno como de 3,4-poliisopreno. Si en el caso del caucho de dieno se trata de un caucho natural (NR), su proporción se encuentra preferiblemente por debajo de 60 phr.

Tal como se indicó arriba, en el caucho de estireno-butadieno se puede tratar de un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolvente (SSBR) con un contenido en estireno, referido al polímero de aproximadamente 10 a 50% en peso, y un contenido de vinilo (contenido de 1, 2-butadieno unido, referido al polímero total) de 10 a 70% en peso. Éste se prepara, p. ej., utilizando litio-alquileo en el disolvente orgánico. Los SSBR también pueden estar acoplados y modificados con grupos extremos. Sin embargo, también se pueden utilizar caucho de estireno-butadieno (ESBR) polimerizado en emulsión, así como mezclas de ESBR y SSBR. El contenido en estireno del ESBR asciende a aproximadamente 15 a 50% en peso, y pueden utilizarse los tipos conocidos del estado de la técnica, que se obtienen por copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en una emulsión acuosa.

En otra forma de realización preferida, se utiliza un BR con alto contenido en vinilo, con una proporción de vinilo de <90% en peso, en particular una proporción de vinilo de 40 a 85% en peso. El BR con alto contenido en vinilo puede emplearse, p. ej., en lugar del SSBR y/o ESBR.

Sin embargo, los cauchos de dieno pueden ser también mezclas con otros tipos de caucho tales como, p. ej., terpolímero de estireno-isopreno-butadieno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM). Otros cauchos polares y no polares conocidos también pueden estar presentes en la mezcla.

5 En una forma de realización, el caucho de dieno es, al menos en parte, un caucho de dieno funcionalizado

Funcionalizaciones preferidas de estos cauchos de dieno son aquellas con un grupo reactivo polar o polar reactivo. En particular, en el caso de las funcionalizaciones se trata de funcionalizaciones con grupos hidroxilo y/o grupos epóxido y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o grupos aminosiloxano y/o grupos carboxilo y/o grupos ftalocianina. Sin embargo, también entran en consideración, además, otras funcionalizaciones conocidas por el experto en la materia.

10

Las funcionalizaciones pueden estar presentes tanto en el extremo de la cadena como en la cadena.

15 Por ejemplo, una funcionalización puede incorporarse por medio de un iniciador funcionalizado y/o mediante interrupción de la cadena. Procedimientos y grupos adecuados son conocidos de la técnica anterior. Una funcionalización puede mejorar la elevada fuerza de unión entre el caucho y la carga.

De acuerdo con la invención, la mezcla de cauchos presenta, además, una carga polar. Como carga pueden utilizarse todas las cargas conocidas por el experto en la materia tales como hidróxido de aluminio y silicatos estratificados. Preferiblemente, como cargas polares se emplean, sin embargo, cargas basadas en óxido de silicio tales como sílice y ácido silícico.

20

En particular, como carga polar se utiliza ácido silícico, cargas basadas en óxido de silicio adecuadas, en particular ácido silícico, son conocidas en el estado de la técnica.

25

La cantidad de cargas polares es preferiblemente de 0,1 phr a 200 phr.

Ácidos silícicos preferidos son ácidos silícicos precipitados, finamente divididos, que presentan una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (de acuerdo con las Normas DIN 66131 y 66132) de 35 a 350 m², preferiblemente de 115 a 230 m² y una superficie CTAB (de acuerdo con la Norma ASTM D 3765) de 30 a 350 m², preferiblemente de 120 a 285 m².

30

Ácidos silícicos de este tipo conducen, p. ej., en mezclas de cauchos para bandas de rodadura, a especialmente buenas propiedades físicas de los vulcanizados. Por consiguiente, como ácidos silícicos pueden pasar a emplearse, p. ej., los del tipo VN3 (nombre comercial) de la razón social Degussa, como también ácidos silícicos altamente dispersos, los denominados ácidos silícicos HD (p. ej., Ultrasil 7000 de la razón social Degussa).

35

Sin embargo, de acuerdo con la invención, también pueden emplearse otras cargas, tales como, en particular, negro de carbono. El negro de carbono se utiliza, en este caso, preferiblemente en una cantidad de 0,1 phr a 160 phr. Los negros de carbono utilizados son negros de carbono tal como se utilizan generalmente en mezclas de cauchos. Preferiblemente, los negros de carbono presentan en este caso las siguientes características: índice DBP (según la Norma ASTM D 2414) de 90 a 200 mL/100 g, índice CTAB (de acuerdo con la Norma ASTM D 3765) de 80 a 170 m² e índice de absorción de yodo (de acuerdo con la Norma ASTM D 1510) de 10 a 250 g/kg.

40

Para la mejora de la aptitud para el tratamiento y para la unión del ácido silícico y otras cargas polares eventualmente presentes en el caucho de dieno, los mercaptosilanos mencionados se emplean, en particular, como agentes de acoplamiento en mezclas de cauchos. Los agentes de acoplamiento reaccionan con los grupos silanol de la superficie del ácido silícico u otros grupos polares durante la mezclado del caucho o bien de la mezcla de cauchos (in situ) o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de un pre-tratamiento (pre-modificación). Como otros agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse en este caso, junto al mercaptosilano de acuerdo con la invención, todos los otros agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la materia para su uso en mezclas de cauchos. Agentes de acoplamiento de este tipo, conocidos del estado de la técnica, son organosilanos bifuncionales que poseen en el átomo de silicio al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo saliente y que, como otra funcionalidad, presentan un grupo que, eventualmente después de la disociación, puede pasar a formar parte de una reacción química con los dobles enlaces del polímero. Así, como otros agentes de acoplamiento de silano, pueden utilizarse, p. ej., 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o polisulfuros de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) con 2 a 8 átomos de azufre tales como, p. ej., tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), el correspondiente disulfuro, o también mezclas a base de los

45

50

55

sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos en los diversos sulfuros. TESPT puede añadirse también en este caso, por ejemplo, como mezcla con negro de carbono industrial (nombre comercial X50S de la razón social Degussa) o mediante ácido silícico modificado ya con silano (p. ej., nombre comercial Coupsil de la razón social Evonik, antigua Degussa)

5 La composición de caucho también puede contener, además, otras cargas tales como, por ejemplo, aluminosilicatos, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

10 Preferiblemente, en calidad de plastificante se emplea un aceite mineral, alternativa o adicionalmente pueden utilizarse también polímeros líquidos que se adecuan, entre otros, como sustancias sustitutas de aceites minerales como plastificantes. Los plastificantes, preferiblemente aceites minerales, se utilizan en una cantidad de 1 a 160 phr tal como de 5 a 75 phr, en particular de 10 a 60 phr. Los polímeros líquidos tal como, p. ej., polibutadieno líquido, presentan cantidades correspondientes de 0 a 160 phr, pero al menos de 0,1 phr tales como de 5 a 75 phr, en particular de 10 a 60 phr.

15 La composición de caucho puede presentar, además de las sustancias mencionadas, aún otros aditivos tales como, p. ej., MES (solvato de extracción suave), RAE (extracto aromático residual) o TDAE (extracto aromático destilado tratado) o presentan aceite de colza.

20 Además, la composición de caucho de acuerdo con la invención puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales. A estos aditivos pertenecen agentes protectores frente al envejecimiento tales como, p. ej., N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) y otras sustancias tales como se conocen, por ejemplo, de J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2ª Edición, Hüthig Buch Verlag, Heidelberg, 1991, págs. 42-48.

25 La vulcanización se lleva a cabo en presencia de azufre o donantes de azufre, pudiendo actuar algunos de los donantes de azufre al mismo tiempo como aceleradores de la vulcanización. Azufre o donantes de azufre se añaden a la mezcla de cauchos en la última etapa de mezclado, en las cantidades habituales para el experto en la materia (0,4 a 4 phr, azufre preferiblemente en cantidades de 1,5 a 2,5 phr).

30 Además, la mezcla de cauchos puede contener otras sustancias que influyen sobre la vulcanización tales como aceleradores de la vulcanización, retardadores de la vulcanización, y activadores de la vulcanización en cantidades habituales para controlar el tiempo requerido y/o la temperatura necesaria de la vulcanización y para mejorar las propiedades del vulcanizado. Los aceleradores de la vulcanización pueden elegirse en este caso, por ejemplo, de los siguientes grupos de aceleradores: aceleradores de tiazol tales como, p. ej., 2-mercaptobenzotiazol, aceleradores de sulfenamida tales como, p. ej., benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida (CBS), aceleradores de guanidina tales como, p. ej., N,N'-difenilguanidina (DPG), aceleradores de ditiocarbamato, tales como, p. ej. dibencilditiocarbamato de zinc, disulfuros. Los aceleradores se pueden utilizar también en combinación entre sí, pudiendo producirse efectos sinérgicos.

40 Además, en la mezcla de cauchos se encuentran activadores habituales. Estos activadores pueden ser óxido de zinc y ácidos grasos o jabones de zinc a base de óxido de cinc y ácidos grasos. Alternativamente, se pueden emplear mezclas a base de óxido de zinc y acrilato de metal y/o metacrilato de metal. Éstos se emplean preferiblemente en una cantidad de 0,1 a 3,0 phr de óxido de zinc y en una cantidad de 0,1 a 3,0 phr de acrilato de metal y/o metacrilato de metal.

45 En el caso de utilizar DPG son ventajosas, en particular con respecto a un comportamiento de vulcanización no crítico en la producción, mezclas, cuyo contenido en DPG es el siguiente:

50 $(\text{phr de sílice} \times \text{BET de sílice})/\text{phr de DPG} > 4500 \text{ y } < 7500.$

En una forma de realización preferida, la mezcla de cauchos contiene la siguiente composición:

55 0 a 40 phr de BR,
0 a 40 phr de NR,
50 a 100 phr de ESBR y/o SSBR,
0,1 a 200 phr de ácido silícico,
0 a 80 phr de negro de carbono,
0,1 a 30 phr de mercaptosilano,

ES 2 478 815 T3

0,1 a 30 phr de resina,
1,0 a 160 phr de plastificante.

5 La preparación de la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención se lleva a cabo de una manera convencional en dos etapas, primero, por norma general, una mezcla base que contiene todos los componentes, con excepción del sistema de vulcanización (azufre y materiales que influyen sobre la vulcanización) se prepara en una o más etapas de mezcla, p. ej., con mezclador interno conducido internamente y, a continuación, mediante la adición del sistema de vulcanización, se genera la mezcla terminada en un mezclador tangencial. El coadyuvante del proceso especial se añade a la mezcla terminada. A continuación, la mezcla se continúa elaborando, p. ej., mediante un proceso de extrusión, y se lleva a la forma correspondiente. Preferiblemente, la mezcla se lleva a la forma de una banda de rodadura. Una pieza en bruto de la banda de rodadura, así generada, se dispone como es conocido en la producción de la pieza en bruto del neumático, en particular de la pieza en bruto del neumático de aire para vehículos. Sin embargo, la banda de rodadura también se puede enrollar en una pieza en bruto del neumático, que ya contiene todas las partes del neumático, a excepción de la banda de rodadura, en forma de una estrecha franja de mezcla de cauchos. Los neumáticos producidos de esta manera con la mezcla de acuerdo con la invención muestran buenas propiedades.

10 La invención se explicará ahora con mayor detalle con ayuda de Ejemplos Comparativos y de Realización, que están recopilados en las Tablas 1 y 2.

20 Las mezclas comparativas se caracterizan con una V, la mezcla de acuerdo con la invención se caracteriza con una E. La mezcla comparativa V1 es una mezcla sin resina y sin mercaptosilano. Las mezclas V2 y V3 son mezclas con resina (V2) o bien mercaptosilano (V3) solo. En la mezcla de cauchos E1 están contenidos tanto la resina como el silano.

25 Tabla 1

	V1	V2	V3	E1
NR	5	5	5	5
BR	15	15	15	15
SSBR	80	80	80	80
N121	5	5	5	5
Ácido silícico	75	75	75	75
Silano con 75% de S2	6,5	6,5		
Mercaptosilano			8,9	8,9
Aceite	15	10	15	10
Resina		5		5
Aditivos del proceso y agentes protectores frente al envejecimiento	16,2	16,2	16,2	16,2
Productos químicos de vulcanización	4,5	4,5	4,8	4,8
Azufre soluble OT 1	1,7	1,7	1,8	1,8
Suma	223,9	223,9	226,7	226,7

30 Como resina se utilizó una resina de terpeno, Sylvares TR B115 de Arizona Chemical Products.

NR: Bukit Mertaja,
BR: Lanxess
SSBR: HPR 355H, la JSR Corporation
Silano S2: Sliquest A-1589, GE Specialty
Ácido silícico: Zeosil 1165 MP, Rhodia Ltd.

35 Aceite: TDAE, Klaus Dahleke KG
Mercaptosilano: NXT Low V de Momente Performance Materials

Para los exámenes representados en la Tabla 2, se utilizaron probetas. Para los ensayos en probetas se utilizaron los siguientes procedimientos de ensayo:

- Resistencia a la tracción a temperatura ambiente de acuerdo con la Norma DIN 53504
- 40 - Alargamiento de rotura a temperatura ambiente según la Norma DIN 53504
- Valores de tensión a 100, 200 y 300% de alargamiento a temperatura ambiente según la Norma DIN 53504

ES 2 478 815 T3

- Densidad de energía de rotura determinada en un ensayo de tracción según la Norma DIN 53504, en donde la densidad de energía de rotura es el trabajo necesario para la rotura referida al volumen de la muestra.
- Dureza Shore A a temperatura ambiente y 70°C según la Norma DIN 53505
- 5 - Elasticidad de rebote (rebote) a temperatura ambiente y 70°C según la Norma DIN 53512
- Eplexor según la Norma DIN 53 513
- Abrasión según la Norma DIN 53516.

10 El rebote (elasticidad de rebote) a 70°C sirve como un indicador de la resistencia a la rodadura o bien de la acumulación de calor de mezclas utilizadas en neumáticos. Cuanto mayor sea este valor, menor será la resistencia a la rodadura/acumulación de calor en el interior de un neumático.

15 El rebote (elasticidad de rebote) a temperatura ambiente es un indicador habitual del comportamiento del frenado sobre mojado, cuanto menor sea este valor, tanto mejor será el agarre en superficie mojada de mezclas para bandas de rodadura.

En la clasificación de las distintas propiedades, las propiedades del neumático con la mezcla se establecen en V1 = 100. Valores superiores a 100 significan una mejora de la propiedad correspondiente.

20 Tabla 2

		V1	V2	V3	E1
Vulcanización		02300	02400	03300	02500
Temperatura (Celsius)		160	160	160	160
Tiempo (min)		20	20	20	20
Elasticidad de rebote TA	Porcentaje	29,8	26,6	30,6	26,7
Elasticidad de rebote TA-Clasificación	Porcentaje	100	112	97	112
Elasticidad de rebote 70°C	Porcentaje	58,3	57,3	60,1	59,3
Δ Elasticidad de rebote	Porcentaje	28,5	30,7	29,5	32,66++
Δ Elasticidad de rebote-Clasificación	Porcentaje	100	108	104	114
Delta E' relativa	MPa	-0,51	-0,54	-0,45	-0,45
E'(015%)	MPa	11,5	12,45	11	10,8
Delta E' relativa	MPa	6,85	7,15	6,92	6,85
Delta E' relativa - Clasificación	Porcentaje	100	96	96	100
Abrasión según DIN	mm ³	112,86	103,26	92,38	50,97
Abrasión según DIN - Clasificación	Porcentaje	100	91,5	81,9	45,2

25 De la Tabla 2 se puede deducir que se pueden obtener neumáticos sólo mediante la combinación especial de resina y mercaptosilano, que se distinguen por un buen comportamiento en el frenado sobre calzadas mojadas con una abrasión particularmente baja, es decir en un muy buen comportamiento frente a la abrasión. Al mismo tiempo, se reduce la resistencia a la rodadura, de modo que el conflicto diana entre comportamiento de frenado en mojado y resistencia a la rodadura podría ser desplazado positivamente.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de cauchos reticulable, en particular para bandas de rodadura y neumáticos, que contiene:
- al menos un caucho de dieno funcionalizado,
 - al menos una carga polar, y
- 5 una combinación de i) un mercaptosilano, y ii) una resina hidrocarbonada, la cual se elige del grupo consistente en terpenofenol, politerpeno, α -limoneno, β -pineno, resina de indeno-cumarona, resina fenólica o ésteres de pentaeritritol.
2. Mezcla de cauchos según la reivindicación 1, caracterizada por que el mercaptosilano es un mercaptosilano protegido.
- 10 3. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que la carga polar es una carga polar a base de óxido de silicio.
- 15 4. Mezcla de cauchos según la reivindicación 3, en donde ésta contiene ácido silícico como carga polar.
5. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde el caucho de dieno se compone del grupo consistente en caucho natural, poliisopreno sintético, polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho de halobutilo, caucho de cloropreno, caucho de isopreno-butadieno y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno.
- 20 6. Mezcla de cauchos según la reivindicación 5, caracterizada por que en calidad de caucho de dieno está contenido caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución, que eventualmente puede estar funcionalizado.
- 25 7. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde el mercaptosilano, en particular el mercaptosilano protegido, está presente en una cantidad de 0,1 a 30 phr.
8. Mezcla de cauchos según una de las reivindicaciones precedentes, en donde la resina está presente en la mezcla de cauchos en una cantidad de 0,1 a 30 phr.
- 30 9. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde la carga polar está presente en una cantidad de 0,1 a 200 phr.
10. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, en donde ésta contiene, además, negro de carbono en una cantidad de $\geq 0,1$ phr.
- 35 11. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene
- 0 a 40 phr de BR,
 - 0 a 40 phr de NR,
 - 40 50 a 100 phr de ESBR y/o SSBR funcionalizado,
 - 0,1 a 200 phr de ácido silícico,
 - 0 a 80 phr de negro de carbono,
 - 0,1 a 30 phr de mercaptosilano,
 - 45 0,1 a 30 phr de resina hidrocarbonada, la cual se elige del grupo consistente en terpenofenol, politerpeno, α -limoneno, β -pineno, resina de indeno-cumarona, resina fenólica o ésteres de pentaeritritol, y
 - 1 a 160 phr de plastificante.
12. Banda de rodadura que contiene, al menos en parte, una mezcla de cauchos vulcanizada según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 50 13. Neumático, al menos en parte, a base de una mezcla de cauchos vulcanizada según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.
14. Artículo de caucho vulcanizado, producido, al menos en parte, a partir de una mezcla de cauchos vulcanizada según al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 55