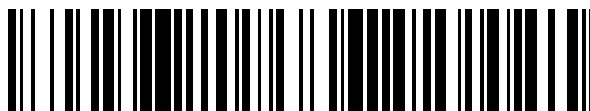


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 565 665**

51 Int. Cl.:

C08L 9/06	(2006.01) C08K 3/36	(2006.01)
C08L 7/00	(2006.01) B60C 1/00	(2006.01)
C08L 9/00	(2006.01)	
C08L 45/02	(2006.01)	
C08L 65/00	(2006.01)	
C08L 61/06	(2006.01)	
C08L 57/02	(2006.01)	
C08L 93/00	(2006.01)	
C08L 93/04	(2006.01)	
C08K 3/06	(2006.01)	

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.10.2013 E 13188459 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **13.01.2016 EP 2743301**

54 Título: **Mezcla de caucho reticulable con azufre**

30 Prioridad:

14.12.2012 DE 102012112320

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

06.04.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAVON SIERRA, VIKTORIA;
WEINREICH, HAJO y
MÜLLER, NORBERT**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 565 665 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla de caucho reticulable con azufre

La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulable con azufre, en especial para superficies de rodadura de neumáticos de automóviles.

5 Resinas, en especial resinas de hidrocarburo, son aditivos conocidos desde hace tiempo para mezclas de caucho para superficies de rodadura de neumáticos de automóviles. Sobre todo sirven como agente auxiliar de elaboración y ocasionan la adherencia verde necesaria de las mezclas de caucho. Además, se puede influir sobre determinadas propiedades de vulcanización, como dureza, módulo y comportamiento de hinchamiento, a través de resinas. También se pueden emplear como resinas de vulcanización o agente adherente. Resinas adhesivas típicas, empleadas en la industria del caucho, son, por ejemplo, resinas de petróleo, resinas terpénicas, resinas de colofonia, resinas de fenol-formaldehído y resinas de cumarona-indeno.

10 A modo de ejemplo en el documento EP 1808456 B1 se da a conocer el empleo de una resina de cumarona-indeno en lugar de una parte de aceite de proceso de una mezcla de caucho. Mediante el empleo de tal mezcla de caucho en bandas de rodadura de un neumático de automóvil se mejora su comportamiento de frenado en húmedo y en seco.

No obstante, es sabido que una mejora de las propiedades de adherencia en húmedo influye negativamente sobre la flexibilidad en frío de mezclas de caucho.

15 Por lo demás, es conocido el empleo de los denominados polímeros líquidos en mezclas de caucho. Los polímeros líquidos presentan una viscosidad relativamente reducida debido al peso molecular relativamente bajo.

La invención toma ahora como base la tarea de poner a disposición una mezcla de caucho reticulable con azufre, que presenta una procesabilidad mejorada, en especial una viscosidad de Mooney más reducida, sin que se reduzca significativamente la flexibilidad en frío. Por lo demás, las propiedades de adherencia en húmedo se deben mejorar adicionalmente y/o al menos no empeorar.

20 Según la invención, el problema se soluciona al contener la mezcla de caucho reticulable con azufre los siguientes componentes:

- 1 a 90 phr de al menos un caucho de estireno-butadieno y/o al menos un caucho de butadieno, y
- 5 a 95 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético, que presenta un peso molecular de más de 200000 g/mol, y
- 30 - 2 a 50 phr de al menos un poliisopreno sintético, que presenta un peso molecular de 500 a 70000 g/mol, y
- 2 a 20 phr de al menos una resina de hidrocarburo, que es un homopolímero y/o un copolímero, y es seleccionada a partir del grupo constituido por resinas de cumarona-indeno y/o resinas de terpeno-fenol y/o resinas alifáticas de C5-hidrocarburo, y/o resinas de fenol-formaldehído y/o resinas alifáticas de C7-hidrocarburo y/o resinas aromáticas de C7-hidrocarburo y/o resinas alifáticas de C9-hidrocarburo y/o resinas aromáticas de C9-hidrocarburo y/o resinas terpénicas y/o resinas de colofonia, y
- 35 - 5 a 180 phr de ácido silícico.

40 Sorprendentemente, la mezcla de caucho según la invención presenta una viscosidad de Mooney reducida en comparación con el estado de la técnica, con propiedades de adherencia en húmedo mejoradas o al menos constantes, y una flexibilidad en frío relativamente buena.

45 El dato phr empleado en este documento (Parts per hundred Parts of rubber by weight) es, en este caso, el dato cuantitativo para recetas de mezcla habitual en la industria de caucho. La dosificación de las partes en peso de substratos aislados se refiere en este caso siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla. En el ámbito de esta invención, se consideran cauchos (que entran en el cálculo) también el o los poliisopreno/s, que presentan un peso molecular de 500 a 70000 g/mol.

Las resinas de hidrocarburo citadas anteriormente no se consideran caucho en el ámbito de esta invención.

La mezcla de caucho según la invención contiene 1 a 90 phr de al menos un caucho de estireno-butadieno y/o al menos un caucho de butadieno.

En el caso del caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno-butadieno) se puede tratar de copolímero

- 5 de estireno-butadieno polimerizado en disolución (S-SBR) con un contenido en estireno, referido al polímero, de aproximadamente un 5 a un 45 % en peso, y un contenido en vinilo (contenido en butadieno 1,2-enlazado, referido al polímero total) de un 5 a un 70 % en peso, que se puede obtener, por ejemplo, bajo empleo de alquileno de litio en disolvente orgánico. Los S-SBR también pueden estar acoplados y/o modificados en grupos terminales y/o modificados a lo largo de la cadena de carbono (en inglés backbone modified). En el ámbito de la presente invención se emplean los conceptos modificado y funcionalizado como sinónimos.
- 10 En el caso de la modificación se puede tratar de los siguientes grupos y funcionalizaciones: grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxilo y/o grupos ftalocianina y/o grupos alcoxisililo y/o grupos isocianato. En este caso es concebible que uno o varios de estos grupos estén enlazados entre sí a través de un grupo alquilo común.
- No obstante, también se pueden emplear copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (E-SBR), así como mezclas de E-SBR y S-SBR. El contenido en estireno de E-SBR asciende aproximadamente a un 15 hasta un 50 % en peso, y se pueden emplear los tipos conocidos por el estado de la técnica, que se obtuvieron mediante copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en emulsión acuosa.
- 15 La cantidad de caucho de estireno-butadieno en la mezcla de caucho según la invención asciende de modo especialmente preferente a 30 hasta 80 phr.
- 20 En el caso de caucho de butadieno (BR, polibutadieno) se puede tratar de todos los tipos conocidos por el especialista. A estos corresponden, entre otros, los denominados tipos high-cis y low-cis, designándose caucho de butadieno con una fracción cis mayor o igual a un 90 % en peso tipo high-cis, y caucho de butadieno con una fracción cis menor que un 90 % en peso tipo low-cis. Un polibutadieno low-cis es, por ejemplo, Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con una fracción cis de un 20 a un 50 % en peso. Un polibutadieno high-cis es, por ejemplo, Nd-BR (caucho de butadieno catalizado con neodimio). Con Nd-BR se consiguen propiedades de vulcanizado de la mezcla de caucho especialmente buenas.
- 25 El polibutadieno empleado puede estar modificado en grupos terminales. En el caso de la modificación se puede tratar de los grupos y las funcionalizaciones descritos anteriormente.
- La cantidad de caucho de butadieno en la mezcla de caucho según la invención asciende preferentemente a 0 hasta 60 phr, de modo especialmente preferente 0 a 50 phr, y de modo muy especialmente preferente 0 a 40 phr.
- 30 La mezcla de caucho según la invención contiene 5 a 95 phr, preferentemente 5 a 50, de modo especialmente preferente 5 a 35 phr, de al menos un poliisopreno natural y/o sintético, que presenta un peso molecular (media ponderal Mw) de más de 200000 g/mol. Para el especialista es sabido que se puede presentar poliisopreno natural con pesos moleculares que se sitúan fuera del intervalo mensurable. Tales poliisoprenos naturales están incluidos concomitantemente por la invención. Por lo demás es concebible que también poliisoprenos sintéticos presenten un peso molecular que se sitúa fuera del intervalo mensurable. También estos poliisoprenos sintéticos están incluidos concomitantemente.
- 35 El peso molecular del poliisopreno natural y/o sintético asciende preferentemente a 200000 hasta 300000 g/mol, es decir, doscientos mil a tres millones de g/mol. En este caso es concebible que se trate de 5 a 95 phr de una mezcla de un poliisopreno natural y un poliisopreno sintético.
- 40 El peso molecular se determina por medio de GPC (cromatografía de permeación en gel, poliestireno como standard, tetrahidrofurano THF como agente eluyente, en inglés SEC = Size exclusion chromatography).
- 45 En este caso se puede tratar tanto de cis-1,4-poliisopreno, como también de 3,4-poliisopreno. Sin embargo es preferente el empleo de cis-1,4-poliisoprenos con una fracción cis-1,4 > 90 % en peso. Por una parte, tal poliisopreno se puede obtener mediante polimerización estereoespecífica en disolución con catalizadores de Ziegler-Natta, o bajo empleo de alquilos de litio distribuidos finamente. Por otra parte, en el caso del caucho natural (NR) se trata de tal cis-1,4-poliisopreno; la fracción cis-1,4 en caucho natural es mayor que un 99 % en peso.
- 50 Según la invención, la mezcla de caucho reticulable con azufre contiene 2 a 50 phr, preferentemente 2 a 30 phr, y de modo especialmente preferente 2 a 20 phr, de al menos un poliisopreno sintético, que presenta un peso molecular (media ponderal Mw) según GPC (cromatografía de permeación en gel, poliestireno como standard, tetrahidrofurano THF como agente eluyente, en inglés SEC = Size exclusion chromatography) de 500 a 70000 g/mol, preferentemente de 10000 a 70000 g/mol, de modo especialmente preferente de 10000 a 60000 g/mol, de modo muy especialmente preferente de 30000 a 60000 g/mol.

Tal poliisopreno presenta a temperatura ambiente (21°C) una viscosidad relativamente reducida, y se denomina también poliisopreno líquido o poliisopreno fluido, o IR líquido.

5 Preferentemente se emplea un poliisopreno que presenta un peso molecular de 500 a 70000 g/mol, con una fracción cis-1,4 de un 50 a un 80 % en peso. Esto es válido también para los pesos moleculares preferentes, especialmente preferentes y muy especialmente preferentes, de poliisopreno sintético.

El poliisopreno sintético con un peso molecular según GPC de 500 a 70000 g/mol es preferentemente un homopolímero. Esto es válido también para los pesos moleculares preferentes, especialmente preferentes y muy especialmente preferentes de poliisopreno sintético.

10 El poliisopreno sintético empleado en la mezcla de caucho según la invención, que presenta un peso molecular de 500 a 70000 g/mol, substituye en las mezclas de caucho conocidas en el estado de la técnica una parte o la cantidad total de la cantidad de caucho natural y/o poliisopreno sintético contenida en las mismas, que presentan un peso molecular de más de 200000 g/mol, y son sólidos a temperatura ambiente.

15 En el ámbito de la presente invención, para simplificación y para limitación frente a poliisopreno sintético y/o natural habitual, que es sólido a temperatura ambiente, se emplea, entre otros, también el concepto de poliisopreno líquido.

La mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención contiene 2 a 20 phr de al menos una de las resinas de hidrocarburo citadas anteriormente. Preferentemente contiene 2 a 15 phr, de modo especialmente preferente 3 a 11 phr de al menos una resina de hidrocarburo.

20 En una forma preferente de ejecución de la invención, la mezcla de caucho contiene 6 a 11 phr de al menos una resina de hidrocarburo.

La resina de hidrocarburo es un homopolímero y/o un copolímero.

En la presente solicitud se entiende por homopolímero un polímero que "se ha producido a partir de monómeros de sólo un tipo" según Römpf Online Version 3.26.

25 En el ámbito de la presente invención se entiende por copolímero un polímero que está constituido por varios monómeros diferentes.

En el ámbito de la presente invención es concebible que la mezcla de caucho reticulable con azufre contenga una mezcla de diversas resinas de hidrocarburo citadas anteriormente. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de una mezcla de una resina de hidrocarburo homopolímera con una resina de hidrocarburo copolímera, o, por ejemplo, de una mezcla de dos resinas de hidrocarburo homopolímeras diferentes.

30 El punto de reblandecimiento de la resina de hidrocarburo según ASTM D 3461 (anillo y bola) asciende preferentemente a 0 hasta 170°C.

Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos una resina de C5-hidrocarburo alifática.

35 Si la mezcla de caucho según la invención contiene al menos una resina de C5-hidrocarburo alifática, es preferente que ésta presente un punto de reblandecimiento según ASTM D 3461 (anillo y bola) de 0 a 170°C, especialmente preferente de 80 a 120°C, y de modo muy especialmente preferente de 90 a 110°C. En una forma de ejecución especialmente preferente se emplea una resina de C5-hidrocarburo alifática que tiene un punto de reblandecimiento de 95 a 105°C.

40 Tal resina de C5-hidrocarburo alifática, sólida a temperatura ambiente, es adquirible bajo el nombre comercial EscorzTM 1102 Prills de la firma Exxonmobil.

Según otro perfeccionamiento ventajoso de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos una resina de cumarona-indeno.

45 Si la mezcla de caucho según la invención contiene al menos una resina de cumarona-indeno, es preferente que ésta tenga un punto de reblandecimiento según ASTM D 3641 (anillo y bola) de 0°C a 170°C, de modo especialmente preferente de 0°C a 50°C, de modo muy especialmente preferente de 0 a 30°C, y a su vez de modo completamente preferente de 5 a 15°C. En una forma de ejecución especialmente preferente se emplea una resina de cumarona-indeno, que tiene un punto de reblandecimiento de 8 a 12°C. Tal resina de cumarona-

indeno líquida a temperatura ambiente es adquirible, por ejemplo, bajo el nombre comercial Novares® C 10 de la firma Rütgers Chemicals, Alemania.

Si la mezcla de caucho según la invención contiene al menos una resina terpénica, es preferente que ésta sea un homopolímero y/o copolímero a base de limoneno y/o α -pineno y/o β -pineno y/o dipenteno.

5 Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, la mezcla de caucho reticulable con azufre contiene adicionalmente al menos 0,1 a 30 phr, preferentemente 1 a 25 phr, de modo especialmente preferente 5 a 22 phr de al menos otro plastificante. Entre los plastificantes adicionales, en el ámbito de la presente invención cuentan todos los plastificantes de aceite mineral conocidos por el especialista, como por ejemplo aromáticos, nafténicos o parafínicos, como por ejemplo MES (mild extraction solvate) o TDAE (treated distillate aromatic extract) o aceites biomasa a líquido (BTL) o aceites vegetales, como por ejemplo aceite de colza.

La mezcla de caucho puede contener como cargas hollín y/o ácido silícico en cantidades habituales. Además puede contener otras cargas, como por ejemplo aluminosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

15 Los hollines empleables presentan preferentemente las siguientes características: índice DPB (según ASTM D 2414) 90 a 200 ml/100 g y/o superficie STSA (según ASTM D 6556) 70 a 170 m²/g y/o índice de adsorción de yodo (según ASTM D 1510) 10 a 250 g/kg. Como hollín se puede emplear, por ejemplo, N339 (DBP = 120 ml/100 g; índice de yodo = 90 g/kg; STSA = 88 m²/g).

En el ámbito de la presente invención es concebible que estén presentes dos o más hollines diferentes en la mezcla de caucho.

20 La cantidad total de hollín empleado, o bien de hollines empleados, asciende a 0,1 a 80 phr, preferentemente 0,1 a 50 phr, de modo especialmente preferente 2 a 20 phr, y de modo muy especialmente preferente 2 a 10 phr.

En el caso de los ácidos silícicos se puede tratar de los ácidos silícicos conocidos por el especialista, que son apropiados como carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, es especialmente preferente emplear un ácido silícico finamente distribuido, precipitado, que presenta una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferentemente de 35 a 260 m²/g, de modo especialmente preferente 100 a 260 m²/g, y una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 350 m²/g, preferentemente de 30 a 250 m²/g, de modo especialmente preferente de 100 a 250 m²/g. Tales ácidos silícicos conducen, por ejemplo en mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, a propiedades físicas de vulcanizados especialmente buenas. Además, en este caso se pueden dar ventajas en la elaboración de la mezcla debidas a una reducción del tiempo de mezcla con propiedades de producto constantes, que conducen a una productividad mejorada. Por consiguiente, como ácidos silícicos se pueden emplear, por ejemplo, tanto aquellos del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la firma Evonik, como también ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo Zeosil® 1165 MP de la firma Rhodia).

35 En el ámbito de la presente invención es concebible que estén presentes dos o más ácidos silícicos diferentes en la mezcla de caucho.

La cantidad total de ácido(s) silícico(s) empleado(s) asciende a 5 hasta 180 phr, preferentemente 5 a 140 phr, de modo especialmente preferente 30 a 100 phr, y de modo muy especialmente preferente 60 a 100 phr.

40 Para la mejora de la elaborabilidad y para en enlace de ácido silícico y otras cargas polares, presentes en caso dado, en el caucho diénico, se pueden emplear reactivos de acoplamiento de silano en cantidades habituales en mezclas de caucho. Como reactivos de acoplamiento de silano, en este caso se pueden emplear todos los reactivos de acoplamiento de silano conocidos para el empleo en mezclas de caucho. Estos pueden ser, por ejemplo, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre, como por ejemplo 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD), o también mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de carbono con diferentes contenidos en los diferentes sulfuros. En este caso, a modo de ejemplo se puede añadir TESPT también como mezcla con hollín industrial (nombre comercial X50S® de la firma Evonik). Preferentemente se emplea una mezcla de silano, que contiene un 40 a un 100 % en peso de disulfuros, de modo especialmente preferente un 55 a un 85 % en peso de disulfuros, y de modo muy especialmente preferente un 60 a un 80 % en peso de disulfuros. A su vez es muy especialmente preferente un silano que contiene un 70 a un 80 % en peso de disulfuros. Tal mezcla es adquirible, por ejemplo, bajo el nombre comercial SG SI 996 de la firma Nanking Shuguang Silane Co. Ltd.

También se pueden emplear mercaptosilanos bloqueados, como son conocidos, por ejemplo, por el documento WO 99/09036, como reactivo de acoplamiento de silano. También se pueden emplear silanos como los

descritos en el documento WO 2008/083241 A1, el documento WO 2008/083242 A1, el documento WO 2008/083243 A1 y el documento WO 2008/083244 A1. Por ejemplo son empleables silanos que se distribuyen bajo el nombre NXT en diversas variantes de la firma Momentive, USA, o aquellos que se distribuyen bajo el nombre VP Si 363® de la firma Evonik Industries.

5 Los reactivos de acoplamiento de silano se emplean en cantidades de 0,2 a 30 phf, preferentemente 1 a 15 phf, ya que entonces se puede efectuar un enlace óptimo de la carga en el caucho o los cauchos. La unidad phf (parts per hundred parts of filler by weight) se refiere en este caso a 100 partes en peso de ácido silícico, no entrando en este cálculo las cantidades de hollines contenidos.

10 La mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención contiene además un sistema de vulcanización, que contiene al menos un acelerador y azufre elemental y/o una sustancia donadora de azufre. Las cantidades de estos componentes del sistema de vulcanización citados son en este caso las cantidades habituales, conocidas en el estado de la técnica, en mezclas de caucho reticuladas con azufre.

15 El acelerador es seleccionado a partir del grupo que contiene, por ejemplo, aceleradores de tiazol y/o aceleradores mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de guanidina y/o aceleradores de xantogenato.

Es preferente el empleo de al menos un acelerador de sulfenamida, que es seleccionado a partir del grupo constituido por N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenmorfolida (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

20 Según un perfeccionamiento preferente de la invención, en la mezcla de caucho están contenidos varios aceleradores.

Es especialmente preferente el empleo de aceleradores de 2-mercaptobenzotiazol (MBT) y/o CBS y/o difenilguanidina (DPG).

25 Como sustancia donadora de azufre, en este caso se pueden emplear todas las sustancias donadoras de azufre conocidas por el especialista. La sustancia donadora de azufre es seleccionada preferentemente a partir del grupo que contiene, por ejemplo, tiuramdisulfuros, como por ejemplo tetrabenciltiuramdisulfuro (TBzTD) y/o tetrametiltiuramdisulfuro (TMTD) y/o tetrametiltiurammonosulfuro (TMTM) y/o tetraetiltiuramdisulfuro (TETD), y/o tiuramtetrasulfuros, como por ejemplo dipentametiltiuramtetrasulfuro (DPTT) y/o ditiofosfatos, como por ejemplo dipdis (bis-(diisopropil)tiofosforildisulfuro) y/o bis(O,O-2-etilhexiltiofosforil)polisulfuro (por ejemplo Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o dicloriditiofosfato de cinc (por ejemplo Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de cinc, y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuros y/o dialquildisulfuros.

35 También se pueden emplear en la mezcla de caucho otros sistemas reticulantes, como se describen, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas reticulantes como los descritos en el documento WO 2010/049261 A2.

40 Por lo demás, la mezcla de caucho según la invención puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales. Entre estos aditivos cuentan a) agentes antienviejecimiento, como por ejemplo N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutyl)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolyl-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropyl-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), b) activadores, como por ejemplo óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico), c) jabones de cinc, d) ceras, e) otras resinas adicionalmente a las resinas ya citadas según la invención, y f) agentes auxiliares de masticación, como por ejemplo 2,2'-dibenzamidodifenildisulfuro (DBD).

45 La vulcanización de la mezcla de caucho reticulable con azufre se lleva a cabo convenientemente en presencia de azufre elemental, con ayuda de al menos un acelerador de vulcanización y/o una sustancia donadora de azufre. Azufre elemental y acelerador y/o sustancias donadoras de azufre se añaden en las cantidades citadas a la mezcla de caucho en el último paso de mezcla. Además, en la mezcla de caucho pueden estar presentes inhibidores de vulcanización, así como otras sustancias que influyen sobre la vulcanización.

50 La invención toma como base además la tarea de poner a disposición un neumático de automóvil, que presente propiedades de adherencia en húmedo y/o de invierno mejoradas frente al estado de la técnica, y que se pueda obtener además de manera simplificada, en relación con el estado de la técnica, respecto a la viscosidad de las mezclas de caucho contenidas. Este problema se soluciona al contener el neumático de automóvil la mezcla de caucho según la invención en al menos un componente. En el caso del componente se trata de una banda de rodadura, preferentemente de un neumático de automóvil para PKW. No obstante, la mezcla de caucho se puede

ES 2 565 665 T3

emplear también en bandas de rodadura de un neumático LKW, en la pared lateral y/o en los componentes internos de un neumático de automóvil, los denominados componentes estructurales.

5 La obtención de la mezcla de caucho según la invención se efectúa de modo convencional, obteniéndose en primer lugar generalmente una mezcla básica que contiene componentes totales con excepción del sistema de vulcanización (azufre elemental, acelerador, sustancias donadoras de azufre, así como, en caso dado, inhibidores de vulcanización), en una o varias etapas de mezcla, y generándose a continuación la mezcla acabada mediante adición del sistema de vulcanización.

10 A continuación se elabora la mezcla adicionalmente, por ejemplo mediante un proceso de extrusión, y se lleva a la correspondiente forma. La mezcla se lleva preferentemente a la forma de una banda de rodadura. Una pieza bruta de mezcla de banda de rodadura generada de este modo se aplica como es sabido en la obtención de la pieza bruta para neumático, en especial la pieza bruta para neumático de automóvil. No obstante, la pieza de rodadura se puede arrollar también sobre una pieza bruta para neumático, que contiene ya todas las partes de neumático hasta la banda de rodadura, en forma de una banda de mezcla de caucho estrecha.

15 La mezcla de caucho es apropiada además para la obtención de artículos de caucho técnicos, como por ejemplo bandas de transporte, correas, cinturones, tubos flexibles, bayetas, resortes neumáticos o elementos amortiguadores.

La invención se debe explicar ahora más detalladamente por medio de ejemplos comparativos y de ejecución, que se reúnen en la tabla 1.

20 Las mezclas comparativas están caracterizadas con V, las mezclas según la invención están caracterizadas con E. Estos ejemplos se comparan con una mezcla de caucho de referencia que está caracterizada con Ref.

La obtención de la mezcla se efectuó bajo condiciones habituales en tres etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se obtuvieron cuerpos de ensayo mediante vulcanización óptima bajo presión a 160°C, y con estos cuerpos de ensayo se determinaron propiedades de material típicas para la industria de caucho con los procedimientos de ensayo indicados a continuación.

- 25
- Tiempos de conversión de un 10 % de conversión (t_{10} tiempo de inicio de vulcanización) y 90 % de conversión (t_{90} , tiempo de vulcanización completa) por medio de vulcámetro sin rotor (MDR = Moving Disc Rheometer) según DIN 53 529,
 - viscosidad de Mooney ML (1+3) según ASTM D1646,
 - dureza Shore A a temperatura ambiente RT y 70°C según DIN ISO 7619-1,

30

 - elasticidades de retorno a RT según DIN 53 512,
 - resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y valor de tensión en un 300 % de alargamiento estático (módulo 300 %) a temperatura ambiente según DIN 53 504,
 - módulo de almacenaje dinámico promediado a través del alargamiento E' – 15°C, con una compresión previa de un 20 % en el intervalo de alargamiento de un 0,1 a un 12 %, con una frecuencia de 10 Hz en

35

 - ajuste a DIN 53513.

Tabla 1

Componentes	Ud.	Ref	V1	V2	V3	V4	E1	E2	E3
NR: TSR ^{k)}	Phr	30	25	15	30	30	15	25	15
Poliisopreno, sintético ^{a)}	Phr	-	5	15	-	-	15	5	15
SBR ^{b)}	Phr	70	70	70	70	70	70	70	70
Hollín: N339	Phr	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido silícico ^{c)}	Phr	86	86	86	86	86	86	86	86
Silano ^{d)}	Phf	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2

ES 2 565 665 T3

Componentes	Ud.	Ref	V1	V2	V3	V4	E1	E2	E3
Plastificante ^{e)}	Phr	22	22	22	15	15	15	15	15
Plastificante ¹⁾	Phr	5	5	5	5	5	5	5	5
Resina ^{g)}	Phr	-	-	-	7	-	7	-	-
Resina ^{h)}	Phr	-	-	-	-	7	-	7	7
Agente antienviejamiento	Phr	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Ácido esteárico	Phr	1	1	1	1	1	1	1	1
Agente auxiliar de proceso ¹⁾	Phr	4	4	4	4	4	4	4	4
Óxido de cinc	Phr	2	2	2	2	2	2	2	2
Acelerador ¹⁾	Phr	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Azufre elemental	Phr	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7
Propiedades									
t ₁₀	Min	2,7	2,8	3,2	2,2	2,2	3,1	2,6	3
t ₉₀	Min	11,5	11,3	11,5	11,5	9,5	11	9,3	9,2
Viscosidad de Mooney ML (1+3) a 100 °C	Ud. Mooney	62	55	50	66	66	45	53	42
Dureza Shore a RT	Shore A	66	68	68	68	68	65	66	63
Dureza Shore a 70 °C	Shore A	61	60	63	64	63	60	61	59
Elasticidad de retorno a RT	%	26	25	23	23	25	22	25	25
E' (- 15 °C)	MPa	74	77	111	106	98	97	85	84
Resistencia a la tracción a RT	MPa	14	15	14	16	17	13	17	15
Alargamiento de rotura a RT	%	433	457	402	485	510	432	540	496
Módulo 300 %	MPa	9,3	9,5	10,5	9,7	9,6	9,1	9	8,6

^{a)} Poliisopreno: LIR-50, firma Kuraray, Mw = 54000 g/mol ^{b)} SBR: Nipol® NS616, Zeon Corp. ^{c)} Ácido silícico: ULTRASIL® VN 3 GR, firma Evonik ^{d)} Silano: SG SI 996, firma NANJING SHUGUANG SILANE CO. LTD. ^{e)} Catenex SNR, firma Shell

¹⁾ RAPESEED OIL, firma Saipol ⁹⁾ C5-resina alifática: Escorez™ 1102 Prills, firma Exxonmobil ⁿ⁾ Resina de cumarona-indeno, Novares® C10, firma Rütgers Chemicals ⁱ⁾ Agente auxiliar de proceso: ULTRA-FLOW™ 700 S, firma Performance Additives ^{j)} Acelerador: MBT, DPG, CBS ^{k)} NR: TSR SMR10CE, CE REGIONAL RUBBER-BUKIT MERTAJAM

5 Como se desprende de la tabla 1, los valores para la viscosidad de Mooney de las mezclas de caucho E1, E2 y E3 según la invención, que contienen poliisopreno líquido en lugar de una cantidad parcial de caucho natural y resina en lugar de una cantidad parcial de aceite, son más reducidos que con las medidas aisladas en los ejemplos comparativos V1 a V4. De la viscosidad de Mooney más reducida resulta una procesabilidad mejorada de las mezclas de caucho según la invención.

10 Las mezclas de caucho según la invención presentan simultáneamente valores iguales o más reducidos para la elasticidad de retorno a temperatura ambiente (RT). Estos son indicadores de propiedades de adherencia en húmedo mejoradas de las mezclas de caucho según la invención, en especial en el caso de empleo en bandas de rodadura de neumáticos de automóvil.

15 Al mismo tiempo, de modo adicional, las mezclas de caucho según la invención no muestran sorprendentemente la reducción de la flexibilidad en frío que sería de esperar debido a las medidas aisladas de adición de poliisopreno líquido, o la adición de una resina de hidrocarburo. Cuanto más reducido es el módulo de almacenaje dinámico E' a -15°C de una mezcla de caucho, tanto mejor es su flexibilidad en frío. Partiendo de la referencia, E' aumenta en las mezclas de caucho V1 y V2, así como V3 y V4. Si se parte, por ejemplo, de la mezcla de caucho V4, una adición de poliisopreno líquido, al contrario que en la mezcla de referencia Ref, no tiene un efecto negativo, sino sorprendentemente positivo, sobre la flexibilidad en frío.

Por consiguiente, las mezclas de caucho E1, E2 y E3 muestran de modo sorprendente una flexibilidad en frío relativamente buena, y con ello propiedades de invierno mejoradas.

20 Por lo tanto, las mezclas de caucho según la invención, en comparación con el estado de la técnica, muestran una mejora en el conflicto objetivo comportamiento de frenado en húmedo/propiedades de invierno, con una procesabilidad simultáneamente mejorada.

Por lo tanto, en las mezclas de caucho según la invención se producen efectos sorprendentemente sinérgicos a través del poliisopreno líquido y la resina.

25

REIVINDICACIONES

- 1.- Mezcla de caucho reticulable con azufre que contiene
- 1 a 90 phr de al menos un caucho de estireno-butadieno y/o al menos un caucho de butadieno, y
 - 5 - 5 a 95 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético, que presenta un peso molecular de más de 200000 g/mol, y
 - 2 a 50 phr de al menos un poliisopreno sintético, que presenta un peso molecular de 500 a 70000 g/mol, y
 - 10 - 2 a 20 phr de al menos una resina de hidrocarburo, que es un homopolímero y/o un copolímero, y es seleccionada a partir del grupo constituido por resinas de cumarona-indeno y/o resinas de terpeno-fenol y/o resinas de fenol-formaldehído y/o resinas alifáticas de C5-hidrocarburo y/o resinas alifáticas de C7-hidrocarburo y/o resinas aromáticas de C7-hidrocarburo y/o resinas alifáticas de C9-hidrocarburo y/o resinas aromáticas de C9-hidrocarburo y/o resinas terpénicas y/o resinas de colofonia, y
 - 5 a 180 phr de ácido silícico.
- 2.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según la reivindicación 1, caracterizada por que la resina de hidrocarburo tiene un punto de reblandecimiento de 0°C a 170°C.
- 15 3.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la resina de C5-hidrocarburo alifático tiene un punto de reblandecimiento de 80°C a 120°C.
- 4.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la resina de cumarona-indeno tiene un punto de reblandecimiento de 0°C a 50°C.
- 20 5.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que la resina de terpeno es un homopolímero y/o copolímero a base de limoneno y/o α -pineno y/o β -pineno y/o dipenteno.
- 6.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que contiene adicionalmente 0'1 a 30 phr de al menos un plastificante adicional.
- 25 7.- Neumático de automóvil, caracterizado por que contiene en al menos un componente al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 6.
- 8.- Neumático de automóvil según la reivindicación 7, caracterizado por que el componente es una banda de rodadura.