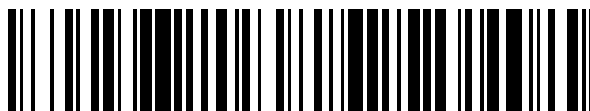


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 573 084**

51 Int. Cl.:

C08K 3/36 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **21.08.2013 E 13181116 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.03.2016 EP 2725058**

54 Título: **Mezcla de caucho y neumático de vehículo**

30 Prioridad:

24.10.2012 DE 102012110121

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

06.06.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**SCHWEKENDIEK, KIRSTEN;
JUNGK, JULIANE;
MÜLLER, NORBERT y
RECKER, CARLA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 573 084 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 y neumático de vehículo.

La invención concierne a una mezcla de caucho, especialmente para bandas de rodadura de neumáticos de vehículo, y a un neumático de vehículo.

5 La mejora de las propiedades de rodadura de los neumáticos, especialmente los neumáticos de vehículo, es desde siempre un objetivo en el desarrollo de nuevas composiciones de caucho. Las propiedades de rodadura de los neumáticos dependen fuertemente, entre otros factores, de la composición del caucho de la banda de rodadura, por lo que se imponen altas exigencias a la composición de las bandas de rodadura. Es sabido que, mediante la
10 utilización de materiales de carga basados en óxido de silicio, tal como ácido silícico (en lugar de negro de carbono), se pueden llevar las propiedades de rodadura en su conjunto a un nivel más alto. No obstante siguen existiendo ahora como antes los conflictos de objetivos conocidos entre las distintas exigencias que se imponen a un neumático, como, por ejemplo, entre las propiedades de resistencia a la rodadura y frenado en húmedo. Una mejora del agarre en húmedo conduce en general a un empeoramiento de la resistencia a la rodadura y, según el diseño de la mezcla, a un empeoramiento de las propiedades para invierno y del comportamiento de abrasión.

15 Es sabido además que las partículas de ácido silícico tienden a agregarse debido a interacciones en la superficie polar de las partículas (grupos silanol). Esto requiere, por un lado, tiempos de mezclado más largos y energías de mezclado más altas para lograr una dispersión suficiente del ácido silícico. Por otro lado, una dispersión peor del ácido silícico conduce a una elevada viscosidad (viscosidad Mooney) de la mezcla de caucho, lo que a su vez trae consigo desventajas en la procesabilidad, especialmente un peor comportamiento de extrusión.

20 Para mezclas de caucho que contienen negro de carbono (con negro de carbono como material de carga único o principal), es conocido, por ejemplo por el documento DE 102010017805 A1, el recurso de utilizar, para reducir la agregación, compuestos anfífilos, especialmente PEG-éster de ácido carboxílico.

25 Para mezclas de caucho que contienen ácido silícico (con ácido silícico como material de carga único o principal), los organosilanos, tal como TESPd (bis(trietoxisililpropil)disulfuro), aparte de servir para la fijación del material de carga al polímero, sirven también para hidrofobizar el material de carga con el fin de resolver los problemas antes citados. Como sustancias activas de procesamiento para ácido silícico se conocen, además, los agentes hidrofobizantes, tales como, por ejemplo, las sales amónicas de, por ejemplo, el documento EP 1081187 A2, los acrilatos y metacrilatos de, por ejemplo, el documento US 2010298488 A1 y el polietilenglicol (PEG) de, por ejemplo, el documento EP 1571009 A1. Estas sustancias activas tienen en parte el inconveniente de que influyen
30 sobre la cinética de calentamiento de mezclas de caucho de tal manera que se presenta una reducción del tiempo de vulcanización inicial. Se prevulcanizan así de manera no deseada las mezclas de caucho durante la producción del neumático, tal como, por ejemplo, al extruir componentes individuales, lo que se denomina también susceptibilidad al chamuscado de la mezcla de caucho.

35 En el documento EP 0761734 A1 se revela una mezcla de caucho que contiene ácido silícico como material de carga principal y que presenta una viscosidad reducida. A este fin, las mezclas de caucho reveladas en la tabla 1 del documento EP 0761734 A1 contienen monoestearato de glicerina, monoestearato de sorbitán o monooleato de sorbitán o trimetilolpropano.

40 En el documento JP 2011026445 A se revela una mezcla de caucho que contiene negro de carbono como material de carga principal y que tiene como cometido la mejora relativa a las propiedades de frenado en seco, resistencia al corte (cut & chip = corte & desconchado) y resistencia a la abrasión. A este fin, la mezcla de caucho contiene SSBP con un intervalo especial para la temperatura de transición vítrea de -50°C a 0°C, negro de carbono y alquil-D-glucopiranosido.

45 El documento EP 0890603 A1 describe una mezcla de caucho que contiene ácido silícico y que debe optimizarse con respecto de su procesabilidad (viscosidad reducida). A este fin, la mezcla de caucho contiene una cantidad reducida de silano y una cantidad elevada de plastificante y/o agentes de modificación ("modificadores"), revelándose como agentes de modificación, entre otros, oleato de sorbitán o sorbitol (véanse las páginas 9 a 12 del documento EP 0890603 A1).

50 En el documento US 6342552 B1 se revela también una mezcla de caucho que contiene ácido silícico, una cantidad reducida de silano y una cantidad elevada de agentes de modificación ("modificadores"), revelándose como agentes de modificación, entre otros, oleato de sorbitán o sorbitol.

En el documento EP 1520732 A1 se revela una mezcla de caucho que contiene un microgel que consiste en partículas de caucho diénico reticulado que están modificadas con grupos OH exclusivamente en su superficie. Se consiguen buenos resultados de modificación con sustancias tensioactivas derivadas de azúcares.

La presente invención se basa ahora en el problema de proporcionar una mezcla de caucho, especialmente para

bandas de rodaduras de neumáticos de vehículo, que haga posible una mejora adicional de la resistencia a la rodadura, debiendo estar al mismo tiempo la mezcla de caucho a un nivel más alto en el conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura frente a frenado en húmedo. Al mismo tiempo, la mezcla de caucho debe presentar una procesabilidad mejorada y una seguridad del proceso en cuanto a la susceptibilidad al chamuscado y, respecto del tiempo de vulcanización final t_{90} , no debe mostrar inconvenientes que traigan consigo una producción antieconómica de los neumáticos.

El problema se resuelve según la invención por el hecho de que la mezcla de caucho contiene

- al menos un caucho diénico y
- 0,1 a 20 phr de al menos un alquilpoliglicósido y

10 - 5 a 180 phr de al menos un ácido silícico.

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

15 Sorprendentemente, mediante la combinación de los constituyentes en la mezcla de caucho según la invención se ha logrado que la mezcla de caucho muestre el efecto deseado de la mejora del conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo, estando las demás propiedades físicas a un buen nivel. Además, se pone de manifiesto sorprendentemente que la mezcla de caucho según la invención presenta un tiempo de calentamiento reducido t_{90} , lo que hace posible un procesamiento económicamente razonable de la mezcla de caucho según la invención y va acompañado de un ahorro de costes y/o evita el sobrecalentamiento de otros componentes del neumático. Al mismo tiempo, se aumenta el tiempo t_{10} , con lo que la mezcla de caucho es menos susceptible a una vulcanización inicial prematura (chamuscado), por ejemplo en el proceso de extrusión durante la producción del neumático. Otra ventaja reside en la capacidad de producción al menos parcialmente persistente de la mezcla de caucho, ya que los alquilpoliglicósidos se preparan a partir de materias primas renovables.

25 La mezcla de caucho según la invención contiene al menos un caucho diénico. Los cauchos diénicos pueden utilizarse en forma mezclada. Entre los cauchos diénicos se cuentan todos los cauchos con una cadena de carbonos insaturada que se deriva al menos parcialmente de dienos conjugados. Cauchos diénicos utilizables son, por ejemplo, poliisopreno natural (NR), poliisopreno sintético (IR), polibutadieno (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR), terpolímero de estireno-isopreno-butadieno, caucho butílico, caucho halobutílico, caucho diénico de etileno-propileno (EPDM) o cauchos diénicos modificados. La modificación puede consistir en cauchos con grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o grupos aminosiloxano y/o carboxi y/o grupos ftalocianina. Sin embargo, entran en consideración también otras modificaciones conocidas para el experto, denominadas también funcionalizaciones. Parte integrante de tales funcionalizaciones pueden ser también los átomos metálicos.

35 Preferiblemente, se elige el caucho diénico en el grupo constituido por poliisopreno natural y/o sintético y/o polibutadieno y/o caucho de estireno-butadieno.

Preferiblemente, en la mezcla de caucho según la invención se utilizan 10 a 100 phr, de manera especialmente preferida 30 a 100 phr y de manera muy especialmente preferida 30 a 90 phr de poliisopreno natural y/o sintético.

40 El copolímero de estireno-butadieno puede consistir en un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución (S-SBR) con un contenido de estireno, referido al polímero, de 5 a 45% en peso y un contenido de vinilo (contenido de butadieno fijado en 1,2, referido al polímero total) de 5 a 70% en peso, que puede fabricarse, por ejemplo, empleando alquilos de litio en un disolvente orgánico. Los copolímeros S-SBR pueden estar también acoplados y/o modificados en los grupos terminales y/o modificados a lo largo de la cadena de carbonos (en inglés backbone modified). La modificación puede consistir en los grupos y funcionalizaciones anteriormente descritos. Sin embargo, pueden utilizarse también un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (E-SBR) y mezclas de E-SBR y S-SBR. El contenido de estireno del E-SBR es de aproximadamente 15 a 50% en peso y se pueden emplear los tipos conocidos por el estado de la técnica que se han obtenido por copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en solución acuosa.

50 Preferiblemente, en la mezcla de caucho según la invención se utilizan 0 a 100 phr, de manera especialmente preferida 10 a 100 phr y de manera muy especialmente preferida 50 a 100 phr de caucho de estireno-butadieno.

El polibutadieno (= caucho de butadieno, BR) puede consistir en todos los tipos conocidos para el experto. Caen bajo éstos, entre otros, los llamados tipos cis alto y cis bajo, denominándose tipo cis alto el polibutadieno con una proporción cis superior o igual a un 90% en peso y denominándose tipo cis bajo el polibutadieno con una proporción cis inferior a un 90% en peso. Un polibutadieno cis bajo es, por ejemplo, Li-BR (caucho de butadieno catalizado con

litio) con una proporción cis de 20 a 50% en peso. Un polibutadieno cis alto es, por ejemplo, Nd-BR (caucho de butadieno catalizado con neodimio). Con Nd-BR se obtienen propiedades especialmente buenas de la mezcla de caucho respecto de los conflictos de objetivos, especialmente de resistencia a la rodadura/agarre en húmedo. El polibutadieno utilizado puede estar modificado en los grupos terminales. La modificación puede consistir en los grupos y funcionalizaciones anteriormente descritos.

Preferiblemente, en la mezcla de caucho según la invención se utilizan 0 a 50 phr y de manera especialmente preferida 5 a 45 phr de polibutadieno.

Según un perfeccionamiento ventajoso, se utilizan en forma mezclada poliisopreno natural y/o sintético y/o polibutadieno y/o caucho de estireno-butadieno. En una forma de realización especialmente preferida la mezcla de caucho contiene 10 a 90 phr y de manera muy especialmente preferida 10 a 20 phr de un poliisopreno natural y/o sintético, 0 a 50 phr de un caucho de polibutadieno y 10 a 100 phr y de manera muy especialmente preferida 50 a 100 phr de un caucho de estireno-butadieno. Esta mezcla de caucho muestra propiedades de resistencia a la rodadura especialmente ventajosas, así como una combinación ventajosa de tiempo t_{10} incrementado y tiempo t_{90} reducido en bandas de rodadura de automóviles de turismo.

En otra forma de realización preferida la mezcla de caucho contiene 30 a 100 phr de un poliisopreno natural y/o sintético, 0 a 50 phr de un caucho de polibutadieno y 0 a 70 phr de un caucho de estireno-butadieno. Esta mezcla de caucho muestra propiedades físicas especialmente ventajosas en bandas de rodadura de automóviles de turismo.

Según la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un alquilpoliglicósido. Los alquilpoliglicósidos pertenecen a los tensioactivos de azúcar. Por tensioactivos de azúcar se entienden, como se describe en Römpp Online, Versión 3.27, sustancias tensioactivas límite que se fabrican a base de azúcares (hidratos de carbono). Un tensioactivo de azúcar está constituido por al menos un sillar de azúcar y/o un derivado de un azúcar, que es hidrófilo, y al menos una parte hidrófoba. La parte hidrófoba del tensioactivo de azúcar es preferiblemente una cadena alquílica saturada. Opcionalmente, esta cadena alquílica puede contener heteroátomos, como, por ejemplo, átomos de oxígeno (O) o átomos de nitrógeno (N), y/o puede estar insaturada, con lo que es formalmente un alquileo, y/o puede llevar completamente o al menos en parte sustituyentes tales como funcionalidades hidroxilo y/o amino en lugar de uno o varios átomos de hidrógeno. A efectos de simplificación, en lo que sigue se emplea el término sillar de azúcar que, en el marco de la presente invención, incluye también sillares hidrófilos que son derivados de un azúcar.

Por derivados se entienden en el marco de la presente solicitud, como se describe en Römpp Online, Versión 3.27, los "derivados de un compuesto químico que se pueden representar a partir de éste, por ejemplo mediante una variación estructural de un grupo funcional, la mayoría de las veces en solamente un único paso de reacción (derivatización)".

Se prefiere que el al menos un alquilpoliglicósido contenga como sillar de azúcar al menos un monosacárido seleccionado del grupo constituido por pentosa y/o pentulosa y/o hexosa y/o hexulosa y/o derivados de una pentosa y/o una pentulosa y/o una hexosa y/o una hexulosa.

Se prefiere especialmente que el al menos un alquilpoliglicósido contenga como sillar de azúcar al menos una hexosa. Se prefiere especialmente que la hexosa consista en glucosa. En este caso, el alquilpoliglicósido es un alquilpoliglucósido. La estructura de los alquilpoliglicósidos con otros sillares de monosacárido como glucosa es análoga a la estructura de los alquilpoliglucósidos. Sin embargo, se puede tratar también de un alquilpoliglicósido en el que dos o más monosacáridos diferentes están vinculados uno con otro. El grado de polimerización de alquilpoliglicósidos según GPC (cromatografía de permeación en gel) se refiere al sillar de azúcar (el sillar de monosacárido). Este grado de polimerización es de 1 a 10, en especial preferiblemente 1 a 5 y de manera muy especialmente preferida 1 a 2. Si el grado de polimerización adopta el valor 1, se trata entonces de alquilglicósidos. El grado de polimerización se aplica también para alquilpoliglicósidos en los que dos o más monosacáridos diferentes y/o derivados diferentes de monosacáridos (azúcares) están vinculados uno con otro. La determinación del grado de polimerización se puede efectuar, además, con todos los métodos adecuados para ello conocidos por el experto.

La parte hidrófoba de los alquilpoliglicósidos es una cadena alquílica, es decir, una cadena hidrocarbonada saturada. Los alquilpoliglicósidos se pueden obtener como mezclas de moléculas con cadenas alquílicas de diferente longitud. La cadena alquílica del alquilpoliglicósido utilizado según la invención está constituida en promedio por 4 a 20 átomos de carbono. Se prefiere especialmente que la cadena de carbonos del alcohol graso del alquilpoliglicósido esté constituida hasta 97 a 100% en peso por 8 y/o 10 y/o 12 y/o 14 átomos de carbono. Preferiblemente, el alquilpoliglicósido contiene 20 a 50% en peso y de manera especialmente preferida 33 a 40% en peso de cadenas de carbono con 8 átomos de carbono (cadenas C_8), y 10 a 40% en peso y de manera especialmente preferida 21 a 28% en peso de cadenas C_{10} , y 10 a 45% en peso y de manera especialmente preferida 27 a 32% en peso de cadenas C_{12} , y 1 a 20% en peso y de manera especialmente preferida 9 a 12% en peso de cadenas C_{14} . Este alquilpoliglicósido se puede obtener, por ejemplo, bajo el nombre comercial Plantacare[®] 2000 UP de la firma Cognis

GmbH, Care Chemicals.

Según la invención, la mezcla de caucho contiene 0,1 a 20 phr de al menos un alquilpoliglicósido, preferiblemente 1,5 a 15 phr y de manera especialmente preferida 1,5 a 11 phr de al menos un alquilpoliglicósido.

5 Según la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un ácido silícico. El ácido silícico puede consistir en los ácidos silícicos conocidos para el experto que son adecuados como material de carga para mezclas de caucho de neumáticos. No obstante, se prefiere especialmente que se emplee un ácido silícico precipitado finamente distribuido que presente una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferiblemente de 35 a 260 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 a 260 m²/g y de manera muy especialmente preferida de 130 a 235 m²/g, y una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 350 m²/g, preferiblemente de 30 a 250 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 a 250 m²/g y de manera muy especialmente preferida de 125 a 230 m²/g. Tales ácidos silícicos conducen, por ejemplo en mezcla de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, a unas propiedades físicas especialmente buenas de los vulcanizados. Además, se pueden obtener ventajas en el procesamiento de la mezcla por medio de una reducción del tiempo de mezclado junto con propiedades constantes del producto que conducen a una productividad mejorada. Como ácidos silícicos se pueden utilizar así, por ejemplo, tanto los del tipo Ultrasil[®] VN3 (nombre comercial) de la firma Evonik como ácidos silícicos altamente dispersables, llamados ácidos silícicos HD (por ejemplo Zeosil[®] 1165 MP de la firma Rhodia).

La cantidad del ácido silícico utilizado es de 5 a 180 phr, preferiblemente 20 a 180 phr, de manera especialmente preferida 20 a 140 phr y de manera muy especialmente preferida 40 a 100 phr. Particularmente con una cantidad de 40 a 100 phr se logran propiedades muy buenas del vulcanizado de la mezcla de caucho, especialmente propiedades de abrasión muy buenas de ésta.

La mezcla de caucho puede contener, además, otros materiales de carga polares, como, por ejemplo, aluminosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, óxido de titanio o geles de caucho.

25 Para mejorar la procesabilidad y para fijar el ácido silícico y otros materiales de carga polares eventualmente existentes al caucho diénico se pueden utilizar agentes de acoplamiento de silano en mezclas de caucho. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico o con otros grupos polares durante el mezclado del caucho o de la mezcla de caucho (in situ) o ya antes de la adición del material de carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). Como agentes de acoplamiento de silano pueden emplearse aquí todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto para uso en mezclas de caucho. Tales agentes de acoplamiento conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales que poseen en el átomo de silicio al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo de partida y que presentan como otra funcionalidad un grupo que eventualmente después de su desdoblamiento puede iniciar una reacción química con los enlaces dobles del polímero. El grupo últimamente citado puede consistir, por ejemplo, en los grupos químicos siguientes: -SCN, -SH, -NH₂ o -S_x- (con x = 2 a 8).

35 Así, como agentes de acoplamiento de silano pueden emplearse, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxidosilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuro con 2 a 8 átomos de azufre, tal como, por ejemplo, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD) o bien mezclas de los sulfuros de 1 a 8 átomos de carbono con contenidos diferentes de los distintos sulfuros. El TESPT puede añadirse también, por ejemplo, como una mezcla con negro de carbono industrial (nombre comercial X50S[®] de la firma Evonik).

Se utiliza preferiblemente una mezcla de silano que contiene hasta 40 a 100% en peso de disulfuros, en especial preferiblemente 55 a 85% en peso de disulfuros y de manera muy especialmente preferida 60 a 80% en peso de disulfuros. Esta mezcla se puede obtener, por ejemplo, bajo el nombre comercial Si 261[®] de la firma Evonik y se ha descrito, por ejemplo, en el documento DE 102006004062 A1.

45 Como agente de acoplamiento de silano se pueden utilizar también mercaptosilanos bloqueados, como los que son conocidos, por ejemplo, por el documento WO 99/09036. Se pueden utilizar también silanos como los que se han descrito en los documentos WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y WO 2008/083244 A1. Se pueden emplear, por ejemplo, silanos que se comercializan bajo el nombre NXT en diferentes variantes por la firma Momentive, USA, o los que se comercializan bajo el nombre VP Si 363[®] por la firma Evonik Industries.

50 Los agentes de acoplamiento de silano se emplean en cantidades de 0,2 a 30 phf y preferiblemente 1 a 15 phf, ya que entonces se puede efectuar una fijación óptima del material de carga al caucho o cauchos. La unidad phf (partes por cien partes de carga en peso) se refiere aquí siempre a 100 partes en peso de material de carga.

La mezcla de caucho puede contener, además, negro de carbono en calidad de material de carga. Los negros de carbono utilizables presentan preferiblemente las características siguientes: Índice DBP (según ASTM D 2414) 70 a 200 mL/100 g, superficie STSA (según ASTM D 6556) 70 a 170 m²/g e índice de adsorción de yodo (según ASTM D 1510) 10 a 250 g/kg. En la mezcla de caucho según la invención se pueden lograr propiedades ventajosas respecto

del comportamiento de resistencia a la rodadura con, por ejemplo, el negro de carbono N 121 (DBP = 132 mL/100 g; STSA = 114 m²/g; índice de adsorción de yodo = 121 g/kg).

Asimismo, la mezcla de caucho según la invención puede contener aditivos usuales en las partes en peso usuales. Entre estos aditivos se cuentan a) agentes protectores contra envejecimiento, como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), b) activadores, tales como, por ejemplo, óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico), c) ceras, d) resinas y e) agentes auxiliares de masticación, tal como, por ejemplo, 2,2'-dibenzamidodifenildisulfuro (DBD).

La mezcla de caucho puede contener, además, plastificantes. Pertenecen a éstos todos los plastificantes conocidos para el experto, tales como plastificantes aromáticos, nafténicos o parafínicos de aceite mineral, tal como, por ejemplo, MES (mild extraction solvate = solvato de extracción suave) o TDAE (treated distillate aromatic extract = extracto aromático de destilado tratado) o aceites líquidos de caucho (RTL) o aceites líquidos de biomasa (BTL) o facticios o resinas plastificantes o polímeros líquidos (como BR líquido), cuyo peso molecular medio (determinación por GPC = gel permeation chromatography = cromatografía de permeación en gel, basándose en BS ISO 11344:2004) está comprendido entre 500 y 25000 g/mol. Si se utilizan polímeros líquidos como plastificantes en la mezcla de caucho según la invención, éstos no intervienen entonces como caucho en el cálculo de la composición de la matriz de polímero.

Preferiblemente, el plastificante consiste en TDAE. Es imaginable también dentro del ámbito de la invención que se utilice una mezcla de los plastificantes citados. La cantidad de estos plastificantes es de 0 a 70 phr y preferiblemente 0 a 60 phr. En una forma de realización preferida de la invención se utilizan al menos 0,1 phr y preferiblemente 1 a 50 phr de plastificante. Se ponen de manifiesto resultados muy buenos respecto del conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura/agarre en húmedo y de las demás propiedades de la mezcla cuando la mezcla de caucho contiene 30 a 40 phr de plastificante. En otra forma de realización preferida de la invención la mezcla de caucho está exenta de plastificantes, es decir que contiene 0 phr de plastificante en esta forma de realización preferida. Según enseña la experiencia, esta mezcla de caucho que contiene 0 phr de plastificante muestra buenas propiedades respecto del comportamiento de abrasión, especialmente en bandas de rodadura para neumáticos de camiones.

La vulcanización se realiza en presencia de azufre o dispensadores de azufre con ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo algunos aceleradores de vulcanización actuar al mismo tiempo como dispensadores de azufre. El azufre o los dispensadores de azufre y uno o varios aceleradores se añaden en el último paso de mezclado en las cantidades citadas de la mezcla de caucho. En este caso, se ha elegido el acelerador en el grupo constituido por aceleradores de tiazol y/o aceleradores de 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 xantogenato y/o aceleradores de guanidina. Se prefiere el uso de un acelerador de sulfenamida elegido en el 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). Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, se utilizan varios aceleradores. Preferiblemente, se utiliza un acelerador de sulfenamida, en particular preferiblemente CBS, en combinación con el acelerador de guanidina DPG (difetilguanidina).

Se pueden utilizar también sistemas adicionales formadores de redes como los que se pueden obtener, por ejemplo, bajo el nombre comercial Vulkuren[®], Duralink[®] o Perkalink[®], o sistemas formadores de redes como los que se han descrito en el documento WO 2010/049261 A2.

Además, en la mezcla de caucho pueden estar presentes retardadores de vulcanización y otras sustancias que influyan en la vulcanización.

La invención se basa también en el problema de proporcionar un neumático de vehículo que contenga en al menos un componente la mezcla de caucho según la invención. Preferiblemente, el componente consiste en una banda de rodadura. Sin embargo, la mezcla de caucho puede utilizarse también en el costado lateral y/o en los componentes interiores de un neumático de vehículo, los llamados componentes de cuerpo.

La preparación de la mezcla de caucho según la invención se efectúa de manera convencional, preparándose primeramente en general en una o varias etapas de mezclado una mezcla básica que contiene todos los constituyentes, con excepción del sistema de vulcanización (azufre, dispensador de azufre y eventualmente otras sustancias que influyen en la vulcanización), y produciéndose a continuación la mezcla acabada por adición del sistema de vulcanización. Seguidamente, se procesa adicionalmente la mezcla, por ejemplo mediante un proceso de extrusión, y se la pone en la forma correspondiente. Preferiblemente, se pone la mezcla en la forma de una banda de rodadura. Como es sabido, una pieza bruta de mezcla de banda de rodadura así producida es colocada, durante la fabricación de la pieza bruta de neumático, especialmente la pieza bruta de neumático de vehículo. Sin embargo, la banda de rodadura puede enrollarse también en forma de una estrecha banda de mezcla de caucho sobre una pieza bruta de neumático que contiene ya todas las partes del neumático, con excepción de la banda de rodadura.

La mezcla de caucho es adecuada también para la fabricación de artículos técnicos de caucho tales como, por ejemplo, cintas transportadoras, correas, cinturones, tubos flexibles, mantillas de impresión, muelles neumáticos o elementos de amortiguación.

5 Se explicará ahora con más detalle la invención ayudándose de ejemplos comparativos y ejemplos de realización que están agrupados en las tablas 1 y 2.

Las mezclas comparativas se han identificado con V y las mezclas según la invención con E.

10 La preparación de la mezcla se efectuó en condiciones usuales en tres etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. Mediante un vulcámetro sin rotor (MDR = Moving Disc Rheometer = reómetro de disco móvil) se determinaron según DIN 53 529 los tiempos de reacción hasta conseguir los grados de reticulación relativos de 10 y 90% (t_{10} , t_{90}). A partir de todas las mezclas se fabricaron probetas por vulcanización óptima bajo presión a 160°C y se determinaron con estas probetas las propiedades del material típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados en lo que sigue.

- 15 • Tiempos de reacción para una reacción del 10% (tiempo de vulcanización inicial t_{10}) y una reacción del 90% (tiempo de vulcanización final t_{90}) por medio de un vulcámetro sin rotor (MDR = Moving Disc Rheometer) según DIN 53 529
- Dureza Shore A a temperatura ambiente según DIN ISO 7619-1
- Elasticidades de rebotamiento a temperatura ambiente (RT) y a 70°C según DIN 53 512
- Resistencia a la tracción, alargamiento a la rotura y valor de tensión a 300% de alargamiento estático (módulo 300%) a temperatura ambiente según DIN 53 504
- 20 • Viscosidad Mooney según ASTM D1646
- Capacidad de tracción por impacto a temperatura ambiente según DIN EN ISO 8256

Tabla 1

Constituyentes	Unidad	V1	E1	E2	E3
NR TSR	phr	10	10	10	10
Nd-BR ^{a)}	phr	18	18	18	18
S-SBR ^{b)}	phr	72	72	72	72
Ácido silícico ^{c)}	phr	95	95	95	95
Plastificante TDAE	phr	35	35	35	35
Silano ^{d)}	phf	7,2	7,2	7,2	7,2
Alquilpoliglicósido ^{e)}	phr	0	2	5	10
Agente de protección contra envejecimiento	phr	4	4	4	4
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
Oxido de cinc	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
Acelerador ¹⁾	phr	4	4	4	4
Azúfre	phr	2	2	2	2
Propiedades					
Viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C	Unidades Mooney	58	54	46	39
Tiempo de vulcanización inicial t_{10}	min	1,8	3,5	5,3	6,0
Tiempo de vulcanización final t_{90}	min	18,4	16,3	15,2	15,5
Dureza Shore A a RT	Shore A	68	69	68	66
Elasticidad de rebotamiento a RT	%	25	25	26	28
Elasticidad de rebotamiento a 70°C	%	46	48	49	51
Diferencia (elasticidad de rebotamiento 70°C - RT)	%	21	23	23	23
Resistencia a la tracción a RT	MPa	14	15	15	14
Alargamiento a la rotura a RT	%	452	443	455	438
Módulo 300%	MPa	9,2	9,8	9,4	9,6

^{a)} BR: BR cis alto, Buna[®] CB 25, firma Lanxess

^{b)} SSBR: NS 116, firma Nippon Zeon

^{c)} Ácido silícico: Ultrasil[®] VN 3, firma Evonik

^{d)} Silano: Si 261[®], firma Evonik

^{e)} Alquilpoliglicósidos: Plantacare[®] 2000 UP, Alquilpoliglicósido, firma Cognis GmbH, Care Chemicals

^{f)} Acelerador: CBS, DPG

Se puede apreciar en la tabla 1 que las mezclas de caucho E1 a E3 según la invención presentan, en comparación con la referencia V1, valores mayores para las elasticidades de rebotamiento a 70°C, lo que representa un indicador de la mejora de la resistencia a la rodadura de estas mezclas de caucho según la invención. Además, las mezclas de caucho E1 a E3 muestran una diferencia mayor de las elasticidades de rebotamiento a 70°C y a temperatura ambiente, lo que representa un indicador de un nivel mejorado del conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo. Sorprendentemente, los tiempos de vulcanización inicial t_{10} de E1 a E3 han aumentado, mientras que los tiempos de vulcanización final t_{90} se han reducido. En unión de las viscosidades Mooney reducidas, las mezclas de caucho según la invención presentan una procesabilidad óptima junto con unas propiedades físicas muy buenas.

Tabla 2

Constituyentes	Unidad	V2	E4
NR TSR	phr	80	80
Nd-BR ^{a)}	phr	20	20
Negro de carbono N 121	phr	30	30
Ácido silícico ^{b)}	phr	30	30
Plastificante	phr	0	0
Silano ^{c)}	phf	4	4
Alquilpoliglicósido ^{d)}	phr	0	5
Agente de protección contra envejecimiento	phr	4,5	4,5
Ácido esteárico	phr	2	2
Óxido de cinc	phr	3	3
Acelerador DPG ^{e)}	phr	1,6	1,6
Azufre	phr	1,65	1,65
Propiedades			
Viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C	Unidades Mooney	93	88
Tiempo de vulcanización inicial t_{10}	min	1,6	1,4
Tiempo de vulcanización final t_{90}	min	4,2	3,8
Dureza Shore A a RT	Shore A	65	66
Elasticidad de rebotamiento a RT	%	46,9	46,4
Elasticidad de rebotamiento a 70°C	%	58,5	59,5
Diferencia (elasticidad de rebotamiento 70°C - RT)	%	11,6	13,1
Capacidad de tracción por impacto	MJ/m ³	7,3	7,3
Resistencia a la tracción a RT	MPa	23,7	22,7
Alargamiento a la rotura a RT	%	524	519
Módulo 300%	MPa	12,9	12,5

^{a)} BR: Europrene[®] NEOCIS BR 40, firma Polimeri

^{b)} Ácido silícico: Zeosil[®] 1165 MP, firma Rhodia

^{c)} Silano: SG[®] SI 996, firma Nanjing Shuguang Silane Co., Ltd.

^{d)} Alquilpoliglicósidos: Plantacare[®] 2000 UP, Alquilpoliglucósido, firma Cognis GmbH, Care Chemicals

^{e)} Acelerador: CBS, DPG

Se puede apreciar en la tabla 2 que la mezcla de caucho E4 según la invención presenta, en comparación con la referencia V2, un valor mayor para la elasticidad de rebotamiento a 70°C, lo que representa un indicador de una mejora de la resistencia a la rodadura de esta mezcla de caucho según la invención. Además, la mezcla de caucho E4 muestra una diferencia mayor de las elasticidades de rebotamiento a 70°C y a temperatura ambiente, lo que representa un indicador de un nivel mejorado del conflicto de objetivos de la resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo. Sorprendentemente, la dureza Shore A de E4 ha aumentado con respecto a V2. El tiempo de vulcanización final t_{90} de E4 se ha reducido con respecto a V2. En unión de la viscosidad Mooney, la mezcla de caucho según la invención presenta una procesabilidad óptima junto con unas propiedades físicas muy buenas.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de caucho que contiene
 - al menos un caucho diénico y
 - 0,1 a 20 phr de al menos un alquilpoliglicósido y
- 5 - 5 a 180 phr de al menos un ácido silícico.
2. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, **caracterizada** por que el caucho diénico se ha elegido del grupo constituido por poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o polibutadieno y/o caucho de estireno-butadieno.
3. Mezcla de caucho según la reivindicación 2, **caracterizada** por que el alquilpoliglicósido contiene como sillar de azúcar al menos un monosacárido seleccionado del grupo constituido por pentosa y/o pentulosa y/o hexosa y/o hexulosa y/o derivados de una pentosa y/o una pentulosa y/o una hexosa y/o una hexulosa.
- 10
4. Mezcla de caucho según la reivindicación 3, **caracterizada** por que el alquilpoliglicósido contiene como sillar de azúcar al menos una hexosa.
5. Mezcla de caucho según la reivindicación 4, **caracterizada** por que la hexosa consiste en glucosa.
6. Mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada** por que el ácido silícico presenta una superficie BET de 100 a 260 m²/g y una superficie CTAB de 100 a 250 m²/g.
- 15
7. Neumático de vehículo, **caracterizado** por que contiene en al menos un componente al menos una mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6.
8. Neumático de vehículo según la reivindicación 7, **caracterizado** por que el componente consiste en una banda de rodadura.