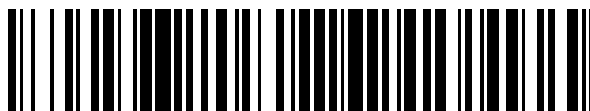


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 574 483**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **16.08.2013** **E 13180620 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.03.2016** **EP 2725059**

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

30 Prioridad:

24.10.2012 DE 102012110124

12.02.2013 DE 102013101343

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
20.06.2016

73 Titular/es:

CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)

Vahrenwalder Strasse 9
30165 Hannover, DE

72 Inventor/es:

SCHWEKENDIEK, KIRSTEN;
MÜLLER, LENA y
RECKER, CARLA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 574 483 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 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, es decir, 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, es decir, 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 metracrilatos 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 la desventaja de que influyen
30 negativamente sobre la cinética de calentamiento de las mezclas de caucho.

Se conoce por el documento EP 1887038 A1 el uso de aminas de polioxialquileo en combinación con aceite de haba de soja epoxidado y un contenido reducido de silano para lograr una dispersión mejorada de ácido silícico en una mezcla de caucho. El documento US 2010048775 A1 revela una mezcla de caucho con un contenido reducido de DPG (difetilguanidina) en combinación con el uso de una amina terciaria para mejorar la dispersión de ácido silícico. La influencia sobre el comportamiento de abrasión no se desprende de estos dos documentos.
35

La presente invención se basa ahora en el problema de proporcionar una mezcla de caucho, especialmente para bandas de rodadura de neumáticos de vehículo, que haga posible una mejora del nivel de prestaciones respecto del comportamiento de abrasión y del conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo, junto con otras propiedades constantes del neumático. Al mismo tiempo, la mezcla de caucho debe presentar una buena procesabilidad y mostrar un reducido tiempo de vulcanización final t_{90} que haga posible una producción económicamente razonable y barata de neumáticos de vehículo fabricados con ella.
40

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 una polieteramina y

45 - 5 a 250 phr de al menos un ácido silícico,

habiéndose fabricado la polieteramina a partir de óxido de propileno y/o habiéndola derivado de óxido de propileno.

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
50 presentes en la mezcla.

Sorprendentemente, mediante la combinación de al menos una polieteramina de óxido de propileno en la cantidad reivindicada y ácido sulfúrico en la mezcla de caucho según la invención se ha logrado que la mezcla de caucho

- esté a un nivel mejorado de prestaciones respecto del comportamiento de abrasión y del conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo, estando las demás propiedades físicas a un buen nivel. En general, una reducida formación de agregados del ácido silícico, es decir, una dispersión mejorada del ácido silícico, conduce a la mejora de las propiedades físicas de una mezcla de caucho. Al mismo tiempo, la mezcla de caucho
- 5 presenta una viscosidad Mooney reducida, lo que trae consigo una energía de mezclado reducida y, por tanto, una procesabilidad mejorada. 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.
- 10 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.
- 15 20 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.
- El poliisopreno natural y/o el poliisopreno sintético se utilizan en cantidades de 0 a 100 phr, preferiblemente 0,1 a 90 phr y en particular preferiblemente al menos 5 phr.
- 25 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.
- 30 35 Preferiblemente, la mezcla de caucho contiene SSBR en cantidades de 0 a 90 phr, preferiblemente 10 a 90 phr, de manera especialmente preferida 50 a 100 phr y de manera muy especialmente preferida 70 a 90 phr.
- 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 las propiedades de abrasión. El polibutadieno utilizado puede estar modificado en los grupos terminales. La modificación puede consistir en los grupos y funcionalizaciones anteriormente descritos.
- 40 45 La mezcla de caucho contiene preferiblemente polibutadieno en cantidades de 0 a 100 phr, preferiblemente 0 a 70 phr, de manera especialmente preferida 0 a 50 phr, pero al menos 0,1 phr y de manera muy especialmente preferida 5 a 50 phr y de nuevo de manera muy especialmente preferida a 5 a 25 phr.
- 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 100 phr de un poliisopreno natural y/o sintético, 0 a 50 phr de un caucho de polibutadieno y 0 a
- 50 55 90 phr de un caucho de estireno-butadieno. Esta mezcla de caucho muestra un nivel de prestaciones bien equilibradas en lo que respecta a las propiedades físicas, tales como especialmente las propiedades de resistencia a la rotura, a la abrasión y a la rodadura. Según la invención, la mezcla de caucho contiene al menos una polieteramina a base de óxido de propileno. En este caso, la polieteramina se fabrica a partir de óxido de propileno y a continuación se sustituyen los grupos hidroxilo terminales en una reacción de aminación por grupos amino. La polieteramina se deriva así de óxido de propileno. Por tanto, la polieteramina es una diamina de un polialquilenglicol. Tales polieteraminas se pueden obtener también, entre otras formas, bajo la denominación Jeffamine® como producto de la firma Huntsman.

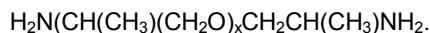
Según la invención, la polieteteramina se fabrica a partir de óxido de propileno y/o se deriva de óxido de propileno. La fórmula suma general se expresa preferiblemente como:



- 5 con R_1 = átomo de hidrógeno y R_2 = átomo de hidrógeno o un resto hidrocarbonado ramificado y/o no ramificado con 1 a 10, preferiblemente 2 a 5 átomos de carbono, y x superior o igual a 1 e inferior o igual a 7. En el marco de la presente invención es imaginable que se presente una mezcla de polieteteraminas con diferentes grupos terminales R_2 .

10 Sin embargo, puede consistir también en una polieteteramina que se fabrica a partir de óxido de etileno y óxido de propileno. En este caso, las unidades $(CH_2CH_2O)_y$ y $(CH(CH_3)(CH_2O)_z)$, con $z = 0$ a 7 e $y = 0$ a 7, están estadísticamente distribuidas y/o presentes en secuencias ordenadas dentro de la molécula, siendo imaginables todas las ordenaciones posibles para las secuencias. Se logran así propiedades especialmente buenas de resistencia a la rodadura, de agarre en húmedo y de abrasión.

15 Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, la polieteteramina es un polipropilenglicol con grupos amino en ambos extremos de la molécula, es decir, R_2 = átomo de hidrógeno, con lo que se trata de una diamina con grupos amino primarios. La fórmula suma para ésta se expresa como:



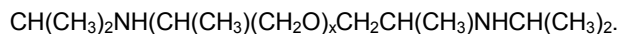
20 En este caso, x es superior o igual a 1 e inferior o igual a 7. Esta polieteteramina se puede obtener, por ejemplo, bajo el nombre comercial Jeffamine® D-230 de la firma Huntsman. Sin embargo, se puede tratar también de una polieteteramina que se fabrica a partir de óxido de etileno y óxido de propileno. En este caso, las unidades $(CH_2CH_2O)_y$ y $(CH(CH_3)(CH_2O)_x)$, con $x = 0$ a 7 e $y = 0$ a 7, están estadísticamente distribuidas y/o presentes en secuencias ordenadas dentro de la molécula, siendo imaginables todas las ordenaciones posibles para las secuencias.

25 Según otro perfeccionamiento ventajoso de la invención, la polieteteramina consiste en una polieteteramina secundaria que se ha fabricado al menos a partir de óxido de propileno y se ha convertido en una diamina por aminación y en la que un átomo de hidrógeno de cada uno de los dos grupos amino terminales se ha sustituido, por reacción con una cetona, por un resto hidrocarbonado ramificado y/o se ha sustituido, por reacción con un aldehído, por un resto hidrocarbonado no ramificado. Por tanto, se presenta entonces el grupo terminal NHR_2 , en el que R_2 en este caso es un resto hidrocarbonado con 1 a 10 átomos de carbono. Esta modificación de grupos terminales se describe, entre otros documentos, en la hoja de características de producto "The JEFFAMINE® Polyetheramines" de la firma Huntsman, Copyright © 2007 Huntsman Corporation. El resto hidrocarbonado ramificado y/o no ramificado R_2 puede estar aquí saturado o insaturado. Resulta de esto el número de átomos de carbono de este resto hidrocarbonado. Preferiblemente, el resto hidrocarbonado ramificado y/o no ramificado consiste en un resto hidrocarbonado saturado. Preferiblemente, R_2 consiste en restos hidrocarbonados con 2 a 5 átomos de carbono que conducen a los grupos terminales, es decir, por ejemplo los grupos $NHCH(CH_3)_2$. En una forma de realización preferida se trata de la agrupación $-CH(CH_3)_2$, que se denomina también grupo isopropilo. En otra forma de realización preferida se trata de las agrupaciones $-CH(CH_3)CH_2CH_3$ (= sec-butilo) y/o $CH_2-CH(CH_3)_2$ (= isobutilo) y/o $-CH_2-CH_2-CH_2-CH_3$ (= butilo).

35 En una tercera forma de realización preferida se trata de las agrupaciones $-CH(CH_3)CH_2CH_2CH_3$ (= 1-metilbutilo) y/o $-CH(CH_2CH_3)_2$ (= 1-etilpropilo) y/o $CH_2-CH(CH_3)-(C_2H_5)$ (= 2-metilbutilo) y/o $-CH(CH_3)-CH(CH_3)_2$ (= 1,2-dimetilpropilo) y/o $-CH_2-C(CH_3)_3$ (= 2,2-dimetilpropilo) y/o $-CH_2-CH_2-CH(CH_3)_2$ (= isopentilo) y/o $-(CH_2)_4-CH_3$ (= pentilo).

40 En otras formas de realización preferidas de la invención se trata de un grupo alquilo que se ha elegido del grupo constituido por un grupo etilo y/o propilo y/o isopropilo y/o butilo y/o isobutilo y/o sec-butilo y/o un grupo pentilo y/o isopentilo y/o 1-metilbutilo y/o etilpropilo y/o 2-metilbutilo y/o 1,2-dimetilpropilo y/o 2,2-dimetilpropilo, pudiendo presentarse también polieteteraminas mezcladas con grupos diferentes, es decir, 2 o más de estos grupos.

45 Según la invención, la polieteteramina se ha fabricado a partir de óxido de propileno. Por tanto, una polieteteramina preferida modificada en los grupos terminales, por ejemplo R_2 = isopropilo, tiene la fórmula suma siguiente:



50 En este caso, x es superior o igual a 1 e inferior o igual a 7. Esta polieteteramina se puede obtener, por ejemplo, bajo el nombre comercial Jeffamine® SD-231 de la firma Huntsman. Sin embargo, se puede tratar también de una polieteteramina que se ha fabricado a partir de óxido de etileno y óxido de propileno. En este caso, las unidades $(CH_2CH_2O)_y$ y $(CH(CH_3)(CH_2O)_x)$, con $x = 0$ a 7 e $y = 0$ a 7, están distribuidas estadísticamente y/o presentes en secuencias ordenadas dentro de la molécula, siendo imaginables todas las ordenaciones posibles para las secuencias.

En el marco de la presente invención es imaginable también que la polieteteramina se haya fabricado a partir de óxido

de etileno y óxido de propileno y presente como grupos terminales grupos NH_2 y/o, como se ha descrito anteriormente, grupos NHR_2 .

La polieteramina presente preferiblemente un peso molecular M_w entre 100 y 800 g/mol, de manera especialmente preferida entre 130 y 650 g/mol y de manera muy especialmente preferida entre 190 y 400 g/mol.

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

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
10 que presente una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m^2/g , preferiblemente de 35 a 260 m^2/g , de manera especialmente preferida de 100 a 260 m^2/g y de manera muy especialmente preferida de 130 a 235 m^2/g , y una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 350 m^2/g , preferiblemente de 30 a 250 m^2/g , de manera especialmente preferida de 100 a 250 m^2/g y de manera muy especialmente preferida de 125 a 230 m^2/g . Tales ácidos silícicos conducen, por ejemplo en mezcla de caucho para
15 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
20 Rhodia).

La cantidad del ácido silícico utilizado es de 5 a 250 phr, preferiblemente 20 a 180 phr, de manera especialmente preferida 20 a 140 phr y de manera muy especialmente preferida 40 a 110 phr. Particularmente con una cantidad de 40 a 110 phr se logran propiedades muy buenas del vulcanizado de la mezcla de caucho, especialmente propiedades de abrasión muy buenas de ésta.

- 25 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.

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
30 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
35 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: $-\text{SCN}$, $-\text{SH}$, $-\text{NH}_2$ o $-\text{S}_x-$ (con $x = 2$ a 8).

Así, como agentes de acoplamiento de silano pueden emplearse, por ejemplo, 3-mercaptopropiltriethoxisilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuro con 2 a 8 átomos de azufre, tal como, por
40 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
45 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. Como agente de acoplamiento de silano se pueden utilizar también mercaptosilanos bloqueados, como los que son conocidos, por ejemplo, por el documento WO
50 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.

Los agentes de acoplamiento de silano se emplean en cantidades de 0,2 a 30 phf, preferiblemente 1 a 15 phf, ya
55 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 ácido silícico.

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) 90 a 200 mL/100 g, índice CTAB (según ASTM D 3765) 80 a 170 m²/g e índice de adsorción de yodo (según ASTM D 1510) 10 a 250 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-dihidroxiquinolina (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, preferiblemente 0 a 60 phr, pero al menos 0,1 phr. Se ponen de manifiesto resultados muy buenos respecto del comportamiento de abrasión y de las demás propiedades de la mezcla cuando la mezcla de caucho contiene 20 a 40 phr de plastificante.

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 tiofosfato 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). La cantidad de DPG es aquí de 0 a 5 phr, preferiblemente 0,1 a 3 phr de manera especialmente preferida 0,5 a 2,5 phr y de manera muy especialmente preferida 1 a 2,5 phr.

Según una forma de realización ventajosa de la invención, la mezcla de caucho está exenta de DPG, es decir que contiene 0 a 0,2 phr de DPG, preferiblemente 0 phr de DPG. Las mezclas de caucho conocidas en el estado de la técnica contienen usualmente DPG. Dado que ésta es un producto químico que posee un potencial de amenaza para la salud y el medio ambiente, se ha pretendido utilizar DPG en las cantidades más pequeñas posibles. Sin embargo, es sabido que una renuncia a DPG o agentes comparables en mezcla de caucho reticulables con azufre conduce normalmente a un empeoramiento de las propiedades físicas y de la procesabilidad.

En la mezcla de caucho según la invención es posible prescindir enteramente del constituyente potencialmente peligroso DPG y lograr, además, una mejora de las propiedades físicas, especialmente en lo que respecta al nivel de prestaciones de las propiedades de comportamiento de abrasión y resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo. El tiempo de vulcanización final t_{90} se mantiene en un nivel igual y/o incluso ligeramente mejorado.

En la mezcla de caucho se pueden utilizar también otros sistemas 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.

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, preferiblemente de un neumático de automóvil de turismo. 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.

5 Otro problema de la presente invención consiste en mejorar las propiedades físicas de artículos técnicos de caucho. El problema se resuelve por el hecho de que las mezclas de caucho anteriormente descritas se emplean en artículos técnicos de caucho. La mezcla de caucho es adecuada, por ejemplo, para uso en artículos técnicos de caucho, tales como, por ejemplo, cintas transportadoras, correas, cinturones, tubos flexibles, mantillas de impresión, muelles neumáticos o elementos de amortiguación.

10 Otro problema de la invención consiste en mejorar las propiedades de abrasión, la procesabilidad y las propiedades de resistencia a la rodadura/agarre en húmedo de neumáticos de vehículo. Este problema se resuelve mediante el uso de las mezclas de caucho anteriormente descritas en neumáticos de vehículo.

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
15 constituyentes, con excepción del sistema de vulcanización (azufre, dispensador de azufre y 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
20 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.

Se explicará ahora con más detalle la invención ayudándose de ejemplos comparativos y ejemplos de realización que están agrupados en las tablas 1 a 3. La mezcla comparativa se ha identificado con V y las mezclas según la
25 invención con E.

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
30 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.

- Viscosidad Mooney según ASTM D1646
- 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
35 53 529
- Dureza Shore A a temperatura ambiente y a 70°C 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
- 40 • Abrasión a temperatura ambiente según DIN/ISO 4649

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
Polieteramina ^{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

Óxido de cinc	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
Acelerador DPG	phr	2	2	2	2
Acelerador CBS	phr	2	2	2	2
Azufre	phr	2	2	2	2
Propiedades					
Viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C	Unidades Mooney	63	55	48	40
Tiempo de vulcanización inicial t_{10}	min	3,0	2,4	1,1	0,7
Tiempo de vulcanización final t_{90}	min	17	11	11	10
Dureza Shore A a RT	Shore A	67	68	71	71
Elasticidad de rebotamiento a RT	%	26	27	26	24
Elasticidad de rebotamiento a 70°C	%	48	51	49	45
Diferencia (elasticidad de rebotamiento 70°C - RT)		22	24	23	21
Resistencia a la tracción a RT	MPa	15	16	14	17
Alargamiento a la rotura a RT	%	473	451	432	592
Módulo 300%	MPa	9	10	10	8
Abrasión	mm ³	143	152	135	115

^{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)} Polieteramina: Jeffamin[®] D-230, firma Huntsman

Puede apreciarse en la tabla 1 que las mezclas de caucho E2 y E3 según la invención presentan sorprendentemente un mejor comportamiento de abrasión que la mezcla comparativa V1. Al mismo tiempo, las mezclas de caucho E1, E2 y E3 según la invención presentan una viscosidad Mooney reducida y unos tiempos de vulcanización final t_{90} reducidos, lo que hace posible una procesabilidad mejorada de la mezcla de caucho o un calentamiento ecológicamente razonable de los productos derivados de la misma, especialmente de neumáticos de vehículo. Además, las mezclas de caucho E1 y E2 según la invención muestra una mejora respecto del conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo, lo que se pone de manifiesto con ayuda de la elevada diferencia de las elasticidades de rebotamiento.

Tabla 2

Constituyentes	Unidad	V1	E4	E5	E6
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
Polieteramina ^{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
Óxido de cinc	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
Acelerador DPG	phr	2	2	2	2
Acelerador CBS	phr	2	2	2	2
Azufre	phr	2	2	2	2
Propiedades					
Viscosidad Mooney ML (1+4) a 100°C	Unidades Mooney	63	54	47	37
Tiempo de vulcanización inicial t_{10}	min	3,0	3,0	2,3	1,4
Tiempo de vulcanización final t_{90}	min	17	12	11	11
Dureza Shore A a RT	Shore A	67	68	68	67
Elasticidad de rebotamiento a RT	%	26	26	27	29
Elasticidad de rebotamiento a 70°C	%	48	50	51	51
Diferencia (elasticidad de rebotamiento 70°C - RT)		22	24	24	22
Resistencia a la tracción a RT	MPa	15	15	15	14
Alargamiento a la rotura a RT	%	473	483	464	451

Módulo 300%	MPa	9	9	10	9
Abrasión	mm ³	143	139	135	138

^{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)} Polietaramina: Jeffamin[®] SD-231, firma Huntsman

Se puede apreciar en la tabla 2 que las mezclas de caucho E4, E5 y E6 según la invención presentan sorprendentemente un mejor comportamiento de abrasión que la mezcla comparativa V1. Al mismo tiempo, las mezclas de caucho según la invención presentan una viscosidad Mooney reducida y unos tiempos de vulcanización final t_{90} reducidos, lo que hace posible una procesabilidad mejorada de la mezcla de caucho o un calentamiento ecológicamente razonable de los productos derivados de la misma, especialmente de neumáticos de vehículo. Además, las mezclas de caucho E4 y E5 según la invención muestran una mejora respecto del conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo, lo que se pone de manifiesto con ayuda de la elevada diferencia de las elasticidades de rebotamiento.

Tabla 3

Constituyentes	Unidad	V2	V3	V4	E7	E8	E9	E10
NR TSR	phr	10	10	10	10	10	10	10
Nd-BR ^{a)}	phr	18	18	18	18	18	18	18
S-SBR ^{b)}	phr	72	72	72	72	72	72	72
Ácido silícico ^{c)}	phr	95	95	95	95	95	95	95
Plastificante TDAE	phr	30	30	30	30	30	30	30
Silano ^{d)}	phf	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
Polietaramina ^{e)}	phr	0	0	0	2,2	2,2	0	0
Poliéramina ^{f)}	phr	0	0	0	0	0	3,0	3,0
Agente de protección contra envejecimiento	phr	4	4	4	4	4	4	4
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Óxido de cinc	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Acelerador DPG	phr	2,0	1,0	0,0	1,0	0,0	1,0	0,0
Acelerador CBS	phr	2	2	2	2	2	2	2
Azufre	phr	2	2	2	2	2	2	2
Propiedades								
Tiempo de vulcanización inicial t_{10}	min	2,7	1,8	1,4	1,7	1,1	1,3	1,4
Tiempo de vulcanización final t_{90}	min	15	19	21	12	16	13	15
Dureza Shore A a RT	Shore A	68	64	61	69	69	67	68
Elasticidad de rebotamiento a RT	%	23	23	23	24	24	24	24
Elasticidad de rebotamiento a 70°C	%	46	43	40	47	46	49	48
Diferencia (elasticidad de rebotamiento 70°C - RT)		23	20	17	23	22	25	24
Resistencia a la tracción a RT	MPa	15	15	13	15	15	15	15
Alargamiento a la rotura a RT	%	417	470	530	412	431	410	401
Módulo 300%	MPa	11	9	7	11	11	11	11
Abrasión	mm ³	154	149	182	159	150	152	150

^{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)} Polietaramina: Jeffamin[®] D-230, firma Huntsman

^{f)} Polietaramina: Jeffamin[®] SD-231, firma Huntsman

Se puede apreciar en la tabla 3 que las mezclas de caucho E7 y E9, así como E8 y E10 según la invención, que presentan una cantidad reducida (1 phr) de DPG o están exentas de DPG (0 phr), muestran una mejora respecto del nivel de las propiedades físicas de comportamiento de abrasión y elasticidades de rebotamiento como indicadores del conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura frente a agarre en húmedo, así como respecto del tiempo de vulcanización final t_{90} . Se desprende de los ensayos comparativos V2, V3 y V4 que la sola reducción de la cantidad de DPG (sin una adición de polietaramina) origina tiempos de vulcanización final más largos, durezas Shore A más pequeñas a temperatura ambiente, elasticidades de rebotamiento más pequeñas a 70°C y rigideces reducidas (valores más bajos para el módulo 300%).

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de caucho que contiene
 - al menos un caucho diénico y
 - 0,1 a 20 phr de al menos una politeramina y
- 5 - 5 a 250 phr de al menos un ácido silícico,
en la que la politeramina se ha fabricado a partir de óxido de propileno y/o se la ha derivado de óxido de propileno.
2. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, **caracterizada** por que la politeramina presenta la fórmula suma siguiente:
$$R_1R_2N(CH(CH_3)CH_2O)_xCH_2CH(CH_3)NR_1R_2$$
- 10 en la que R_1 es un átomo de hidrógeno y R_2 es un átomo de hidrógeno o un resto hidrocarbonado ramificado y/o no ramificado con 1 a 10 átomos de carbono, y x es superior o igual a 1 e inferior o igual a 7.
3. Mezcla de caucho según la reivindicación 2, **caracterizada** por que el resto R_2 de la politeramina es un átomo de hidrógeno.
- 15 4. Mezcla de caucho según la reivindicación 2, **caracterizada** por que el resto R_2 de la politeramina es un resto hidrocarbonado ramificado y/o no ramificado con 2 a 5 átomos de carbono.
5. Mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada** por que está exenta de difenilguanidina.
6. 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 5.
- 20 7. Neumático de vehículo según la reivindicación 6, **caracterizado** por que el componente consiste en una banda de rodadura.
8. Uso de una mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en artículos técnicos de caucho.
9. Uso de una mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 en un neumático de vehículo para mejorar las propiedades de abrasión, la procesabilidad y las propiedades de resistencia a la rodadura/agarre en húmedo.
- 25