

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 606 834**

51 Int. Cl.:

**C08F 236/06** (2006.01)

**C08F 236/10** (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: **20.12.2013** **E 13198705 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.09.2016** **EP 2886566**

54 Título: **Mezcla de caucho y neumáticos de coche**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**28.03.2017**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERZOG, KATHARINA;  
RECKER, CARLA y  
GROSSE, JULIA**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 606 834 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 neumáticos de coche

La invención se refiere a una mezcla de caucho, en especial para neumáticos de coche y a un neumático de coche.

5 Las composiciones de caucho de los componentes aislados de neumáticos de coche, en especial la composición de la banda de rodadura, determinan en medida elevada sus propiedades de conducción. En el presente documento, bajo el concepto neumáticos de coche se entiende neumáticos recauchutados de coche, neumáticos de caucho maciza y neumáticos para vehículos de dos ruedas.

10 Para influir sobre las propiedades de mezcla y vulcanizado se añaden los más diversos áridos a las mezclas y/o se emplean polímeros especiales. En este punto citense como áridos de manera ejemplar cargas (por ejemplo hollín), plastificantes, agentes antienviejimiento y sistemas de reticulación de azufre, acelerador y activador.

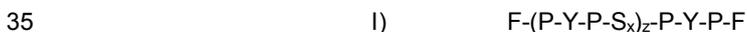
15 Mediante la reticulación de las cadenas de polímero con ayuda del sistema de vulcanización se crea un retículo químico tridimensional de malla ancha, mediante lo cual la mezcla de caucho se vuelve, por ejemplo, más dura y resistente a fisuración según densidad de reticulación, en especial a través de una resistencia al desgarre progresivo elevada. En la reticulación se forman los denominados nudos de red, en los que las cadenas de polímero se enlazan entre sí, y en la mayor parte de los casos precisamente a través de puentes, como por ejemplo puentes de azufre, en la reticulación con azufre. La longitud de los puentes de azufre, es decir, el número de átomos de S por puente de reticulación, depende de la proporción de azufre respecto a acelerador, diferenciándose generalmente entre retículo convencional (proporción azufre/acelerador de 10 : 1 a 2 : 1), semi-eficiente (proporción azufre/acelerador de 2 : 1 a 1 : 2) y eficiente (proporción azufre/acelerador de 1 : 2 a 1 : 10).

25 En la denominada reticulación con azufre, las cadenas de polímero están unidas entre sí a través de puentes de azufre, de modo que se presenta un gran número de extremos de cadenas libres. Estos extremos de cadenas de polímero libres son especialmente móviles, y pueden absorber energía y transformar la misma en energía cinética. Por lo tanto, la mezcla de caucho actúa amortiguando la energía, lo que ejerce un efecto negativo sobre su resistencia de rodadura en la aplicación en neumáticos de coche.

30 Por lo tanto, basándose en el estado de la técnica, la invención toma como base la tarea de poner a disposición una mezcla de caucho, en especial para neumáticos de coche, que se distinga por una mejora adicional en el comportamiento de resistencia de rodadura, así como en el comportamiento de abrasión, permaneciendo al mismo nivel las demás propiedades, en especial las propiedades de adherencia en húmedo.

Este problema se soluciona mediante una mezcla de caucho que contiene al menos los siguientes componentes:

- 5 a 100 phr de al menos un polímero A según la siguiente fórmula I):



siendo

S un átomo de azufre, y

40 P una cadena de polímero elastómera, que se obtuvo mediante la polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, y opcionalmente al menos un compuesto aromático vinílico en presencia de un diiniciador, e

Y un grupo dicarbanión, que es derivado del diiniciador, y

X, independientemente para cada grupo  $S_x$ , un número entero igual a 1 o mayor, con la condición de que x para al menos un grupo  $S_x$  se seleccione a partir de los números 2, 3 y 4, y

45 z un número entero de 1 a 160, y

cada F, independientemente entre sí, un grupo terminal seleccionado a partir del grupo constituido por -H, -SH, -SOH, -SCI, -SSCI, -SO<sub>2</sub>H y -SO<sub>3</sub>H,

y

- al menos una carga.

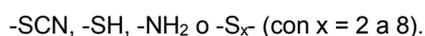
5 Sorprendentemente se descubrió que, mediante al menos un polímero A según la anterior explicación en combinación con al menos una carga, se mejoran las propiedades de abrasión y el comportamiento de resistencia a rodadura de la mezcla de caucho. Simultáneamente, las demás propiedades del neumático se mantienen aproximadamente en el mismo nivel, o se mejoran incluso, manteniéndose aproximadamente en el mismo nivel, o incluso mejorándose en especial el comportamiento de adherencia en húmedo y/o las propiedades de desgarre y/o el comportamiento de frenado en seco de la mezcla de caucho.

Según la invención es esencial que la mezcla de caucho contenga al menos una carga. En este caso se puede tratar de todas las cargas concebibles en la industria del caucho, como hollín o ácido silícico, u otras cargas polares, como por ejemplo alumosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

En el caso de la carga se trata preferentemente de al menos un ácido silícico y/o al menos un hollín.

15 En el caso del ácido silícico se puede tratar de los tipos de ácido silícico conocidos por el especialista, que son apropiados como carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo es especialmente preferente emplear un ácido silícico distribuido finamente, precipitado, que presenta una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 35 a 260 m<sup>2</sup>/g, de modo especialmente preferente de 100 a 260 m<sup>2</sup>/g, y de modo muy especialmente preferente de 130 a 235 m<sup>2</sup>/g, y una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 400 m<sup>2</sup>/g, preferentemente de 30 a 250 m<sup>2</sup>/g, de modo especialmente preferente de 100 a 250 m<sup>2</sup>/g, y de modo muy especialmente preferente de 110 a 230 m<sup>2</sup>/g. Tales ácidos silícicos conducen a propiedades físicas de los vulcanizados especialmente buenas, por ejemplo en mezclas de caucho para neumáticos de banda de rodadura. Además, en este caso se pueden dar ventajas en la elaboración de la mezcla mediante una reducción del tiempo de mezclado, 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). De modo especialmente preferente, en el caso de la carga se trata de al menos un ácido silícico.

30 Preferentemente se emplea un agente de copulación en forma de silano o de un compuesto orgánico de silicio. En este caso se pueden emplear uno o varios agentes de copulación de silano diferentes en combinación entre sí. Por lo tanto, la mezcla de caucho puede contener una mezcla de diversos silanos. Los agentes de copulación de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el mezclado de caucho, o bien de la mezcla de caucho (in situ), o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). En este caso se pueden emplear como agentes de copulación todos los agentes de copulación de silano conocidos por el especialista para el empleo en mezclas de caucho. Tales agentes de copulación 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 saliente, y presentan como funcionalidad adicional un grupo que puede entrar en una reacción química con los dobles enlaces del polímero, en caso dado tras disociación. En el caso del grupo citado en último lugar se puede tratar, por ejemplo, de los siguientes grupos químicos:



De este modo, se pueden emplear como agentes de copulación de silano, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxosilano, 3-tiocianato-propiltrimetóxosilano o 3,3'-bis(trióxosililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre, como por ejemplo 3,3'-bis(trióxosililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD), o también mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de carbono con diferentes contenidos en los diversos sulfuros. En este caso, a modo de ejemplo, TESPT se puede añadir también como mezcla con hollín industrial (nombre comercial X50S® de la firma Evonik). Preferentemente se emplea una mezcla de silanos 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. También se pueden emplear como agente de copulación de silano mercaptosilanos bloqueados, como son conocidos por el documento WO 99/09036. También se pueden emplear silanos como los que se describen 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 Namen VP Si 363® de la firma Evonik Industries.

5 La cantidad de agente de copulación asciende preferentemente a 0,1 hasta 20 phf, de modo especialmente preferente 1 a 15 phf. El dato phf empleado en este documento (partes por cien partes de carga en peso) es, en este caso, el dato cuantitativo para agentes de copulación para cargas habitual en la industria del caucho. En el ámbito de la presente invención, phf se refiere a ácido silícico presente, es decir, que otras cargas presentes eventualmente, como hollín, no entran en el cálculo de la cantidad de silano.

10 Como hollines entran en consideración todos los tipos de hollín conocidos por el experto. En una forma de realización, el hollín tiene un índice de yodo, según ASTM D 1510, que se denomina también índice de absorción de yodo, entre 30 g/kg y 250 g/kg, preferentemente 30 a 180 g/kg, de modo especialmente preferente 40 a 180 g/kg, y de modo muy especialmente preferente 40 a 130 kg/g, y un índice de DBP según ASTM D 2414 de 60 a 200 ml/100 g, preferentemente 70 a 200 ml/100g, de modo especialmente preferente 90 a 200 ml/100g. El índice de DBP según ASTM D 2414 determina el volumen de absorción específico de un hollín o de una carga clara por medio de ftalato de dibutilo.

15 El empleo de tal tipo de hollín en la mezcla de caucho, en especial para neumáticos de coche, garantiza el mejor compromiso posible entre resistencia a la abrasión y desprendimiento de calor, que influye a su vez sobre la resistencia a la rodadura, relevante desde el punto de vista ecológico. En este caso es preferente emplear únicamente un tipo de hollín en la respectiva mezcla de caucho, pero también se pueden introducir diversos tipos de caucho en la mezcla de caucho.

20 De modo especialmente preferente, en el caso de la carga en la mezcla de caucho según la invención se trata de al menos un ácido silícico, siendo concebibles uno o varios ácidos silícicos diferentes con las características citadas anteriormente. Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, la mezcla de caucho no contiene ninguna carga adicional aparte de uno o varios ácidos silícicos.

25 Además es concebible que la mezcla de caucho contenga nanotubitos de carbono (carbon nanotubes (CNT)), incluyendo CNTs discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificado, que contiene uno o varios grupos funcionales, como grupos hidroxilo, carboxi y carbonilo). Como carga también son concebibles grafito y grafenos, así como las denominadas "cargas difásicas de carbono-sílice".

La mezcla de caucho según la invención contiene 0 a 300 phr, preferentemente 20 a 300 phr, de modo especialmente preferente 20 a 150 phr, y de modo muy especialmente preferente 80 a 110 phr de al menos un ácido silícico.

30 La mezcla de caucho según la invención contiene 0 a 200 phr de al menos un hollín, preferentemente 0 a 150 phr, de modo especialmente preferente 0 a 100 phr. Según un perfeccionamiento ventajoso, la mezcla de caucho contiene 0 phr de hollín, es decir, está exenta de hollín. Según otro perfeccionamiento ventajoso de la invención, la mezcla de caucho contiene 0,1 a 200 phr, preferentemente 0,1 a 150 phr, de modo especialmente preferente 0,1 a 100 phr, de modo muy especialmente preferente 5 a 100 phr de al menos un hollín.

35 Es esencial para la invención que la mezcla de caucho contenga 5 a 100 phr de al menos un polímero A según la siguiente fórmula I):



siendo

40 S un átomo de azufre, y

P una cadena de polímero elastómera, que se obtuvo mediante la polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, y opcionalmente al menos un compuesto aromático vinílico en presencia de un diiniciador, e

Y un grupo dicarbanión, que es derivado del diiniciador, y

45 X, independientemente para cada grupo  $S_x$ , un número entero igual a 1 o mayor, con la condición de que x para al menos un grupo  $S_x$  se seleccione a partir de los números 2, 3 y 4, y

z un número entero de 1 a 160, y

cada F, independientemente entre sí, un grupo terminal seleccionado a partir del grupo constituido por -H, -SH, -SOH, -SCI, -SSCI, -SO<sub>2</sub>H y -SO<sub>3</sub>H.

Por consiguiente, el polímero A es un polímero modificado con azufre dentro de las cadenas. En este caso es esencial para la invención que el/los grupo(s) S<sub>x</sub> esté unido/s a las cadena según la fórmula I).

- 5 En el ámbito de la presente invención, se entiende por "polímero A" un polímero de la fórmula I) descrita anteriormente, con las características descritas, incluyendo las formas de realización citadas más adelante.

La mezcla de caucho según la invención se reticula en la vulcanización. En este caso, las cadenas de polímero se abren en y/o dentro de los grupos S<sub>x</sub>, de modo que formalmente se producen secciones de polímero P con grupos terminales vulcanizables durante la vulcanización. Por consiguiente, en la reacción de un extremo de cadena con un doble enlace del caucho diénico es concebible la formación de un nudo de red trifuncional. Se descubrió que la mezcla de caucho según la invención presenta indicadores de resistencia a la rodadura mejorados en comparación con el estado de la técnica. Por lo tanto, se parte de que en esta estructura reticular, de otro modo que en la reticulación de polímeros conocidos en el estado de la técnica, se producen extremos de cadenas libres solo en medida reducida, o no se producen. Los extremos de cadena libres pueden transformar energía absorbida en energía cinética, de modo que las mezclas de caucho con muchos extremos de cadena libres de polímeros reticulados muestran un comportamiento de amortiguación elevado, y con ello un comportamiento de resistencia a la rodadura desfavorable. En la mezcla de caucho según la invención, a través del polímero A apenas quedan extremos de cadena libres tras la vulcanización, de modo que la mezcla de caucho según la invención presenta un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorado. Además, los polímeros A según la fórmula I) constituyen cadenas de polímero lineales unidas entre sí linealmente a través de azufre, debido a lo cual se reduce igualmente el número de extremos de cadena libres en comparación con el estado de la técnica. En la vulcanización de azufre según el estado de la técnica con azufre libre, en un nudo de red de azufre están unidas habitualmente cuatro cadenas de polímero en el centro de la cadena, es decir, no en el extremo de la cadena, y por consiguiente están presentes cuatro extremos de cadena.

25 El polímero A contenido en la mezcla de caucho según la invención contiene, como se representa en la fórmula I), cadenas de polímero P. Estas se obtuvieron mediante polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, y opcionalmente al menos un compuesto aromático vinílico en presencia de un diiniciador. Las cadenas de polímero aniónicas vivas resultantes se hicieron reaccionar con cloruro de diazofre S<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>. De este modo se producen los polímeros modificados con azufre según la fórmula I).

30 El dieno conjugado, al menos uno, puede ser cualquier dieno conjugado conocido por el especialista. El dieno conjugado se selecciona preferentemente a partir del grupo que contiene 1,3-butadieno y/o 2-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquil)-1,3-butadieno y/o 2,3-dimetil-1,3-butadieno y/o 1,3-pentadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-hexadieno y/o 1,3-heptadieno y/o 1,3-octadieno y/o 2-metil-2,4-pentadieno y/o ciclopentadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-ciclooctadieno. Es concebible que uno o dos o más de los citados dienos conjugados se empleen en mezcla entre sí. Un ejemplo de un 2-(C<sub>1</sub>-C<sub>5</sub>-alquil)-1,3-butadieno es isopreno (2-metil-1,3-butadieno). De modo especialmente preferente, el dieno conjugado se selecciona a partir del grupo constituido por 1,3-butadieno y/o isopreno y/o 2,3-dimetil-1,3-butadieno y/o 1,3-pentadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-hexadieno y/o 1,3-heptadieno y/o 1,3-octadieno y/o 2-metil-2,4-pentadieno y/o ciclopentadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-ciclooctadieno. De modo muy especialmente preferente, en el caso del dieno conjugado, al menos uno, se trata de isopreno y/o 1,3-butadieno.

40 Según una forma preferente de realización de la invención, el dieno conjugado es 1,3-butadieno. Según un perfeccionamiento preferente de la invención, las cadenas de polímero se producen mediante polimerización de 1,3-butadieno sin otros dienos conjugados y sin un compuesto aromático vinílico, y por lo tanto constituyen cadenas de butadieno-caucho (BR).

45 El concepto "compuesto aromático vinílico" en el ámbito de la presente invención comprenden compuestos aromáticos de monovinilo, es decir, compuestos en los que solo un grupo vinilo está unido a un grupo aromático, así como compuestos aromáticos vinílicos, en los que dos o más grupos vinilo están unidos a un grupo aromático. Según la fórmula I) citada anteriormente, las cadenas de polímero P pueden contener opcionalmente al menos un monómero aromático vinílico.

50 Como compuesto aromático vinílico es concebible cualquiera conocido por el especialista. El compuesto aromático vinílico se selecciona preferentemente a partir del grupo que contiene estireno y/o estirenos C<sub>1-4</sub>-alquilsubstituidos y/o estilbeno y/o vinilbencildimetilamina y/o (4-vinilbencil)dimetilaminoéter y/o N,N-dimetilaminoetilestireno y/o terc-butoxiestireno y/o vinilpiridina y/o compuestos aromáticos divinílicos. En el caso de los estirenos C<sub>1-4</sub>-alquilsubstituidos se puede tratar, a modo de ejemplo, de 2-metilestireno y/o 3-metilestireno y/o 4-metilestireno y/o 2,4-dimetilestireno y/o 2,4,6-trimetilestireno y/o alfa-metilestireno y/o 2,4-diisopropilestireno y/o 4-terc-butilestireno. En el caso de los compuestos aromáticos divinílicos se puede tratar, a modo de ejemplo, de 1,2-divinilbenceno y/o 1,3-divinilbenceno y/o 1,4-divinilbenceno.

Es concebible emplear uno o dos o más compuestos aromáticos vinílicos en mezcla entre sí.

El compuesto aromático vinílico se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por estireno y/o 2-metilestireno y/o 3-metilestireno y/o 4-metilestireno y/o 2,4-dimetilestireno y/o 2,4,6-trimetilestireno y/o alfa-metilestireno y/o 2,4-diisopropilestireno y/o 4-terc-butilestireno y/o estilbena y/o vinilbencildimetilamina y/o (4-vinilbencil)dimetilaminoetiléter y/o N,N-dimetilaminoetilestireno y/o terc-butoxiestireno y/o vinilpiridina y/o 1,2-divinilbenceno y/o 1,3-divinilbenceno y/o 1,4-divinilbenceno.

Según una forma preferente de realización de la invención, las cadenas de polímero P se obtienen mediante polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado y al menos un compuesto aromático vinílico en presencia de un diiniciador. Es especialmente preferente el compuesto aromático vinílico estireno.

Según una forma preferente de realización de la invención, las cadenas de polímero P elastómeras se producen mediante polimerización aniónica de al menos 1,3-butadieno y estireno. En este caso es concebible que en las cadenas de polímero P estén contenidos un tercer monómero u otros monómeros.

Según una forma especialmente preferente de realización de la invención, las cadenas de polímero elastómeras P se producen mediante polimerización aniónica de 1,3-butadieno y estireno. Por consiguiente, según esta forma especialmente preferente de realización de la invención, en el caso del polímero A se trata de un caucho de estireno-butadieno modificado con azufre según la fórmula II).

II)  $F-(SBR-Y-SBR-S_x)_z-SBR-Y-SBR-F$ ,

siendo SBR una cadena de polímero elastómera, que se obtuvo mediante la polimerización aniónica de 1,3-butadieno y estireno en presencia de un diiniciador, y definiéndose todos los demás grupos y parámetros como anteriormente para la fórmula I).

El contenido en estireno del polímero A según la fórmula II) asciende preferentemente a un 5 hasta un 70 % en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 60 % en peso, y de modo muy especialmente preferente un 5 a un 50 % en peso, referido a la masa total de polímero. Menos de un 5 % en peso de estireno conduce en la mezcla de caucho según la invención a un balance empeorado entre los indicadores para resistencia a la rodadura, adherencia en húmedo y resistencia a la abrasión, y a una resistencia a la tracción reducida. Más de un 70 % en peso influye negativamente sobre la pérdida por histéresis.

Con un polímero A según la fórmula II), en la mezcla de caucho según la invención es posible de modo especialmente conveniente mejorar de modo adicional la resistencia a la rodadura y la resistencia a la abrasión de neumáticos de coche basados en el estado de la técnica, en particular mediante el empleo en bandas de rodadura, sin que se reduzcan las demás propiedades del neumático.

En el caso de las unidades SBR del polímero A según la fórmula II) se puede tratar de copolímeros en bloques o de copolímeros estadísticos (en inglés "random copolymer"). Preferentemente, un 40 % en peso o más monómeros de estireno están enlazados por separado, mientras que un 10 % en peso o menos se presentan en bloques de ocho o más monómeros de estireno unidos entre sí. Un polímero que cae fuera de estos límites puede presentar una pérdida por histéresis incrementada. La longitud de las unidades de estireno unidas entre sí se determina por medio de ozonólisis-cromatografía de permeación en gel, como se describe en Tanaka et al., Polymer, Vol. 22, páginas 1721-1723, 1981.

El contenido en vinilo del polímero A según la fórmula I), incluyendo la forma de realización según la fórmula II), asciende preferentemente a un 2 hasta un 90 % en peso, de modo especialmente preferente un 5 a un 75 % en peso, referido a la cantidad de dieno conjugado, por ejemplo la cantidad de butadieno, en el polímero. Menos de un 2 % en peso de contenido en vinilo conduce en la mezcla de caucho según la invención a un balance empeorado entre los indicadores para resistencia a la rodadura, adherencia en húmedo y resistencia a la abrasión, y a una resistencia a la tracción reducida. Más de un 90 % en peso influye negativamente sobre la resistencia a la tracción, la resistencia a la abrasión y la pérdida por histéresis.

Según una forma ventajosa de realización de la invención, el polímero A según la fórmula I), incluyendo la forma de realización según la fórmula II), antes de la vulcanización de la mezcla de caucho, presenta una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -100 a 0 °C, preferentemente -85 a -0 °C. De modo especialmente preferente, la  $T_g$  del polímero A antes de la vulcanización asciende a -30 hasta -0 °C, de modo muy especialmente preferente -30 a -10 °C.

La polimerización, a través de la cual se obtuvieron las cadenas de polímero P, es preferentemente una polimerización en disolución. Por consiguiente, en el caso del polímero A modificado con azufre según la fórmula II) se trata de un SSBR modificado con azufre.

5 El tipo de elaboración tras la reacción de las cadenas de polímero con  $S_2Cl_2$  determina el tipo de grupos terminales F en la fórmula I), incluyendo la forma de realización según la fórmula II) del polímero A. Un extremo de cadena de polímero aniónico, que no ha reaccionado con  $S_2Cl_2$  y se protonó durante la elaboración, porta un átomo de hidrógeno, -H, como grupo terminal. Un extremo de cadena de polímero que ha reaccionado con  $S_2Cl_2$ , y precisamente sin un enlace adicional con otra cadena de polímero aniónica viva, porta -SSCl como grupo terminal, o derivados, o bien otros productos de reacción, en especial productos de oxidación de  $S_2Cl_2$ , como -SH, -SOH, -SCl, -SO<sub>2</sub>H o -SO<sub>3</sub>H.

10 El diiniciador empleado en la polimerización, por ejemplo, de 1,3-butadieno y estireno puede ser cualquier compuesto conocido por el especialista, que presente el efecto de actuar como iniciador en la polimerización, y que proporcione al menos dos carbaniones, es decir, por ejemplo un dicarbanión por molécula (de iniciador) en la polimerización. El diiniciador es preferentemente un compuesto de organolitio. Diiniciadores concebibles se describen, a modo de ejemplo, en los siguientes documentos.

EP 0 316 857, EP 0 413 294, US 4,182,818, US 4,196,153, US 5,561,210, US 5,521,255 y WO 2011/047220. Tales diiniciadores son, a modo de ejemplo:

15 1,3-fenilen-bis(3-metil-1-fenilpentiliden)bislitio,

1,3-fenilen-bis(3-metil-1-(4-metil)fenilpentiliden)bislitio,

1,3-fenilen-bis(3-metil-1-(4-ethyl)fenilpentiliden)bislitio,

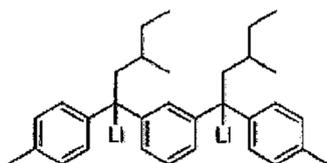
1,3-fenilen-bis(3-metil-1-(4-(1,1-dimetil)ethyl)fenilpentiliden)bislitio,

1,3-fenilen-bis(3-metil-1-(4-dodecyl)fenilpentiliden)bislitio,

20 1,3-fenilen-bis(3-metil-1-(1-metil)fenilpentiliden)bislitio,

1,4-fenilen-bis(3-metil-1-fenilpentiliden)bislitio.

Según una forma preferente de realización de la invención, el diiniciador es 1,3-fenilen-bis(3-metil-1-(4-metil)fenilpentiliden)bislitio, y por consiguiente tiene la siguiente fórmula estructural II)



II)

25 Esto significa que, en esta forma de realización de la invención, Y en la fórmula I), incluyendo la forma de realización según la fórmula II) del polímero A, es el dicarbanión 1,3-fenilen-bis(3-metil-1-(4-metil)fenilpentiliden)<sup>2-</sup>.

30 Además es concebible que el diiniciador se emplee en combinación con al menos otro iniciador. El iniciador adicional es preferentemente un compuesto de organolitio, como por ejemplo etillitio, propillitio, n-butillitio, sec-butillitio, terc-butillitio, fenillitio, hexillitio, 1,4-dilitio-n-butanos, 1,3-di(2-litio-2-hexil)benceno y 1,3-di(2-litio-2-propil)benceno. Como iniciador adicional se emplean de modo especialmente preferente n-butillitio y/o sec-butillitio.

35 El polímero A, como se identifica en las fórmulas I) y II) representadas anteriormente, contiene varios átomos de azufre en los grupos S<sub>x</sub> dentro de las cadenas de polímero. El polímero A según la fórmula I), incluyendo la forma de realización según la fórmula II), contiene azufre en cantidades de 0,1 a 30 g pro kg de polímero (abreviado: g/kg de polímero), preferentemente 0,1 a 10 g/kg de polímero, y de modo especialmente preferente 0,5 a 3 g/kg de polímero, y de modo muy especialmente preferente 2 a 3 g/kg de polímero. La determinación del contenido en azufre se efectúa por medio de espectrometría de fluorescencia de rayos X (Axios Spektrometer, PANalytical; análisis de datos por medio de Software PCFPW, firma Fundex; preparación de muestras en una prensa caliente y a continuación medida inmediata). Según la fórmula I), z es un número entero de 1 a 160. Preferentemente, z es un número entero de 1 a 80, y de modo especialmente preferente de 1 a 40. En una forma preferente de realización de la invención, z es al menos 2, de modo que están presentes al menos dos grupos S<sub>x</sub> en la molécula.

Según la fórmula I), incluyendo la forma de realización según la fórmula II), independientemente para cada grupo S<sub>x</sub>,

x es un número entero igual a 1 o mayor, con la condición de que x para al menos un grupo  $S_x$  se seleccione a partir de los números 2, 3 y 4. En una forma preferente de realización de la invención, x es un número entero de 1 a 8, de modo especialmente preferente 1 a 6, de modo muy especialmente preferente de 1 a 4, siendo válida la condición de que x para al menos un grupo  $S_x$  se seleccione a partir de los números 2, 3 y 4.

- 5 En una forma especialmente preferente de realización de la invención, z es un número entero de 1 a 40, y x un número entero de 1 a 4, siendo válida la condición de que x para al menos un grupo  $S_x$  se seleccione a partir de los números 2, 3 y 4.

10 El peso molecular promedio ( $M_w$ ) del polímero A que contiene azufre según la fórmula I), incluyendo la forma de realización según la fórmula II), asciende a 5 hasta 2000 kg/mol, preferentemente 10 a 1500 kg/mol, y de modo especialmente preferente 15 a 1000 kg/mol.

15 La determinación del peso molecular (media ponderal  $M_w$  y media numérica  $M_n$ ) del polímero se efectuó por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC con tetrahidrofurano (THF) como agente eluyente a 40 °C, calibrado con patrón de poliestireno EasiCal PS-1; cromatografía de exclusión por tamaños; en inglés SEC = size exclusion chromatography; preparación de muestras: se disuelven 9 a 11 mg de polímero desecado con un contenido en humedad de < 0,6 % en 10 ml de THF mediante agitación de 20 minutos, a continuación se traslada la disolución de polímero a través de un filtro desechable de 0,45  $\mu\text{m}$  a una ampolla de 2 ml, medida en GPC con velocidad de elución de 1 ml/min, volumen de inyección 100  $\mu\text{L}$ , instrumento de medida Agilent Series 1100 /1200; módulo Setup: isobomba, autosampler, termostato, detector VW, detector RI, desgasificador; columnas PL Mixed B / HP Mixed B., 3 columnas con 300 mm de longitud respectivamente; tipo de columna 79911 GP- MXB, Plgel 10  $\mu\text{m}$  MIXED-B GPC/SEC Columns, Agilent Technologies).

20 La determinación del contenido en vinilo, referido a la cantidad de butadieno de los polímeros discutidos en el ámbito de la presente invención se efectúa por medio de espectrometría de absorción en infrarrojo (IR; método Morello, espectrómetro IFS 66 FT-IR, Bruker Analytic GmbH, preparación de muestras mediante hinchamiento en  $\text{CS}_2$ ).

25 La determinación del contenido en estireno de los polímeros discutidos en el ámbito de la presente invención se efectúa por medio de IR, espectrómetro IFS 66 FT-IR, Bruker Analytic GmbH, preparación de muestras mediante hinchamiento en  $\text{CS}_2$ , determinación de la curva de calibración, contenido en estireno enlazado mediante determinación de las siguientes bandas: a) para unidades trans-1,4-polibutadieno a 966  $\text{cm}^{-1}$ , b) para unidades cis-1,4-polibutadieno a 730  $\text{cm}^{-1}$ , c) para unidades 1,2-polibutadieno a 910  $\text{cm}^{-1}$ , y d) para estireno enlazado ("bonded styrene (styrene aromatic bond)") a 700  $\text{cm}^{-1}$ . Las alturas de banda se normalizan correspondientemente a los coeficientes de extinción apropiados, y se suman para dar un 100 %. La normalización se efectúa por medio de  $^1\text{H}$ - y  $^{13}\text{C}$ -NMR. Además, el contenido en estireno se determinó alternativamente por medio de NMR (Avance 400 ( $^1\text{H}$  = 400 MHz;  $^{13}\text{C}$  = 100 MHz), Bruker Analytik GmbH).

30 La determinación de la temperatura de transición vítrea ( $T_g$ ) de los polímeros no vulcanizados se efectúa por medio de calorimetría diferencial dinámica (en inglés Dynamic Scanning Calorimetry, DSC 2920 (TA Instrument)).

35 El polímero A según la fórmula I), incluyendo la forma de realización según la fórmula II), presenta preferentemente una viscosidad de Mooney (ML1+4, 100°C, según ASTM D 1646 (2004)) menor o igual a 150 unidades de Mooney (en inglés MU = Mooney units), de modo especialmente preferente menor o igual a 120, de modo muy especialmente preferente menor o igual a 100, y a su vez de modo muy especialmente preferente de 10 a 100. Con una viscosidad de Mooney del polímero A menor o igual a 100 se da una buena elaborabilidad (por ejemplo desprendimiento de calor en el mezclador interno, distribución de cargas, comportamiento de extrusión) de la mezcla de caucho según la invención.

40 Según una forma ventajosa de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene 100 phr de polímero A, es decir, no contiene caucho adicional, y todos los demás datos ponderales se refieren a un 100 % en peso del polímero A.

45 Según otra forma ventajosa de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene 5 a 99 phr del polímero A en combinación con 1 a 95 phr de al menos un caucho adicional.

50 En este caso, el caucho adicional, al menos uno, se selecciona a partir del grupo constituido por poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o cauchos líquidos y/o caucho de halobutilo y/o polinorborno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado y/o copolímero de isopreno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado. En el caso del caucho adicional se trata preferentemente de al menos un caucho de dieno, que se selecciona a partir del grupo

5 constituido por poliisopreno sintético y poliisopreno natural (NR) y caucho de estireno-butadieno y polibutadieno (BR). En el caso del poliisopreno natural y del poliisopreno sintético se puede tratar de los tipos conocidos por el especialista. En el caso del caucho de dieno adicional se trata al menos de poliisopreno natural. Con el mismo se obtiene una elaborabilidad especialmente conveniente (extrusionabilidad, miscibilidad, etc.) de la mezcla de caucho según la invención. El caucho de estireno-butadieno del grupo de cauchos de dieno adicionales es un caucho de estireno-butadieno conocido en el estado de la técnica en el ámbito de la presente invención.

10 En la mezcla de caucho pueden estar contenidas aún 0 a 100 phr, preferentemente 0,1 a 80 phr, preferentemente 0,1 a 70 phr, de al menos un plastificante. A éstos pertenecen todos los plastificantes conocidos por el especialista, como plastificantes de aceite mineral aromáticos, nafténicos o parafínicos, como por ejemplo MES (mild extraction solvate) o TDAE (treated destillated aromatic extract), o aceites de goma en líquido (RTL) o aceites de biomasa en líquido (BTL) o cauchos de aceite o resinas plastificantes o polímeros líquidos (como BR líquido), cuyo peso molecular medio (determinación de GPC = cromatografía de permeación en gel, en ajuste a BS ISO 11344:2004) se sitúa entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se emplean como plastificantes polímeros líquidos, éstos no entran en el cálculo de la composición de la matriz de polímero como caucho.

15 En el caso de empleo de aceite mineral, éste se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por DAE (destillated aromatic extracts) y/o RAE (residual aromatic extract) y/o TDAE (treated destillated aromatic extracts) y/o MES (mild extracted solvents) y/o aceites nafténicos.

Por lo demás, la mezcla de caucho según la invención puede contener aditivos habituales en fracciones ponderales habituales. Entre estos aditivos cuentan

20 a) agentes antienviejimiento, 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, como por ejemplo óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico),

c) ceras,

25 d) resinas, en especial resinas adhesivas,

e) agentes auxiliares de masticación, como por ejemplo 2,2'-dibenzamidodifenildisulfuro (DBD), y

f) agentes auxiliares de elaboración, como por ejemplo sales de ácidos grasos, como por ejemplo jabones de cinc, y ésteres de ácidos grasos y sus derivados.

30 En especial en el caso de empleo de la mezcla de caucho según la invención para los componentes internos de un neumático o de un artículo de caucho técnico, que tienen contacto directo con soportes de resistencia presentes, a la mezcla de caucho se añade generalmente otro sistema adhesivo apropiado, frecuentemente en forma de resinas adhesivas.

La fracción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos asciende a 3 hasta 150 phr, preferentemente 3 a 100 phr, y de modo especialmente preferente 5 a 80 phr.

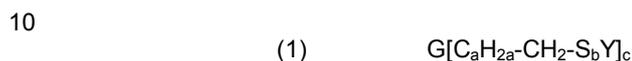
35 En la fracción total de otros aditivos se encuentran aún 0,1 a 10 phr, preferentemente 0,2 a 8 phr, de modo especialmente preferente 0,2 a 4 phr de óxido de cinc (ZnO).

40 En este caso se puede tratar de todos los tipos de óxido de cinc conocidos por el especialista, como por ejemplo granulado o polvo de ZnO. El óxido de cinc empleado convencionalmente presenta, por regla general, una superficie BET de menos de 10 m<sup>2</sup>/g auf. No obstante, también se puede emplear el denominado óxido de circonio nano con una superficie BET de 10 a 60 m<sup>2</sup>/g.

45 La vulcanización se lleva a cabo, en caso dado, en presencia de azufre y/o donadores de azufre, y con ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de vulcanización simultáneamente como donadores de azufre. Ya que en el polímero A según la fórmula I), incluyendo la forma de realización según la fórmula II), está enlazado azufre, que se puede liberar, todos los demás compuestos donadores de azufre se denominan "donadores de azufre adicionales". El azufre y/u otros donadores de azufre, así como uno o varios aceleradores, se añaden a la mezcla de caucho en el último paso de mezcla en las citadas cantidades. En este caso, el acelerador se selecciona a partir del 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 tiosulfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina. Es preferente el empleo de al menos un acelerador de sulfenamida, que se selecciona 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).

- 5 También se pueden emplear en la mezcla de caucho otros sistemas reticulantes, como son obtenibles, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas reticulantes como se describen en el documento WO 2010/049261 A2. Este sistema contiene un agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad mayor que cuatro, y al menos un acelerador de vulcanización. El agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad mayor que cuatro, tiene, a modo de ejemplo, la fórmula general (1):



15 siendo G un grupo hidrocarburo polivalente cíclico y/o un grupo hidrocarburo polivalente heterocíclico y/o un grupo siloxano polivalente, que contiene 1 a 100 átomos; seleccionándose cada Y, independientemente entre sí, a partir de un grupo con actividad de caucho, que contiene funcionalidades que contienen azufre; y siendo a, b y c números enteros, para los que es válido independientemente: a igual a 0 a 6; b igual a 0 a 8; und c igual a 3 a 5. El grupo con actividad de caucho se selecciona preferentemente a partir de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarburo y un grupo tiosulfonato sódico (grupo de sales de Bunte). De este modo se obtienen muy buenas propiedades de abrasión y desgarre de la mezcla de caucho según la invención.

20 En el ámbito de la presente invención se reúnen azufre y otros donadores de azufre, incluyendo silanos donadores de azufre, como TESPT, y aceleradores de vulcanización, como se describen anteriormente, y agentes de vulcanización que reticulan con una funcionalidad mayor que cuatro, como se describen en el documento WO 2010/049261 A2, como por ejemplo un agente de vulcanización de la fórmula (1), así como los sistemas citados anteriormente Vulkuren®, Duralink® und Perkalink®, conceptualmente como agentes de vulcanización.

25 En base al azufre del polímero A enlazado en las cadenas de polímero, antes de la polimerización, a la mezcla de caucho se añaden cantidades relativamente reducidas de azufre en forma de azufre elemental y/u otros donadores de azufre. La cantidad requerida de azufre adicional en forma de azufre elemental y/u otros donadores de azufre se ajusta según el campo de empleo de la respectiva mezcla de caucho. El especialista conoce las cantidades respectivas de dosificación. En la adición de azufre elemental, las cantidades en el caso de una mezcla de caucho ascienden, a modo de ejemplo, a 0 hasta 5 phr para el talón de neumáticos de coche. Para bandas de rodadura de neumáticos de coche, que presentan generalmente un contenido en azufre menor frente al talón, la cantidad de azufre elemental a añadir asciende preferentemente a 0,1 a 1 phr, de modo especialmente preferente 0,1 a 0,5 phr.

35 Según una forma de realización de la invención es concebible no añadir azufre elemental ni otros donadores de azufre, es decir 0 phr de azufre y 0 phr de otros donadores de azufre.

Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención se emplean varios aceleradores. Preferentemente se emplea un acelerador de sulfenamida, de modo especialmente preferente CBS, en combinación con el acelerador de guanidina DPG (difencilguanidina). En este caso, la cantidad de DPG asciende a 0 hasta 5 phr, preferentemente 0,1 a 3 phr, de modo especialmente preferente 0,5 a 2,5 phr, de modo muy especialmente preferente 1 a 2,5 phr.

40 Además, en la mezcla de caucho pueden estar presentes retardadores de vulcanización.

45 La obtención de la mezcla de caucho según la invención se efectúa según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que se obtiene en primer lugar, en una o varias etapas de mezclado, una mezcla básica con todos los componentes, excepto el sistema de vulcanización (azufre y substancias que influyen sobre la vulcanización). Mediante adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se genera una mezcla acabada. La mezcla acabada se somete a tratamiento subsiguiente, por ejemplo mediante un proceso de extrusión, y se lleva al correspondiente molde.

50 La invención toma además como base la tarea de poner a disposición un neumático de coche que presente propiedades de abrasión optimizadas y un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorado en comparación con el estado de la técnica, sin que se influya negativamente de manera significativa sobre otras propiedades relevantes, como frenado en húmedo y/o frenado en seco y/o las propiedades de desgarre.

Este problema se soluciona conteniendo el neumático de coche, en al menos un componente, al menos una mezcla de caucho descrita anteriormente según la invención. En este caso, la invención del neumático de coche comprende todos los ejemplos, formas de ejecución y perfeccionamientos de la mezcla de caucho según la invención citados anteriormente. Preferentemente se trata de un neumático de coche.

La invención toma además como base la tarea de optimizar las propiedades de abrasión y el comportamiento de resistencia a la rodadura de neumáticos de coche, sin que se influya negativamente de manera significativa sobre otras propiedades relevantes, como frenado en húmedo y/o frenado en seco y/o las propiedades de desgarrar. Este problema se soluciona mediante el empleo de la mezcla de caucho descrita anteriormente para la obtención de neumáticos de coche. En este caso, la invención comprende todos los ejemplos, formas de ejecución y perfeccionamientos de la mezcla de caucho según la invención citados anteriormente. Preferentemente se trata de un neumático de coche.

Para empleo en neumáticos de coche, la mezcla se lleva preferentemente a la forma de una banda de rodadura y se aplica como es sabido en la obtención de la pieza bruta para neumático de coche. No obstante, la banda de rodadura se puede arrollar en una pieza bruta para neumático también en forma de una banda de mezcla de caucho estrecha. En el caso de bandas de rodadura divididas en dos (parte superior: cubierta y parte inferior: base), la mezcla de caucho según la invención se puede emplear tanto para la cubierta, como también para la base. La obtención de la mezcla de caucho según la invención para empleo como mezcla base en neumáticos de coche se efectúa como se ha descrito ya para la banda de rodadura. La diferencia consiste en la conformación tras el proceso de extrusión. Las formas de la mezcla de caucho según la invención obtenidas de este modo para una o varias mezclas base diferentes sirven para la construcción de una pieza bruta para neumático.

La invención se debe explicar ahora más detalladamente por medio de ejemplos comparativos y de realización, que se reúnen en la tabla 1. Las mezclas caracterizadas con "E" son en este caso mezclas según la invención, mientras que en el caso de mezclas caracterizadas con "V" se trata de mezclas comparativas.

En todos los ejemplos contenidos en las tablas, los datos cuantitativos indicados son partes en peso, que se refieren a 100 partes en peso de caucho total (phr), o se refieren a 100 partes en peso de ácido silícico (phf).

La obtención de la mezcla se efectuó bajo condiciones habituales en dos etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. La mezcla de caucho E1 presenta 100 phr de polímero A en la forma de realización según la fórmula II) descrita anteriormente. En el caso de la mezcla de caucho V1, en lugar de un polímero según la fórmula I) o II) se empleó un polímero comparativo V según la fórmula III), que presenta, en comparación con el polímero A según la fórmula II) empleado de manera ejemplar, un peso molecular comparable, un contenido en vinilo comparable y un contenido en estireno comparable, y del mismo modo secciones de polímero de SBR, que están unidas entre sí a través de átomos de silicio, en lugar de un grupo  $S_x$ . Estas secciones de polímero del polímero comparativo no presentan grupos terminales vulcanizables con azufre. Además, en la mezcla de caucho E1 se ajustó una dureza similar (Shore A a temperatura ambiente) a través de una adaptación de las cantidades de azufre y acelerador.

A partir de todas las mezclas se obtuvieron cuerpos de ensayo mediante vulcanización, y con estos cuerpos de ensayo se determinaron propiedades de material típicas para la industria del caucho. Para los tests en cuerpos de ensayo descritos anteriormente se aplicaron los siguientes procedimientos de ensayo:

- dureza Shore-A (unidad Shore A, abreviada ShA) a temperatura ambiente (RT) según DIN 53 505
- elasticidad de rebote (abreviada rebote) a temperatura ambiente (RT) y 70°C según DIN 53 512
- valores de tensión en un 300 % de alargamiento (módulo 300) a temperatura ambiente (RT) según DIN 53 504
- resistencia a la tracción y alargamiento de rotura a temperatura ambiente según DIN 53 504
- abrasión a temperatura ambiente según DIN53 516, o bien DIN/ISO 4649
- temperatura de transición vítrea  $T_g$  de la mezcla de caucho a partir de factor de pérdida  $\tan \delta$  (tangente delta) a partir de medida dinámico-mecánica según DIN 53 513 (ciclo de temperatura, "temperature sweep")
- factor de pérdida máximo  $\tan \delta$  (max) a partir de medida dinámico-mecánica según DIN 53 513 (ciclo de temperatura, "temperature sweep")

ES 2 606 834 T3

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	E1
Polímero A <sup>a)</sup>	Phr	-	100
Polímero V <sup>b)</sup>	Phr	100	-
Ácido silícico <sup>c)</sup>	Phr	95	95
TDAE	Phr	35	35
Agente antienviejecimiento	Phr	4	4
Ácido esteárico	Phr	2,5	2,5
Óxido de cinc	Phr	2,5	2,5
Silano	Phf	7,2	7,2
Acelerador DPG	Phr	2	2
Acelerador CBS	Phr	3,6	2,7
Azufre	Phr	0,36	0,27
Propiedades físicas			
Dureza Shore a RT	Shore A	64	65
Elasticidad de rebote a RT	%	14	15
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	28	37
Diferencia de elasticidad de rebote (70°C -RT)		14	22
Resistencia a la tracción	MPa	6	8
Alargamiento de rotura	%	582	645
Módulo 300	MPa	3,5	4,0
Tan $\delta$ (max)		0,276	0,246
Tg de tan $\delta$	°C	-2	-5

Componentes	Unidad	V1	E1
Abrasión	mm <sup>3</sup>	343	317

Substancias de la tabla 1 empleadas:

a) polímero A: SBR modificado con azufre según la siguiente fórmula II):



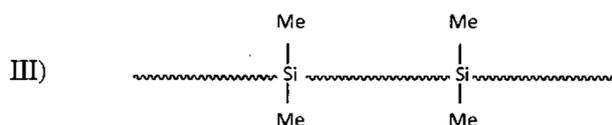
5 con:  $T_g = -16,3 \text{ }^\circ\text{C}$ ; viscosidad de Mooney = 94,3 MU; contenido en vinilo = 68,1 % en peso;

contenido en estireno = 21,6 % en peso; contenido en azufre = 1,3 g/kg de polímero;

$M_w = 463 \text{ kg/mol}$ ;  $M_n = 194 \text{ kg/mol}$ ; obtenido a partir de: 14,35 mmol de diiniciador 1,3-fenilen-bis(3-metil-1-(4-metil)fenilpentiliden)bislitio según la fórmula II); 10,99 mmol de  $\text{S}_2\text{Cl}_2$ ; 10,48 mol de butadieno; 1,452 mol de estireno;

7,158 mmol de TMEDA (N,N,N',N'-tetrametilenetano-1,2-diamina)

10 b) polímero V: polímero comparativo según la siguiente fórmula III)



con: Me = grupo metilo;  $T_g = -16,4 \text{ }^\circ\text{C}$ ; viscosidad de Mooney = 32,6 MU; contenido en vinilo = 67,5 % en peso; contenido en estireno = 21,6 % en peso;

15 contenido en azufre = 0 g/kg de polímero;  $M_w = 323 \text{ kg/mol}$ ,  $M_n = 102 \text{ kg/mol}$ ; obtenido a partir de: 9,046 mmol de diiniciador según la fórmula II); 6,732 mmol de  $\text{Me}_2\text{SiCl}_2$ ;

6,559 mol de butadieno; 0,911 mol de estireno; 4,605 mmol de TMEDA;

las líneas sinuosas representan unidades de copolímero SBR.

c) Ácido silícico: ULTRASIL<sup>®</sup> VN3, firma Evonik

20 Como se desprende de la tabla 1, frente a la mezcla comparativa V1, a aproximadamente la misma temperatura de transición vítrea, la mezcla de caucho E1 según la invención muestra un valor claramente más elevado para la elasticidad de rebote a 70°C, que es un indicador de un comportamiento de resistencia a la rodadura de la mezcla de caucho según la invención claramente mejorado frente a la mezcla comparativa V1. Además, la mezcla de caucho E1 según la invención muestra un comportamiento de abrasión mejorado y una resistencia a la tracción elevada.

25 Simultáneamente, las demás propiedades físicas permanecen casi en el mismo nivel. En especial la diferencia de elasticidades de rebote de E1 frente a V1 está claramente incrementada, lo que es un indicador de que E1 se sitúa en un nivel superior respecto al conflicto objetivo de resistencia a la rodadura frente a adherencia en húmedo.

Por consiguiente, con la mezcla de caucho según la invención es posible mejorar adicionalmente la resistencia a la rodadura y la resistencia a la abrasión de neumáticos de coche a base del estado de la técnica, en especial mediante el empleo en neumáticos de automóvil, sin que se reduzcan otras propiedades del neumático.

**REIVINDICACIONES**

1.- Mezcla de caucho, caracterizada por que contiene al menos los siguientes componentes:

- 5 a 100 phr de al menos un polímero A según la siguiente fórmula I):

5 I)  $F-(P-Y-P-S_x)_z-P-Y-P-F$

siendo

S un átomo de azufre, y

10 P una cadena de polímero elastómera, que se obtuvo mediante la polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado, y opcionalmente al menos un compuesto aromático vinílico en presencia de un diiniciador, e

Y un grupo dicarbanión, que es derivado del diiniciador, y

X, independientemente para cada grupo  $S_x$ , un número entero igual a 1 o mayor, con la condición de que x para al menos un grupo  $S_x$  se seleccione a partir de los números 2, 3 y 4, y

15 z un número entero de 1 a 160, y

cada F, independientemente entre sí, un grupo terminal seleccionado a partir del grupo constituido por -H, -SH, -SOH, -SCI, -SSCI, -SO<sub>2</sub>H y -SO<sub>3</sub>H,

y

- al menos una carga.

20 2.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que el dieno conjugado, al menos uno, se selecciona a partir del grupo constituido por 1,3-butadieno y/o isopreno y/o 2,3-dimetil-1,3-butadieno y/o 1,3-pentadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-hexadieno y/o 1,3-heptadieno y/o 1,3-octadieno y/o 2-metil-2,4-pentadieno y/o ciclopentadieno y/o 2,4-hexadieno y/o 1,3-ciclooctadieno.

25 3.- Mezcla de caucho según la reivindicación 2, caracterizada por que el dieno conjugado, al menos uno, es 1,3-butadieno.

30 4.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el compuesto aromático vinílico se selecciona a partir del grupo constituido por estireno y/o 2-metilestireno y/o 3-metilestireno y/o 4-metilestireno y/o 2,4-dimetilestireno y/o 2,4,6-trimetilestireno y/o alfa-metilestireno y/o 2,4-diisopropilestireno y/o 4-terc-butilestireno y/o estilbena y/o vinilbencildimetilamina y/o (4-vinilbencil)dimetilaminoetiléter y/o N,N-dimetilaminoetilrestireno y/o terc-butoxiestireno y/o vinilpiridina y/o 1,2-divinilbenceno y/o 1,3-divinilbenceno y/o 1,4-divinilbenceno.

5.- Mezcla de caucho según la reivindicación 4, caracterizada por que el compuesto aromático vinílico es estireno.

6.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polímero A presenta la siguiente fórmula II):

35 II)  $F-(SBR-Y-SBR-S_x)_z-SBR-Y-SBR-F,$

siendo

S un átomo de azufre, y

40 SBR una cadena de polímero elastómera, que se obtuvo mediante la polimerización aniónica de 1,3-butadieno y estireno en presencia de un diiniciador, e

Y un grupo dicarbanión, que es derivado del diiniciador, y

x, independientemente para cada grupo  $S_x$ , un número entero igual a 1 o mayor, con la condición de que x para al menos un grupo  $S_x$  se seleccione a partir de los números 2, 3 y 4, y

z un número entero de 1 a 160, y

5 cada F, independientemente entre sí, un grupo terminal seleccionado a partir del grupo constituido por -H, -SH, -SOH, -SCI, -SSCI, -SO<sub>2</sub>H y -SO<sub>3</sub>H.

7.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el diiniciador es al menos un compuesto de organolitio.

10 8.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que el polímero A presenta un contenido en azufre de 0,1 a 30 g por kg de polímero.

9.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que, en el caso de la carga, se trata de al menos un ácido silícico y/o al menos un hollín.

10.- Neumático de coche, caracterizado por que contiene al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 9 en al menos un componente.