

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 612 552**

51 Int. Cl.:

C08K 3/04 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **27.09.2013** **E 13186371 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.11.2016** **EP 2853557**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.05.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**HERZOG, KATHARINA;
RECKER, CARLA y
JUNGK, JULIANE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 612 552 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla de caucho reticulable con azufre

- 5 La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulable con azufre, en particular para neumáticos para vehículos, cintas, correas y tubos flexibles.

10 La composición de caucho de la banda de rodadura determina en gran medida las propiedades de marcha de un neumático, en particular de un neumático con cámara de aire para vehículos. Igualmente, las mezclas de caucho, que se usan en correas, tubos flexibles y cintas sobre todo en los sitios sometidos a una carga mecánica fuerte, son responsables esencialmente de la estabilidad y durabilidad de estos artículos de goma. Por tanto, estas mezclas de caucho para neumáticos con cámara de aire para vehículos, cintas, correas y tubos flexibles deben cumplir con requisitos muy estrictos.

15 Existen conflictos de objetivos entre la mayor parte de las propiedades del neumático conocidas tales como comportamiento de agarre en mojado, frenado en seco, resistencia a la rodadura, propiedades de invierno, comportamiento de abrasión y propiedades de desgarrar. Estas propiedades son también un criterio de calidad importante en los artículos de goma técnicos, como cintas, correas y tubos flexibles.

20 En particular en los neumáticos para vehículos se llevaron a cabo múltiples ensayos para influir positivamente en las propiedades del neumático mediante la variación de los componentes poliméricos, de los materiales de carga y de los demás aditivos sobre todo en la mezcla de banda de rodadura.

25 A este respecto, hay que tener en cuenta que una mejora en una propiedad del neumático lleva asociada a menudo un empeoramiento de otra propiedad.

30 En un sistema de mezcla dado existen, por ejemplo, diferentes posibilidades conocidas para optimizar la resistencia a la rodadura. En este caso cabe mencionar la disminución de la temperatura de transición vítrea de la mezcla de caucho, la reducción del grado de carga y el cambio del sistema de polímeros. A este respecto, todas las medidas mencionadas conducen a un empeoramiento de las propiedades de abrasión y/o propiedades de agarre en mojado y/o propiedades de desgarrar de la mezcla dada.

35 Por el término neumáticos para vehículos se entienden en el presente documento neumáticos con cámara de aire para vehículos, neumáticos de goma maciza y neumáticos para vehículos de dos ruedas.

En particular, en el mundo técnico se discute ampliamente la influencia de la temperatura de transición vítrea de la mezcla de caucho usada mediante la elección de sistemas de polímeros adecuados.

40 A este respecto, se conoce que, en el caso de componentes de mezcla por lo demás iguales de dos mezclas de caucho, su temperatura de transición vítrea está determinada por la temperatura de transición vítrea del polímero utilizado/de los polímeros utilizados. Cuanto mayor sea la temperatura de transición vítrea de un polímero, mayor será también la temperatura de transición vítrea de la mezcla de caucho y peor será el comportamiento de resistencia a la rodadura de la mezcla de caucho. Las elasticidades de rebote a de 60 a 70°C y los valores para la pérdida por histéresis, expresada por el $\tan \delta$ a de 60 a 70°C, son buenos indicadores del comportamiento de resistencia a la rodadura de mezclas de caucho.

50 En el estado de la técnica se conoce en general que el caucho de 1,4-polibutadieno presenta una temperatura de transición vítrea muy reducida de aproximadamente -105°C, por lo que este caucho es adecuado para la mejora del comportamiento de resistencia a la rodadura de mezclas de caucho. Sin embargo, se conoce igualmente que con esto se empeora considerablemente el comportamiento de agarre en mojado de la mezcla de caucho.

55 Para influir en propiedades del neumático tales como abrasión, comportamiento de deslizamiento en mojado y resistencia a la rodadura, se conoce además el uso de diferentes copolímeros de estireno-butadieno con diferentes contenidos en estireno y vinilo y con diferentes modificaciones para las mezclas de caucho, produciéndose también en este caso la problemática descrita de los conflictos de objetivos.

Por el documento WO 2009007167 A1 se conoce, para mejorar el agarre en mojado, la utilización de dos polímeros diferentes con distintas temperaturas de transición vítrea.

60 Igualmente para mejorar el agarre en mojado, en el documento EP 065982 A1 se usan de 20 a 80 phr de caucho de dieno, en este caso en concreto caucho natural, y de 80 a 20 phr de copolímero de estireno-butadieno con una temperatura de transición vítrea de entre -50°C y -25°C. La utilización de 10 a 50 phr de caucho de dieno, en este caso caucho de estireno-butadieno, con una temperatura de transición vítrea de menos de -45°C para mejorar la relación de agarre en seco y en mojado se describe en el documento EP 1253170 A1. En el documento US 6.812.822 B2 se utilizan a su vez de 5 a 40 phr de copolímero de estireno-butadieno con una temperatura de transición vítrea de -35°C o mayor y de 95 a 60 phr de caucho diolefínico con una temperatura de transición vítrea de

-20°C o menor para mejorar las propiedades de amortiguación ("*vibration-isolating properties*") de la mezcla de caucho.

El documento DE 40 01 822 C2 describe una masa de caucho, que comprende de 10 a 100 partes en peso de un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución con un contenido en vinilo en butadieno del 20 al 70% en peso y un contenido en estireno del 54,5 al 65% en peso y de 0 a 90 partes en peso de un caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión con un punto de transición vítrea de al menos -60°C y un contenido en estireno del 20 al 65% en peso y al menos 70 partes en peso de negro de carbón, que se mezclan con esta masa de caucho. Esta masa de caucho está pensada para su utilización para superficies de rodadura de neumáticos de alto rendimiento con una gran pérdida por histéresis, una gran resistencia térmica y un agarre notable.

En el documento DE 698 02 245 T2 se describe un neumático con cámara de aire con una composición vulcanizable con azufre, que se caracteriza por de 50 a 90 phr de un caucho con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -80°C a -110°C y de 10 a 50 phr de al menos de un caucho con una temperatura de transición vítrea en el intervalo de -79°C a +20°C y de 15 a 50 phr de una resina. Esta mezcla muestra propiedades en laboratorio mejoradas, que se correlacionan con un desgaste mejorado de los neumáticos con una mejora simultánea del agarre (por una mayor pérdida por histéresis) y del comportamiento de marcha.

Sin embargo, es sabido que la mejora del comportamiento de agarre por una mayor pérdida por histéresis, es decir un mayor $\tan \delta$ a 0°C, va acompañada de un empeoramiento de las propiedades de resistencia a la rodadura, es decir de la amortiguación durante el funcionamiento en marcha, lo que resulta evidente por ejemplo en el documento DE 698 02 245 T2 por el aumento simultáneo del $\tan \delta$ a 60°C en mezclas de caucho que contienen ESB y BR.

Para la optimización del comportamiento de resistencia a la rodadura o una optimización de otras diversas propiedades relevantes para la utilización en el neumático de mezclas de caucho sin un empeoramiento del comportamiento de resistencia a la rodadura, se conoce la funcionalización del caucho de dieno utilizado de tal manera que tenga lugar una unión al o a los material(es) de carga.

Así, por ejemplo en el documento EP 2357211 A1 se da a conocer una mezcla de caucho, que contiene al menos una resina hidrocarbonada alifática y/o aromática, al menos un material de carga y al menos un caucho de dieno funcionalizado, cuya funcionalización se encuentra a lo largo de la cadena polimérica y/o al final, y posibilita una unión a materiales de carga, presentando el caucho de dieno una temperatura de transición vítrea T_g de -110°C a -15°C. Como funcionalizaciones en la tabla 1 se dan a conocer grupos hidroxilo para una unión de los polímeros a ácido silícico.

En el documento EP 2289990 A1 se da a conocer una mezcla de caucho, que contiene cantidades iguales de ácido silícico y negro de carbón así como polímeros funcionalizados, dándose a conocer entre otros el uso de 50 phr de polibutadieno aminofuncionalizado en lugar de 50 phr de un polibutadieno no funcionalizado. Una mezcla de caucho de este tipo muestra indicadores de resistencia a la rodadura mejorados (rebote 100°C), mientras que en el documento EP 2289990 A1 no se da a conocer la influencia sobre las propiedades de desgarrar, en particular las propiedades de propagación del desgarrar.

Por tanto, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar una mezcla de caucho, que en comparación con el estado de la técnica presente una mejora adicional de los indicadores de resistencia a la rodadura y al mismo tiempo propiedades de desgarrar mejoradas.

Este objetivo se alcanza mediante una mezcla de caucho, que contiene los siguientes componentes:

- de 5 a 95 phr de al menos un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución, que está aminofuncionalizado y cuyo contenido en estireno asciende a del 0,1 al 12% en peso y que en el estado no vulcanizado presenta una temperatura de transición vítrea según DSC de -75 a -120°C, y

- de 5 a 95 phr de al menos un caucho de dieno adicional y

- de 20 a 150 phr de al menos un negro de carbón.

Sorprendentemente la mezcla de caucho, en comparación con el estado de la técnica, muestra propiedades de desgarrar mejoradas, en particular propiedades de propagación del desgarrar mejoradas, e indicadores de resistencia a la rodadura mejoradas.

La mezcla de caucho según la invención muestra en particular en comparación con el estado de la técnica una resistencia a la abrasión mejorada y un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorado, cuando contiene una mezcla a partir de un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR) con una temperatura de transición vítrea comparativamente alta, T_g entre -40°C y +10°C (SSBR de T_g alta) y un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución aminofuncionalizado descrito anteriormente con una temperatura de transición vítrea T_g de -75°C a -120°C. Como estado de la técnica se considera en este sentido en particular una mezcla de

caucho con una misma temperatura de transición vítrea que la mezcla de caucho según la invención que contiene una mezcla de caucho de butadieno de T_g baja conocido por el estado de la técnica con un SSBR de T_g alta.

Según la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución, que está aminofuncionalizado y cuyo contenido en estireno asciende a del 0,1 al 12% en peso y que en el estado no vulcanizado presenta una temperatura de transición vítrea T_g según DSC de -75 a -120°C. Por aminofuncionalizado se entenderá en el marco de la presente solicitud que el caucho porta a lo largo de la cadena polimérica varios grupos amino y/o en el extremo de cadena en cada caso de una cadena polimérica uno o varios grupos amino. En este sentido también es concebible que no todas las cadenas poliméricas presenten un grupo amino. A este respecto, el porcentaje en peso de cadenas poliméricas aminofuncionalizadas asciende preferiblemente a del 30 al 100% en peso, de manera especialmente preferible a del 50 al 100% en peso y de manera muy especialmente preferible a del 70 al 100% en peso.

Dicho caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución presenta en el estado no vulcanizado una temperatura de transición vítrea de -75°C a -120°C, preferiblemente de -75 a -110°C, de manera especialmente preferible de -80 a -110°C, de manera muy especialmente preferible de -80°C a -100°C, y por consiguiente puede considerarse como caucho de estireno-butadieno con una temperatura de transición vítrea comparativamente baja.

Con ello, este caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución sustituye en la mezcla de caucho según la invención a los cauchos de dieno conocidos en el estado de la técnica con una temperatura de transición vítrea baja, en particular el caucho de butadieno (=BR, polibutadieno), con al mismo tiempo una mejora del comportamiento de resistencia a la rodadura y de las propiedades de desgarrar.

El contenido en estireno del caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución asciende a del 0,1 al 12% en peso, preferiblemente del 5 al 12% en peso, de manera especialmente preferible del 9 al 11% en peso con respecto a la masa total del caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución.

El caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución presenta preferiblemente un contenido en vinilo con respecto al porcentaje de butadieno del 1 al 30% en peso, preferiblemente del 1 al 15% en peso, de manera especialmente preferible del 5 al 12% en peso y de manera muy especialmente preferible del 7 al 12% en peso, a su vez de manera muy especialmente preferible del 7 al 11% en peso. De este modo se consigue una temperatura de transición vítrea baja del polímero.

La determinación del contenido en estireno y del contenido en vinilo de los polímeros discutidos en el marco de la presente invención tiene lugar por medio de ^{13}C -RMN (disolvente deuteriocloroformo CDCl_3 ; RMN: en inglés "*nuclear magnetic resonance*") y la comparación con datos de espectrometría de infrarrojos (IR; espectrómetro FT-IR de la empresa Nicolet, ventana de KBr de 25 mm de diámetro x 5 mm, 80 mg de muestra en 5 ml de 1,2-diclorobenceno). La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) tiene lugar mediante calorimetría diferencial dinámica (en inglés *dynamic scanning calorimetry*, DSC según la norma DIN 53765: 1994-03 o la norma ISO 11357-2: 1999-03, DSC calibrada con unidad de baja temperatura, calibración según el tipo de aparato y datos del fabricante, muestra en el crisol de aluminio con tapa de aluminio, enfriamiento hasta temperaturas de menos de -120°C con 10°C/min).

A este respecto, la indicación usada en este documento phr (partes por cien partes de caucho en peso) es la indicación de cantidad habitual en la industria del caucho para formulaciones de mezcla. La dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales se refiere en este documento a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos de alto peso molecular y de ese modo sólidos presentes en la mezcla.

El caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución mencionado se usa en la mezcla de caucho según la invención en cantidades de 5 a 95 phr, preferiblemente de 20 a 95 phr, de manera especialmente preferible de 51 a 95 phr, de manera muy especialmente preferible de 70 a 95 phr y a su vez de manera muy especialmente preferible en cantidades de 80 a 95 phr.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención, el caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución mencionado está contenido en la mezcla de caucho según la invención en cantidades de 5 a 50 phr, de manera especialmente preferible de 20 a 50 phr, de manera muy especialmente preferible de 30 a 40 phr.

La mezcla de caucho según la invención contiene además de 5 a 80 phr, preferiblemente de 5 a 49 phr, de manera especialmente preferible de 5 a 30 phr y de manera muy especialmente preferible de 5 a 20 phr, de al menos un caucho de dieno adicional.

A este respecto, el al menos un caucho adicional se selecciona del grupo compuesto 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 con un peso molecular M_w de más de 20000 g/mol y/o caucho halobutílico y/o polinorborenado 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 fluorado 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.

- 5 En particular caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho butílico, caucho halobutílico o caucho de etileno-propileno-dieno se utilizan en la producción de artículos de goma técnicos, como cintas, correas y tubos flexibles.

- 10 De manera especialmente preferible, el caucho de dieno adicional se selecciona del grupo que consiste en poliisopreno sintético y poliisopreno natural y polibutadieno. Preferiblemente en el caso del caucho de dieno adicional se trata de poliisopreno natural. Con esto se consigue una procesabilidad (capacidad de extrusión, miscibilidad, etc.) especialmente buena de la mezcla de caucho según la invención.

- 15 Según una forma de realización preferida adicional de la invención, la mezcla de caucho contiene de 10 a 70 phr de un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución del estado de la técnica con una temperatura de transición vítrea de -40 a $+10^{\circ}\text{C}$ (SSBR de T_g alta) así como de 10 a 70 phr del caucho de estireno-butadieno aminofuncionalizado con una T_g de -120 a -75°C , preferiblemente de -110 a -75°C , de manera especialmente preferible de -110 a -80°C , de manera muy especialmente preferible de -87 a -80°C , presentando éste en esta forma de realización preferiblemente un contenido en estireno del 1 al 12% en peso, de manera especialmente preferible del 9 al 11% en peso, de manera muy especialmente preferible del 10 al 11% en peso.

La mezcla de caucho puede contener además al menos un caucho de dieno adicional, en particular poliisopreno natural y/o sintético.

- 25 Una mezcla de caucho de este tipo sustituye a una mezcla de caucho del estado de la técnica con la misma temperatura de transición vítrea, pudiendo aumentarse, en comparación con el estado de la técnica, mediante el uso del caucho de estireno-butadieno funcionalizado descrito con una T_g de -120 a -75°C , preferiblemente de -110 a -75°C , de manera especialmente preferible de -110 a -80°C , de manera muy especialmente preferible de -87 a -80°C al mismo tiempo la cantidad del SSBR de T_g alta, lo que conduce al mismo tiempo a una mejora del comportamiento de resistencia a la rodadura y de las propiedades de abrasión así como del comportamiento de maniobrabilidad, manteniéndose las demás propiedades del neumático, en particular las propiedades de desgarre, a un nivel prácticamente igual o incluso mejorándose.

- 35 La mezcla de caucho según la invención contiene de 20 a 150 phr, preferiblemente de 30 a 100 phr, de manera especialmente preferible de 30 a 85 phr, de al menos un negro de carbón como material de carga. A este respecto son concebibles todos los tipos de negro de carbón conocidos por el experto en la técnica. Sin embargo, preferiblemente se utiliza un negro de carbón que presenta un índice de adsorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, preferiblemente de 40 a 180 g/kg, de manera especialmente preferible de 40 a 130 g/kg, y un índice DBP según la norma ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferiblemente de 100 a 200 ml/100 g, de manera especialmente preferible de 100 a 150 ml/100 g.

- 45 De este modo se consiguen para la aplicación en neumáticos para vehículos indicadores de resistencia a la rodadura (elasticidad de rebote a 70°C) y propiedades de desgarre especialmente buenos. La mezcla de caucho según la invención puede contener además de negro de carbón materiales de carga polares y/o apolares conocidos aún adicionales.

- 50 Preferiblemente en la mezcla de caucho según la invención está contenido negro de carbón como único material de carga o como material de carga principal, es decir, que la cantidad de negro de carbón es claramente mayor que la cantidad de, dado el caso, otros materiales de carga contenidos. Para el caso de que además de negro de carbón esté contenido un material de carga adicional, en este caso se trata preferiblemente de ácido silícico. Por tanto, también es concebible que la mezcla de caucho según la invención contenga negro de carbón y ácido silícico en cantidades similares, como por ejemplo de 20 a 100 phr de negro de carbón en combinación con de 20 a 100 phr de ácido silícico.

- 55 En el caso de los ácidos silícicos puede tratarse de los ácidos silícicos conocidos por el experto en la técnica, que son adecuados como material de carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, se prefiere especialmente que se use un ácido silícico precipitado, finamente distribuido, que presenta una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a $350\text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 35 a $260\text{ m}^2/\text{g}$, de manera especialmente preferible de 100 a $260\text{ m}^2/\text{g}$ y de manera muy especialmente preferible de 130 a $235\text{ m}^2/\text{g}$, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a $400\text{ m}^2/\text{g}$, preferiblemente de 30 a $250\text{ m}^2/\text{g}$, de manera especialmente preferible de 100 a $250\text{ m}^2/\text{g}$ y de manera muy especialmente preferible de 125 a $230\text{ m}^2/\text{g}$. Tales ácidos silícicos conducen, por ejemplo en mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, a propiedades físicas especialmente buenas de los vulcanizados. Además, a este respecto pueden obtenerse como resultado ventajas en el procesamiento de la mezcla mediante una reducción del tiempo de mezclado con propiedades de producto invariables, que conducen a una productividad mejorada. Por consiguiente, como ácidos silícicos pueden utilizarse, por ejemplo, tanto aquéllos del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la

empresa Evonik como ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo Zeosil® 1165 MP de la empresa Rhodia).

Para mejorar la procesabilidad y la unión del ácido silícico y otros materiales de carga polares dado el caso presentes al caucho de dieno pueden utilizarse agentes de acoplamiento de silano en mezclas de caucho. En este sentido, pueden utilizarse uno o varios agentes de acoplamiento de silano diferentes en combinación entre sí. Por consiguiente, la mezcla de caucho puede contener una mezcla de diferentes silanos. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u 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 pretratamiento (modificación previa). A este respecto, como agentes de acoplamiento de silano pueden usarse todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la técnica para el uso en mezclas de caucho. Tales agentes de acoplamiento conocidos del estado de la técnica son organosilanos bifuncionales, que presentan en el átomo de silicio al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxilo como grupo saliente y que como otra funcionalidad presentan un grupo, que dado el caso tras la escisión puede experimentar una reacción química con los dobles enlaces del polímero. En el caso del grupo mencionado en último lugar puede tratarse, por ejemplo, de los siguientes grupos químicos:

-SCN, -SH, -NH₂ o -S_x- (siendo x = 2 a 8).

Así, como agentes de acoplamiento de silano pueden usarse, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 3-tiocianato-propilttrimetoxisilano o polisulfuros de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) con de 2 a 8 átomos de azufre, como por ejemplo tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD) o también mezclas de los sulfuros con de 1 a 8 átomos de azufre con distintos contenidos de los diferentes sulfuros. A este respecto, TESPT puede añadirse por ejemplo también como mezcla con negro de carbón industrial (nombre comercial X50S® de la empresa Evonik).

Preferiblemente se utiliza una mezcla de silanos, que contiene del 40 al 100% en peso de disulfuros, de manera especialmente preferible del 55 al 85% en peso de disulfuros y de manera muy especialmente preferible del 60 al 80% en peso de disulfuros. Una mezcla de este tipo puede obtenerse por ejemplo bajo el nombre comercial Si 261® de la empresa Evonik, que se describe por ejemplo en el documento DE 102006004062 A1.

También pueden utilizarse mercaptosilanos bloqueados, como se conocen, por ejemplo, por el documento WO 99/09036, como agente de acoplamiento de silano. También pueden utilizarse silanos, como 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, pueden usarse silanos, comercializados bajo el nombre NXT en diferentes variantes por la empresa Momentive, EE. UU., o aquéllos comercializados bajo el nombre VP Si 363® por la empresa Evonik Industries.

Además es concebible que la mezcla de caucho contenga nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* (CNT) incluyendo los CNT discretos, las denominadas *hollow carbon fibers* (HCF, fibras de carbono huecas) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales, como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo).

También son concebibles como material de carga el grafito y el grafeno así como las denominadas "carbon-silica dual-phase filler" (cargas de fase doble de carbono-sílice).

La mezcla de caucho puede contener además todavía otros materiales de carga polares, como por ejemplo silicatos de aluminio, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho. Sin embargo, de manera especialmente preferible la mezcla de caucho está libre de materiales de carga adicionales y esto significa en esta forma de realización preferida que la mezcla de caucho contiene 0 phr de un material de carga adicional. Por tanto, en esta forma de realización no es necesaria una dosificación de un segundo material de carga.

En el marco de la presente invención no se tiene en cuenta el óxido de zinc como material de carga.

En la mezcla de caucho pueden estar presentes además de 0 a 70 phr, preferiblemente de 0,1 a 60 phr, preferiblemente de 0,1 a 50 phr, de al menos un plastificante. A éstos pertenecen todos los plastificantes conocidos por el experto en la técnica tales como plastificantes de aceite mineral aromáticos, nafténicos o parafínicos, como por ejemplo MES (*mild extraction solvate*, solvato de extracción suave) o TDAE (*treated distillate aromatic extract*, extracto aromático destilado tratado), o aceites de caucho a líquido (RTL) o aceites de biomasa a líquido (BTL) o facticios o resinas plastificantes o polímeros líquidos (como BR líquido), cuyo peso molecular medio (determinación mediante GPC = *gel permeation chromatography* (cromatografía de permeación en gel) basándose en la norma BS ISO 11344:2004) se encuentra entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se utilizan polímeros líquidos como plastificantes, entonces estos no se incorporan como caucho al cálculo de la composición de la matriz polimérica.

En el caso de usar aceite mineral, éste se selecciona preferiblemente del grupo compuesto por DAE (*Distillated Aromatic Extracts*, extractos aromáticos destilados) y/o RAE (*Residual Aromatic Extract*, extracto aromático residual)

y/o TDAE (*Treated Destillated Aromatic Extracts*, extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (*Mild Extracted Solvents*, disolventes extraídos en condiciones suaves) y/o aceites nafténicos.

Por lo demás, la mezcla de caucho según la invención puede contener aditivos habituales en las partes en peso habituales. A estos aditivos pertenecen

a) agentes protectores frente al envejecimiento, como por ejemplo N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),

b) activadores, como por ejemplo óxido de zinc y ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico),

c) ceras,

d) resinas, en particular resinas adhesivas,

e) agentes coadyuvantes de masticación, como por ejemplo disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD) y

f) agentes coadyuvantes de procesamiento, como por ejemplo sales de ácidos grasos, como por ejemplo jabones de zinc, y ésteres de ácidos grasos y sus derivados.

En particular en el caso de usar la mezcla de caucho según la invención para las partes constructivas internas de un neumático o de un artículo de goma técnico, que están en contacto directo con los elementos de refuerzo existentes, a la mezcla de caucho se le añade por regla general además un sistema de adhesión adecuado, a menudo en forma de resinas adhesivas.

La proporción de la cantidad total de aditivos adicionales asciende a de 3 a 150 phr, preferiblemente de 3 a 100 phr y de manera especialmente preferible de 5 a 80 phr.

En la proporción total de los aditivos adicionales hay además de 0,1 a 10 phr, preferiblemente de 0,2 a 8 phr, de manera especialmente preferible de 0,2 a 4 phr, de óxido de zinc (ZnO).

En este sentido, puede tratarse de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por el experto en la técnica, como por ejemplo granulado o polvo de ZnO. El óxido de zinc usado convencionalmente presenta por regla general una superficie BET de menos de 10 m²/g. Sin embargo, también puede usarse un denominado óxido de zinc nanométrico con una superficie BET de 10 a 60 m²/g.

La vulcanización se realiza en presencia de azufre o donadores de azufre con ayuda de aceleradores de la vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de la vulcanización al mismo tiempo como donadores de azufre. El azufre o los donadores de azufre así como uno o varios aceleradores se añaden en la última etapa de mezclado en las cantidades mencionadas a la mezcla de caucho. A este respecto, el acelerador se selecciona del grupo compuesto por aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de thiuram 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, que se selecciona del grupo compuesto por N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiacil-2-sulfenomorfolidina (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS).

En una forma de realización preferida de la invención la mezcla de caucho contiene CBS como acelerador. De este modo se consiguen propiedades de desgarrar de la mezcla de caucho especialmente buenas.

También pueden utilizarse en la mezcla de caucho sistemas reticulantes adicionales, como pueden obtenerse por ejemplo bajo el nombre comercial 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 se reticula con una funcionalidad mayor de cuatro, y al menos un acelerador de la vulcanización. El agente de vulcanización, que se reticula con una funcionalidad de más de cuatro, tiene por ejemplo la fórmula general A):

A) $G[C_aH_{2a}-CH_2-S_bY]_c$

en la que G es un grupo hidrocarbonado cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarbonado polivalente y/o un grupo siloxano polivalente, que contiene de 1 a 100 átomos; conteniendo cada Y seleccionado independientemente de un grupo activo de caucho, funcionalidades que contienen azufre; y siendo a, b y c números enteros, para los que es aplicable independientemente: a igual a de 0 a 6; b igual a de 0 a 8; y c igual a de 3 a 5.

El grupo activo de caucho se selecciona preferiblemente de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, de un grupo tiocarbonilo, de un grupo mercapto, de un grupo hidrocarbonado y de un grupo tiosulfonato de sodio (grupo de sal de Bunte). Con esto se consiguen propiedades de abrasión y de desgarre muy buenas de la mezcla de caucho según la invención.

En el marco de la presente invención el azufre y los donadores de azufre, incluyendo los silanos donadores de azufre como TESPT, y aceleradores de la vulcanización como se describieron anteriormente y los agentes de vulcanización que se reticulan con una funcionalidad mayor de cuatro, como se describen en el documento WO 2010/049261 A2, como por ejemplo un agente de vulcanización de fórmula A), así como los sistemas mencionados anteriormente Vulkuren®, Duralink® y Perkalink®, se agrupan terminológicamente como agentes de vulcanización.

La mezcla de caucho según la invención contiene preferiblemente al menos uno de estos agentes de vulcanización, con lo que a partir de la mezcla de caucho según la invención pueden producirse vulcanizados, en particular para su empleo en neumáticos para vehículos.

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

Un objetivo adicional de la presente invención consiste en proporcionar un neumático para vehículos, que se caracteriza por un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorado y un comportamiento de desgarre mejorados, en particular una resistencia a la propagación del desgarre aumentada. Este objetivo se alcanza por que el neumático para vehículos contiene en al menos una parte constructiva la mezcla de caucho según la invención como se describió anteriormente. A este respecto, todas las realizaciones mencionadas anteriormente son aplicables a los componentes y sus características.

Preferiblemente, en el caso de la parte constructiva se trata de una banda de rodadura. Como conoce el experto en la técnica, la banda de rodadura contribuye en un porcentaje relativamente alto a la resistencia a la rodadura total del neumático. En particular también es ventajosa una resistencia elevada frente a la formación de fisuras y la propagación de fisuras en la banda de rodadura.

Un objetivo adicional de la presente invención consiste en mejorar el comportamiento de resistencia a la rodadura y las propiedades de desgarre de neumáticos para vehículos. Este objetivo se alcanza según la invención mediante el uso de la mezcla de caucho descrita anteriormente con todas las formas de realización y características en neumáticos para vehículos, en particular en la banda de rodadura de un neumático para vehículos y/o una mezcla de cuerpo de un neumático para vehículos.

La invención se basa además en el objetivo de optimizar el comportamiento de abrasión y las propiedades de desgarre de artículos de goma técnicos, como por ejemplo correas, cintas y tubos flexibles, sin que se vean afectadas negativamente de manera significativa otras propiedades relevantes para la respectiva utilización.

Este objetivo se alcanza mediante el uso de la mezcla de caucho descrita anteriormente, para la producción de artículos de goma técnicos, como por ejemplo correas, cintas y tubos flexibles.

En este sentido, se denominan mezcla de cuerpo las mezclas de caucho para las partes constructivas internas de un neumático. Se denominan partes constructivas de neumático internas esencialmente la banda de goma (squeegie), pared lateral, alma interna (capa interna), perfil de núcleo, cinturón, hombro, perfil de cinturón, carcasa, refuerzo de talón, perfil de talón, perfil de pestaña y cubierta.

La producción de la mezcla de caucho según la invención tiene lugar según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que en primer lugar, en una o varias etapas de mezclado, se produce una mezcla de base con todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). Mediante la adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se genera la mezcla final. La mezcla final se procesa adicionalmente por ejemplo mediante una operación de extrusión y se le confiere la forma correspondiente.

Para su uso en neumáticos para vehículos, a la mezcla se le confiere preferiblemente la forma de una banda de rodadura y se aplica de la manera conocida durante la producción de la pieza en bruto del neumático para vehículos. Sin embargo, la banda de rodadura también puede enrollarse en forma de una banda de mezcla de caucho estrecha sobre una pieza en bruto de neumático. En el caso de bandas de rodadura divididas en dos partes (parte superior: cresta y parte inferior: base), la mezcla de caucho según la invención puede usarse tanto para la cresta como para la base.

La producción de la mezcla de caucho según la invención para su uso como mezcla de cuerpo en neumáticos para vehículos tiene lugar como se describió ya para la banda de rodadura. La diferencia se encuentra en la conformación tras la operación de extrusión. Las formas así obtenidas de la mezcla de caucho según la invención para una o varias mezclas de cuerpo diferentes sirven entonces para la construcción de una pieza en bruto de neumático. Para el uso de la mezcla de caucho según la invención en correas y cintas, en particular en cintas de transmisión, a la mezcla extruida se le confiere la forma correspondiente y durante este proceso o después se dota

con frecuencia de elementos de refuerzo, por ejemplo fibras sintéticas o hilos de acero. En la mayoría de los casos se obtiene así como resultado una construcción de múltiples capas, compuesta por una y/o varias capas de mezcla de caucho, una y/o varias capas de elementos de refuerzo iguales y/o diferentes, y una y/o varias capas adicionales de la misma y/o de otra mezcla de caucho.

5 Para el uso de la mezcla de caucho según la invención en tubos flexibles se prefieren con frecuencia no una denominada reticulación con azufre, sino una reticulación peroxídica.

10 La producción de los tubos flexibles tiene lugar de manera análoga al procedimiento descrito en Handbuch der Kautschuktechnologie, Dr. Gupta Verlag, 2001, capítulo 13.4.

La invención se explicará ahora más detalladamente mediante ejemplos comparativos y de realización, que se resumen en la tabla 1.

15 Las mezclas comparativas se identifican con V, las mezclas según la invención, con E.

La producción de las mezclas tuvo lugar en condiciones habituales en tres etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se produjeron probetas de ensayo mediante vulcanización óptima a presión a 160°C y con estas probetas de ensayo se determinaron propiedades de material típicas para la industria del caucho con los procedimientos de prueba indicados a continuación.

• dureza Shore A a temperatura ambiente (TA) según la norma DIN ISO 7619-1

25 • elasticidad de rebote a 70°C según la norma DIN 53 512

• resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y valor de tensión a 300% de alargamiento estático (módulo 300) a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504

30 • alargamiento de rotura a alta velocidad como energía de rotura por volumen deformado a temperatura ambiente según la prueba de energía de desgarro a alta velocidad (*High Speed Tear Energy Test*, HSTE) según la norma DIN EN 10 045

35 • resistencia a la propagación del desgarro según Graves a 100°C según la norma ISO 34-1, en cada caso a una temperatura media aritmética de los valores en probetas de ensayo estampadas de manera paralela y en perpendicular a la dirección de laminación

• abrasión a temperatura ambiente según la norma DIN 53 516 o la norma DIN/ISO 4649

40 • temperatura de transición vítrea T_g de la mezcla de caucho (T_g mezcla) a partir del factor de pérdida $\tan \delta$ (tangente delta) a partir de la medición dinámica-mecánica según la norma DIN 53 513 (barrido de temperatura, "temperature sweep")

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	E1	V2	E2
BR ^{a)}	phr	90	-	40	-
SSBR ^{b)}	phr	-	90	-	35
SSBR ^{c)}	phr	-	-	50	-
SSBR ^{d)}	phr	-	-	-	55
NR:TSR	phr	10	10	10	10
negro de carbón N339	phr	85	85	85	85
TDAE	phr	45	45	45	45
agente protector frente al envejecimiento	phr	4	4	4	4
ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
acelerador CBS	phr	2	2	2	2
azufre	phr	2	2	2	2
Propiedades físicas					
dureza Shore a TA	Shore A	63	64	63	61
elasticidad de rebote a 70°C	%	53	55	45	49
resistencia a la tracción	MPa	13	14	12	13
alargamiento de desgarro	%	356	343	376	380
módulo 300	MPa	11	13	10	11
HSTE	MJ/m ³	3	3,5	-	-
Graves a 100°C	N/mm	22	31	-	-
T_g	°C	-	-	-26	-24

abrasión	mm ³	-	-	120	119
----------	-----------------	---	---	-----	-----

Sustancias usadas de la tabla 1:

5 a) BR: polibutadieno, contenido en cis elevado, caucho de butadieno catalizado con Nd, no funcionalizado, $T_g = -105^\circ\text{C}$, Europrene[®] NEOCIS BR 40, empresa Polimeri

b) SSBR: contenido en estireno = 10% en peso; contenido en vinilo = 9% en peso; $T_g = -83^\circ\text{C}$, funcionalizado con grupos amino

10 c) SSBR: contenido en estireno = 24% en peso; contenido en vinilo = 67% en peso; $T_g = -18^\circ\text{C}$; Buna VSL 5025 empresa LanXess

15 d) SSBR: contenido en estireno = 21% en peso; contenido en vinilo = 64% en peso; $T_g = -21^\circ\text{C}$, Nipol[®] NS 116, empresa Nippon Zeon

20 Como se desprende de la tabla 1, la sustitución de caucho de butadieno con una T_g baja como en la mezcla comparativa V1 por un SSBR funcionalizado con grupos amino con un contenido en estireno del 10% en peso y una T_g de -83°C en la mezcla de caucho según la invención E1 conduce a a) un aumento de la rigidez como indicador de una maniobrabilidad mejorada, b) una elasticidad de rebote mejorada a 70°C como indicador de un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorado y c) valores aumentados para la resistencia a la propagación del desgarre y alargamiento a la rotura a alta velocidad como energía de desgarre por volumen deformado como indicador de propiedades de desgarre mejoradas durante el funcionamiento en marcha.

25 A partir de la comparación de V2 con E2 se desprende que la mezcla de caucho según la invención E2 con casi la misma T_g de mezcla presenta un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorado y propiedades de abrasión mejoradas y una maniobrabilidad mejorada.

30 Mediante el uso del SSBR aminofuncionalizado con una temperatura de transición vítrea comparativamente baja en la mezcla de caucho según la invención E2 al mismo tiempo puede utilizarse un porcentaje mayor de SSBR de T_g alta.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de caucho reticulable con azufre, que contiene:
 - 5 - de 5 a 95 phr de al menos un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución, que está aminofuncionalizado y cuyo contenido en estireno asciende a del 0,1 al 12% en peso y que en el estado no vulcanizado presenta una temperatura de transición vítrea según DSC de -75 a -120°C, y
 - 10 - de 5 a 95 phr de al menos un caucho de dieno adicional y
 - 10 - de 20 a 150 phr de al menos un negro de carbón.
2. Mezcla de caucho reticulable con azufre según la reivindicación 1, caracterizada por que contiene de 10 a 70 phr del caucho de estireno-butadieno aminofuncionalizado con una T_g de -75 a -120°C así como de 10 a 70 phr de un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución con una temperatura de transición vítrea de -40 a +10°C.
3. Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la temperatura de transición vítrea del caucho de estireno-butadieno aminofuncionalizado polimerizado en disolución en el estado no vulcanizado asciende a de -80 a -110°C.
4. Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el caucho de estireno-butadieno aminofuncionalizado polimerizado en disolución presenta un porcentaje de vinilo del 7 a 12% en peso.
5. Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el al menos un negro de carbón presenta un índice de adsorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg y un índice DBP según la norma ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g.
6. Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la mezcla de caucho está libre de ácido silícico.
7. Neumático para vehículos, caracterizado por que contiene en al menos una parte constructiva una mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones anteriores.
8. Neumático para vehículos según la reivindicación 6, caracterizado por que en el caso de la parte constructiva se trata de una banda de rodadura y/o una pared lateral.
9. Uso de una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de un neumático para vehículos.
10. Uso de una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 6 para la producción de una cinta, de una correa o de un tubo flexible.