

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 686 369**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08C 19/20 (2006.01)

C08K 3/36 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **23.10.2014** **PCT/EP2014/072778**

87 Fecha y número de publicación internacional: **30.04.2015** **WO15059237**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **23.10.2014** **E 14789551 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **27.06.2018** **EP 3060412**

54 Título: **Composición de caucho**

30 Prioridad:

24.10.2013 EP 13190166

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
17.10.2018

73 Titular/es:

ARLANXEO DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Alte Heerstrasse 2
41540 Dormagen, DE

72 Inventor/es:

HARDY, DAVID JOHN;
KLOPPENBURG, HEIKE;
LUCASSEN, ALEX;
STEINHAUSER, NORBERT y
ZHANG, YAN

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 686 369 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

Composición de caucho

- 5 La invención se refiere a composiciones de caucho vulcanizables y a vulcanizados preparados a partir de las mismas, que son adecuados para la fabricación de neumáticos, bandas de rodadura o partes de neumáticos.

En neumáticos o bandas de rodadura se tienen como objetivo, como propiedades importantes, una buena adherencia sobre superficie seca y húmeda, una resistencia a la rodadura baja así como una alta resistencia a la abrasión. A este respecto es muy difícil mejorar la resistencia al deslizamiento de un neumático, sin empeorar al mismo tiempo la resistencia a la rodadura y la resistencia a la abrasión. Una resistencia a la rodadura baja es importante para un consumo de combustible bajo, y una alta resistencia a la abrasión es el factor decisivo para una alta duración del neumático.

- 15 La resistencia al deslizamiento en húmedo y la resistencia a la rodadura de una banda de rodadura dependen en gran parte de las propiedades dinámico-mecánicas de los cauchos que se usan en la preparación de mezclas. Para la reducción de la resistencia a la rodadura se usan para la banda de rodadura cauchos con una alta elasticidad de rebote a temperaturas superiores (de 60 °C a 100 °C). Por otra parte, para la mejora de la resistencia al deslizamiento en húmedo son ventajosos cauchos con un alto factor de amortiguación a bajas temperaturas (de 0 °C a 23 °C) o baja elasticidad de rebote en el intervalo de 0 °C a 23 °C. Para cumplir este perfil complejo de requerimientos se usan mezclas de distintos cauchos en la superficie de rodadura. Normalmente se usan mezclas de uno o varios cauchos con una temperatura de transición vítrea relativamente alta, tal como caucho de estireno-butadieno, y uno o varios cauchos con temperatura de transición vítrea relativamente baja, tal como polibutadieno con un alto contenido de 1,4-cis o un caucho de estireno-butadieno con bajo contenido de estireno y bajo contenido de vinilo o un polibutadieno preparado en disolución con contenido de 1,4-cis medio y bajo contenido de vinilo.

- Los cauchos en solución aniónicamente polimerizados que contienen dobles enlaces, tales como polibutadieno en solución y cauchos de estireno-butadieno en solución, tienen ventajas en comparación con los correspondientes cauchos en emulsión en la fabricación de bandas de rodadura con baja resistencia a la rodadura. Las ventajas se encuentran entre otras cosas en la capacidad de controlar el contenido de vinilo y la temperatura de transición vítrea asociada a esto y la ramificación molecular. De esto resultan ventajas especiales en el uso práctico en la relación de resistencia al deslizamiento en húmedo y resistencia a la rodadura del neumático. Las contribuciones esenciales a la disipación de energía y por consiguiente a la resistencia a la rodadura en bandas de rodadura resultan de extremos de cadena polimérica libres y de la construcción y degradación reversible de la red de carga, que forma la carga usada en la mezcla de bandas de rodadura (en la mayoría de los casos ácido silícico y/u hollín).

- Para la fabricación de neumáticos o bandas de rodadura con resistencia a la rodadura reducida se usan habitualmente cargas como agente de refuerzo, tal como por ejemplo silanos polisulfídicos, hollines o ácido silícico (sílice). Sin embargo es desventajoso en el uso de cauchos de estireno-butadieno en solución funcionalizados y ácido silícico como agente de refuerzo para la fabricación de neumáticos, bandas de rodadura o partes de neumáticos que la mezcla de caucho se vuelva muy elástica debido a una elevada interacción polímero-carga y al mismo tiempo una interacción carga-carga reducida, lo que representa un problema para la procesabilidad de la mezcla de caucho durante la extrusión o el calandrado. En particular se muestra esta consecuencia en la estructura de superficie rugosa de los vulcanizados. Esto tiene como consecuencia que en el procedimiento de fabricación se dificulta el control del peso.

- Para la mejora de la procesabilidad de mezclas de caucho que contienen ácido silícico se han propuesto por ejemplo aditivos, tales como ésteres de ácidos grasos, sales de ácidos grasos o aceites minerales. Los aditivos mencionados tienen el inconveniente de que aumentan la capacidad de flujo, sin embargo al mismo tiempo reducen los valores de tensión con mayor alargamiento (por ejemplo del 100 % al 300 %) o también la dureza de los vulcanizados, de modo que la acción de refuerzo de la carga sufre pérdidas. Una dureza o rigidez demasiado baja del vulcanizado da como resultado, sin embargo, un comportamiento en la conducción del neumático poco satisfactorio especialmente en curvas.

- 55 El documento US 2012/029114 A1 describe neumáticos de una goma. Los neumáticos de este tipo comprenden un componente, que presenta una composición de goma reforzada con dióxido de silicio que comprende cauchos especiales de polibutadieno, elastómeros de estireno/butadieno funcionalizados y caucho de cis-1,4-poliisopreno.

- El documento EP 2 530 095 A1 describe neumáticos con una banda de rodadura perimetral en forma de una caperuza / base con una capa de goma de caperuza de banda de rodadura exterior, que comprende una banda de rodadura y una capa de goma de base de banda de rodadura, encontrándose la capa de goma de base de banda de rodadura al menos parcial o completamente por debajo de la capa de caucho de caperuza de banda de rodadura exterior. La composición de caucho de la goma de caperuza de banda de rodadura exterior comprende, con respecto a partes en peso por 100 partes en peso del caucho de banda de rodadura (phr), (A) de 55 a 85 phr de caucho de cis-1,4-polibutadieno y (B) de 45 a 15 phr al menos de un elastómero adicional a base de dieno, incluyendo caucho de cis-1,4-poliisopreno, (C) de 40 a 110 phr de una carga de refuerzo, siendo la carga de

refuerzo una combinación de un hollín de caucho de refuerzo y dióxido de silicio, comprendiendo la carga de refuerzo: (1) de 20 a 60 phr de hollín de refuerzo de caucho y (2) de 10 a 80 phr de ácido silícico; y (D) un agente de acoplamiento con una agrupación reactiva con grupos hidroxilo en el ácido silícico y otra agrupación del caucho de cis-1,4-polibutadieno que interacciona con dobles enlaces carbono-carbono.

5 El documento US 2012/309891 A1 describe ruedas de goma neumáticas, que están previstas para fines de alto rendimiento y presentan una banda de rodadura con configuración de caperuza / base con una capa de goma de caperuza de banda de rodadura rica en caucho de cis-1,4-polibutadieno especial que contiene ácido silícico. La composición de goma de la goma de caperuza de banda de rodadura exterior se basa en las siguientes partes en peso por 100 partes en peso del caucho de banda de rodadura (phr), (A) de aproximadamente 55 a 10 aproximadamente 85 phr de caucho de cis-1,4-polibutadieno especializado y (B) de aproximadamente 45 a aproximadamente 15 phr de al menos un elastómero adicional a base de dieno, incluyendo caucho de cis-1,4-poliisopreno, presentando el caucho de cis-1,4-polibutadieno especial una microestructura que comprende de aproximadamente el 96 % a aproximadamente el 99 % de unidades isoméricas cis-1,4, un peso molecular 15 promediado en número (Mn) en un intervalo de aproximadamente 150.000 a aproximadamente 200.000 y un índice de heterogeneidad (Mw / Mn) en un intervalo de aproximadamente 1,5 / 1 a aproximadamente 2,1 / 1, (B) de aproximadamente 40 a aproximadamente 110 phr de carga de refuerzo, siendo la carga de refuerzo una combinación de hollín de refuerzo de caucho y ácido silícico amorfo aromático (ácido silícico de precipitación), que está constituida por: (1) de aproximadamente 20 a aproximadamente 60 phr de hollín de refuerzo de caucho y (2) de 20 aproximadamente 10 a aproximadamente 80 phr de ácido silícico de precipitación; y (C) agente de acoplamiento con una agrupación reactiva con grupos hidroxilo en el ácido silícico de precipitación y otra agrupación del caucho de cis-1,4-polibutadieno que interacciona con dobles enlaces carbono-carbono.

25 El documento US 2011/136956 A1 divulga 1,4-polibutadieno, que está funcionalizado con un compuesto de organoazufre aromático. Se consigue una procesabilidad mejorada debido a viscosidad Mooney reducida y una mejor sensación al golpear y volar debido a compresión reducida y elevada restitución en la fabricación de un núcleo de pelota de golf. Además se ha divulgado una composición para la fabricación de un núcleo de pelota de golf incluyendo el mismo.

30 El documento US 2009/156751 A1 se refiere a un procedimiento de preparación para un 1,4-cis-polibutadieno aromático con funcionalidad de organoazufre, que comprende: polimerización de 1,3-butadieno o derivado de butadieno en presencia de un catalizador específico en un disolvente no polar, para preparar 1,4-cis-polibutadieno; y reacción del polibutadieno resultante con un compuesto de organoazufre aromático. Un 1,4-cis-polibutadieno aromático con funcionalidad de organoazufre preparado de este tipo no presenta ninguna región con peso molecular 35 ultraalto y tiene por consiguiente una distribución de peso molecular estrecha.

El documento US 2010/186859 A1 describe ruedas de goma neumáticas con una banda de rodadura periférica exterior, que está constituida por una composición de goma rica en cis-1,4-polibutadieno y rica en sílice, que contiene elastómeros especificados con temperaturas de transición vítrea espacialmente definidas en unión con 40 sílice y refuerzo de hollín especificado.

El documento US 2012/041129 A1 se refiere a mezclas de caucho que contienen silano con eventualmente cauchos de dieno funcionalizados y microgeles, a un procedimiento para su preparación así como a su uso para la fabricación de bandas de rodadura de automóvil resistentes al deslizamiento en húmedo y de baja resistencia a la 45 rodadura con alta resistencia al desgaste. Las mezclas de caucho contienen (A) al menos un caucho de dieno eventualmente funcionalizado con una cadena de polímero de unidades de repetición que se basan en al menos un dieno y eventualmente uno o varios monómeros aromáticos de vinilo y (B) eventualmente un gel de caucho de estireno / butadieno con un índice de hinchamiento en tolueno de 1 a 25 y con un tamaño de partícula de 5 a 1000 nm así como (C) un silano definido.

50 US2011/282001 A1 se refiere a cauchos de dieno funcionalizados y a su preparación, mezclas de caucho, que contienen estos cauchos de dieno funcionalizados, así como a su uso para la preparación de vulcanizados de caucho que sirven en particular para la fabricación de cuerpos moldeados de caucho altamente reforzados. Se prefiere especialmente el uso de neumáticos con resistencia a la rodadura especialmente baja y resistencia en 55 húmedo y a la abrasión especialmente alta. Los cauchos de dieno funcionalizados se obtienen mediante polimerización de dienos y eventualmente monómeros aromáticos de vinilo en un disolvente y reacción posterior con hidroximercaptanos de fórmula: HSR-OH, en la que R representa un grupo alquileo o alquilenilo C1-C36 lineal, ramificado o cíclico o un grupo arilo, presentando cada uno de estos grupos otro grupo hidroxilo como sustituyentes y pudiendo estar interrumpidos eventualmente por átomos de nitrógeno, oxígeno o azufre y presentando 60 eventualmente sustituyentes de arilo.

El documento US 2012/024441 A1 describe un neumático, que presenta una banda de rodadura de goma con una construcción de caperuza / base, que está constituida por una capa de caperuza de banda de rodadura exterior con una banda de rodadura exterior y una capa base de banda de rodadura que se encuentra por debajo de ésta, 65 estando constituida la capa de caperuza de banda de rodadura por varias de zonas de caperuza de oruga de goma alargadas, circundantes con propiedades físicas graduadas, extendiéndose las zonas de caperuza de protector

individualmente desde la banda de rodadura de caperuza del protector radialmente hacia dentro hacia la capa base del protector, estando constituidas las zonas de caperuza del protector por dos zonas de caperuza del protector primarias y una zona de caperuza del protector central. La zona de caperuza de banda de rodadura central comprende una composición de caucho vulcanizable, que se basa en 100 partes en peso de elastómero (phr) (A1) de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 phr de un caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión o en solución con un contenido de estireno de aproximadamente el 20 a aproximadamente el 40 por ciento en peso y una Tg de aproximadamente -55 °C a aproximadamente -20 °C; (A2) de aproximadamente 40 a aproximadamente 10 phr de un polibutadieno con un contenido de cis-1,4 de al menos el 90 %, un peso molecular promediado en número (Mn) superior a 175.000 y un índice de heterogeneidad (Mw / Mn) inferior a 2,5; (A3) de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 phr de dióxido de silicio; comprendiendo las zonas de caperuza del protector primarias una composición de caucho vulcanizable, que se basan en 100 partes en peso de elastómero (phr) (B1) de aproximadamente 60 a aproximadamente 90 phr de un caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución, que está funcionalizado con un grupo alcoxisilano, y al menos un grupo funcional seleccionado del grupo que está constituido por aminas primarias y tioles; (B2) de aproximadamente 40 a aproximadamente 10 phr de polibutadieno con una microestructura, que comprende de aproximadamente el 96 % a aproximadamente el 99 % de unidades isoméricas cis-1,4, de aproximadamente el 0,1 % a aproximadamente el 1 % de unidades isoméricas trans-1,4 y de aproximadamente el 1 % a aproximadamente el 3 % de unidades isoméricas vinil-1,2; un promedio en número del peso molecular (Mn) en un intervalo de aproximadamente 75.000 a aproximadamente 150.000 y un índice de heterogeneidad (Mw / Mn) en un intervalo de aproximadamente 3/1 a aproximadamente 5/1; y (B3) de aproximadamente 50 a aproximadamente 150 phr de dióxido de silicio.

Por tanto, el objetivo de la invención es facilitar composiciones de caucho vulcanizables, que presenten un buen comportamiento de procesamiento en la fabricación de neumáticos, bandas de rodadura o partes de neumáticos, no sufriendo pérdidas los neumáticos, las bandas de rodadura o partes de neumáticos en sus propiedades dinámico-mecánicas, en particular en cuanto a la resistencia a la rodadura, resistencia al deslizamiento en húmedo y/o resistencia mecánica.

Se encontró sorprendentemente que este objetivo se consigue con composiciones de caucho vulcanizables que contienen al menos los siguientes componentes

- a) al menos un polímero funcionalizado,
- b) al menos un polibutadieno modificado con una proporción de unidades cis-1,4 de > 95 % en peso y un contenido de 1,2-vinilo de < 1 % en peso, estando modificado el polibutadieno tras la polimerización por medio de cloruros de azufre,
- c) al menos un ácido silícico,
- d) al menos otra carga,
- e) al menos un agente de vulcanización,
- f) al menos un aceite y
- g) eventualmente al menos otro aditivo de caucho, en las que

el polibutadieno modificado presenta un aumento repentino de la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) en al menos el 50 %, con respecto a la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) del polibutadieno antes de la adición de los cloruros de azufre.

Descripción de las figuras

La **figura 1** muestra la evaluación gráfica del termograma del 2º calentamiento mediante el trazado de tres líneas rectas para la determinación de la temperatura de transición vítrea de los cauchos. La temperatura de transición vítrea Tg se obtiene como temperatura de punto medio de los puntos de corte Y y Z. La realización experimental del procedimiento DSC se describe de manera detallada en el desarrollo posterior de esta solicitud.

La **figura 2** comprende una representación gráfica de los valores para el índice de rigidez (SI) así como el índice de resistencia a la rodadura (RRI), que se determinaron para los ejemplos 1 a 10.

La **figura 3** muestra perfiles de matriz tipo Garvey de los materiales extruidos de vulcanizados de acuerdo con los ejemplos 1-4 (numeración de acuerdo con la tabla 6 de los ejemplos) fabricados a 100 °C.

La **figura 4** muestra perfiles de matriz tipo Garvey de los materiales extruidos de vulcanizados de acuerdo con los ejemplos 1-4 (numeración de acuerdo con la tabla 6 de los ejemplos) fabricados a 120 °C.

La **figura 5** muestra perfiles de matriz tipo Garvey de los materiales extruidos de vulcanizados de acuerdo con los ejemplos 1, 2, 5 y 6 (numeración de acuerdo con la tabla 6 de los ejemplos) fabricados a 90 °C.

La **figura 6** muestra perfiles de matriz tipo Garvey de los materiales extruidos de vulcanizados de acuerdo con los ejemplos 7 y 8 (numeración de acuerdo con la tabla 6) fabricados a 100 °C o 120 °C.

Pudo determinarse que mediante la adición de polibutadienos modificados (componente b) se influye positivamente en la capacidad de flujo de composiciones de caucho y conduce a vulcanizados con buen comportamiento dinámico y dureza/rigidez claramente elevada, lo que es especialmente importante en la procesabilidad de neumáticos, bandas de rodadura o partes de neumáticos.

5

Componente a):

Preferentemente en el caso del polímero funcionalizado se trata de polímeros de dieno funcionalizados o copolímeros de dieno que pueden obtenerse mediante copolimerización de dienos con monómeros aromáticos de vinilo. De manera especialmente preferente, el polímero funcionalizado es un polibutadieno, un poliisopreno, un copolímero de butadieno-isopreno, un copolímero de butadieno-estireno (SSBR), un copolímero de isopreno-estireno o un terpolímero de butadieno-isopreno-estireno.

10

En tanto que en el caso del polímero funcionalizado usado como componente a) se trate de un polibutadieno modificado, éste debe ser distinto del componente b).

15

En particular preferentemente se usa como componente a) al menos un copolímero de butadieno-estireno (SSBR). Por SSBR se entiende cauchos que se preparan en un proceso en solución a base de compuestos aromáticos de vinilo y dienos, preferentemente dienos conjugados (H. L. Hsieh, R. P. Quirk, Marcel Dekker Inc. New York-Basel 1996, pág. 447-469; Houben-Weilo, *Methoden der Organischen Chemie*, Thieme Verlag, Stuttgart, 1987, volumen E 20, páginas 114 a 134; *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*, vol. A 23, Rubber 3. Synthetic, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, pág. 240-364).

20

Los monómeros aromáticos de vinilo adecuados son estireno, o-, m- y p-metilestireno, mezclas técnicas de metilestireno, p-terc-butilestireno, α -metilestireno, p-metoxiestireno, vinilnaftaleno, divinilbenceno, trivinilbenceno y divinilnaftaleno. Se prefiere estireno. El contenido de compuesto aromático de vinilo introducido de manera polimerizada se encuentra preferentemente en el intervalo del 5 % al 50 % en peso, de manera especialmente preferente en el intervalo del 10 % al 40 % en peso. Las diolefinas adecuadas son 1,3-butadieno, isopreno, 1,3-pentadieno, 2,3-dimetilbutadieno, 1-fenil-1,3-butadieno y 1,3-hexadieno. Se prefieren 1,3-butadieno e isopreno. El contenido de dienos introducidos de manera polimerizada se encuentra en el intervalo del 50 % al 95 % en peso, preferentemente en el intervalo del 60 % al 90 % en peso. El contenido de grupos vinilo en el dieno introducido de manera polimerizada se encuentra en el intervalo del 10 % al 90 %, el contenido de dobles enlaces 1,4-trans se encuentra en el intervalo del 10 % al 80 % y el contenido de dobles enlaces 1,4-cis es complementario a la suma de grupos vinilo y dobles enlaces 1,4-trans. El contenido de vinilo del SSBR asciende preferentemente a > 10 %.

25

30

35

Habitualmente, los monómeros polimerizados y las configuraciones de dieno distintas están distribuidos en el polímero de manera estadística.

40

La preparación de estos cauchos de compuesto aromático de vinilo/dieno como **componente de caucho a)** para las mezclas de caucho de acuerdo con la invención se realiza en particular mediante polimerización en solución aniónica, es decir por medio de un catalizador a base de metal alcalino o metal alcalinotérreo en un disolvente orgánico.

45

Los cauchos de compuesto aromático de vinilo/dieno polimerizados en solución tienen viscosidades Mooney (ML 1+4 a 100 °C) en el intervalo de 20 a 150 unidades Mooney (UM), preferentemente en el intervalo de 30 a 100 unidades Mooney. En particular, los tipos de SSBR de alto peso molecular con viscosidades Mooney de > 80 UM pueden contener aceites en cantidades de 30 a 100 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de caucho. Los cauchos de SSBR libres de aceite presentan temperaturas de transición vítrea en el intervalo de -70 °C a -10 °C, determinadas mediante análisis térmico diferencial (DSC).

50

SSBR puede ser tanto lineal como ramificado o puede estar modificado en grupos terminales. Por ejemplo se mencionan tales tipos en los documentos **DE 2 034 989 C2** y **JP-A-56-104 906**. Como agente de ramificación se usa preferentemente tetracloruro de silicio o tetracloruro de estaño.

55

La introducción de grupos funcionales en los extremos de cadena polimérica y/o en las partes iniciales de cadena polimérica permite una unión física o química de estos extremos o estas partes iniciales de cadena polimérica a la superficie de carga. Debido a ello se limita su movilidad y por consiguiente se reduce la disipación de energía en caso de sollicitación dinámica de la banda de rodadura. Al mismo tiempo, estos grupos funcionales pueden mejorar la dispersión de la carga en la banda de rodadura, lo que puede conducir a una debilitación de la red de carga y con ello a una disminución adicional de la resistencia a la rodadura.

60

Para este fin se han desarrollado numerosos procedimientos para la modificación de grupos terminales. Por ejemplo se describe en el documento **EP0180141A1** el uso de 4,4'-bis(dimetil-amino)benzofenona o N-metilcaprolactama como reactivos de funcionalización. También el uso de óxido de etileno y N-vinilpirrolidona se conoce por el documento **EP0864606A1**. Una serie de otros posibles reactivos de funcionalización se menciona en el documento **US4417029**. Ciertos procedimientos para la introducción de grupos funcionales en las partes iniciales de la cadena

65

polimérica por medio de iniciadores de polimerización aniónicos funcionales se han descrito, por ejemplo, en los documentos **EP0513217A1** y **EP0675140A1** (iniciadores con grupo hidroxilo protegido), **US20080308204A1** (iniciadores que contienen tioéter) así como en los documentos **US5792820**, **EP0590490A1** y **EP0594107A1** (amidas alcalinas de aminas secundarias como iniciadores de polimerización).

El grupo carboxilo como ligando bidentado muy polar puede interaccionar especialmente bien con la superficie de la carga de sílice en la mezcla de caucho. Se conocen procedimientos para la introducción de grupos carboxilo a lo largo de la cadena polimérica de cauchos de dieno preparados en disolución y se describen por ejemplo en los documentos **DE2653144A1**, **EP1000971A1**, **EP1050545A1**, **WO2009034001A1**.

La introducción de grupos carboxilo en los extremos de cadena de cauchos de dieno se ha descrito igualmente, así por ejemplo en el documento **US3242129** o **US4465809** mediante reacción de los extremos aniónicos de cadena polimérica con CO_2 .

En particular silanos y ciclosiloxanos con en total al menos dos sustituyentes halógeno y/o alcoxi y/o ariloxi en el silicio son muy adecuados para la funcionalización de grupos terminales de cauchos de dieno, dado que puede intercambiarse uno de los sustituyentes mencionados en el átomo de Si fácilmente en una reacción de sustitución rápida por un extremo aniónico de cadena polimérica de dieno y el otro o los otros sustituyentes de los sustituyentes mencionados anteriormente se encuentra o se encuentran a disposición en el Si como grupo funcional, que puede interaccionar, eventualmente tras la hidrólisis, con la carga de la mezcla de banda de rodadura. Ejemplos de silanos de este tipo se encuentran en los documentos **US3244664**, **US4185042**, **EP0778311A1** y **US20050203251A1**.

El documento **WO2012/065908A1** describe 1-oxa-2-silacicloalcanos como reactivos de funcionalización para la introducción de grupos terminales hidroxilo en polímeros de dieno. Estos 1-oxa-2-silacicloalcanos no presentan los inconvenientes de los silanos descritos en el párrafo anterior, tales como la reacción de varios extremos aniónicos de cadena polimérica por molécula de silano, la escisión de componentes perturbadores y el acoplamiento con formación de enlaces Si-O-Si durante el procesamiento y el almacenamiento.

Todos los polímeros funcionalizados conocidos por el estado de la técnica pueden usarse para la composición de caucho de acuerdo con la invención.

Como polímero funcionalizado se usa preferentemente un copolímero de butadieno-estireno con grupos terminales funcionalizados (SSBR con grupos terminales funcionalizados), preparado mediante polimerización en solución. Preferentemente en el caso de los grupos funcionales se trata de grupos hidroxilo y/o carboxilo, siloxilo. En una forma de realización se trata en el caso de los grupos funcionales de grupos hidroxilo y/o carboxilo y/o siloxilo.

Preferentemente, el copolímero de butadieno-estireno con grupos terminales funcionalizados para la composición de caucho de acuerdo con la invención presenta viscosidades Mooney (ML 1+4 a 100 °C) de 10 a 200, preferentemente de 30 a 150 unidades Mooney y pesos molares promedio (promedio en número, M_n) de 10.000 a 2.000.000 g/mol, preferentemente de 100.000 a 1.000.000 g/mol.

Para la composición de caucho vulcanizable de acuerdo con la invención presenta el copolímero de butadieno-estireno con grupos terminales funcionalizados preferentemente temperaturas de transición vítrea de -110 °C a +20 °C, preferentemente -110 °C a 0 °C.

Los polibutadienos se usan como partes constituyentes importantes de mezclas de caucho en la industria de neumáticos, deseándose una mejora de las propiedades finales, tal como por ejemplo una reducción de la resistencia a la rodadura y del desgaste. Otro campo de aplicación son núcleos de pelotas de golf o suelas de zapato, teniendo prioridad en este caso una alta elasticidad de rebote. Los polibutadienos con una alta proporción de unidades cis-1,4 se producen desde hace mucho tipo a escala industrial y se usan para la fabricación de neumáticos y otros artículos de goma así como para la modificación de la resistencia al choque de poliestireno.

Para la obtención de altas proporciones de unidades cis-1,4 se usan actualmente casi de manera exclusiva catalizadores a base de compuestos de tierras raras, tal como se describen por ejemplo en los documentos **EP-A 1 0 011 184** y **EP-A1 0 007 027**.

Por el estado de la técnica se sabe que los polibutadienos especialmente catalizados con neodimio en el grupo de los polibutadienos altamente cis presentan propiedades especialmente ventajosas en cuanto a la resistencia a la rodadura, desgaste y elasticidad de rebote. En la preparación de los polibutadienos desempeñan un papel importante los sistemas de catalizador usados.

El catalizador de neodimio usado técnicamente por ejemplo es un sistema de Ziegler/Natta que se forma de varios componentes de catalizador. En la formación del catalizador se forman en la mayoría de los casos centros de catalizador distintos, que pueden distinguirse en el polímero por medio de una distribución de masa molar al menos bimodal. En el sistema de catalizador de Ziegler/Natta se mezclan los 3 componentes de catalizador conocidos, en la mayoría de los casos constituidos por una fuente de neodimio, una fuente de cloruro y un compuesto de

organoaluminio de la manera más diversa en determinadas condiciones de temperatura, preparándose el sistema de catalizador con o sin envejecimiento para la polimerización.

Por el estado de la técnica se conocen varios procedimientos de preparación para sistemas de catalizador de Ziegler/Natta, que se usan para la preparación de polibutadienos.

El documento **EP 0 127 236** describe por ejemplo un procedimiento, en el que el catalizador se prepara mediante el mezclado de óxidos de neodimio, alcoholatos de neodimio y carboxilatos con haluros organometálicos así como un compuesto orgánico a una temperatura de 20 °C a 25 °C. También es posible realizar el mezclado de estos cuatro componentes a de 50 °C a 80 °C. En esta variante se enfría la mezcla hasta 20 °C a 25 °C, entonces se añade DIBAH.

Por el documento **EP 1 176 157 B1** se conoce un procedimiento para la preparación de polibutadienos con proporción reducida de viscosidad en solución/viscosidad Mooney, en el que se realiza la preparación de catalizador con preformación. A este respecto se mezcla en primer lugar el versatato de neodimio con DIBAH e isopreno a 50 °C, a continuación se enfría esta mezcla hasta 5 °C, después se añade sesquicloruro de etilaluminio (EASC). El envejecimiento puede durar de varios minutos a varios días a una temperatura entre 10 °C y -80 °C. Durante la polimerización se añaden comonomeros, tal como por ejemplo un bisdieno, para aumentar el grado de ramificación del polímero y por consiguiente para obtener también la proporción muy estrecha de viscosidad en solución / viscosidad Mooney. El polímero ramificado obtenido a este respecto tiene por molécula mediante el acoplamiento a través del bisdieno al menos 4 extremos de cadena libres, mientras que las moléculas lineales tienen sólo 2 extremos de cadena.

El número de los extremos de cadena en el polímero es responsable de la disipación de energía. Cuanto más alto sea el número de extremos de cadena libres, más alta es la disipación de energía mediante el polímero. Sin embargo, cuanto más baja sea la disipación de energía del polímero, más baja es por ejemplo la resistencia a la rodadura y mejor es la elasticidad de rebote del polímero. De manera correspondiente a esto, las propiedades finales de un polímero lineal con sólo 2 extremos de cadena por molécula son siempre mejores que las de un polímero ramificado con igual masa molar.

Preferentemente se usan catalizadores de Ziegler-Natta a base de compuestos de metales de tierras raras, tales como compuestos de cerio, lantano, praseodimio, gadolinio o neodimio que son solubles en hidrocarburos. De manera especialmente preferente se usan las sales correspondientes de metales de tierras raras como catalizadores de Ziegler-Natta, tales como fosfonatos de neodimio, carboxilatos de neodimio, en particular neodecanoato de neodimio, octanoato de neodimio, naftenato de neodimio, 2,2-dietil-hexanoato de neodimio o 2,2-dietil-heptanoato de neodimio, así como las correspondientes sales de lantano o praseodimio. Además comprenden los catalizadores de Ziegler-Natta que pueden usarse también sistemas de catalizador a base de metalocenos, tal como se describen por ejemplo en los documentos **EP-A 1025136** y **EP-A 1078939**.

Se sabe que los polímeros preparados comercialmente tienen una distribución de masa molar estadística, influyendo la preparación de catalizador en la anchura de la distribución de masa molar.

Esto permite en primer lugar la generación de polímeros base de bajo peso molecular, lo que tiene la gran ventaja de permitir, en las técnicas de polimerización en solución empleadas habitualmente, bajas viscosidades en el "cemento" (disolución del polímero en el medio de disolvente orgánico, que se usa en la polimerización) y por tanto permite un funcionamiento con contenidos de sólido más altos en el "cemento", dado que se consigue un mejor transporte del calor. También puede reducirse el flujo en frío de polímeros de dieno de este tipo, de modo que pueden estirarse mucho más con aceite.

Se sabe además que pueden prepararse polidienos con bajo flujo en frío, cuando se tratan los polímeros de dieno tras la polimerización con dicloruro de diazufre, dicloruro de azufre, cloruro de tionilo, dibromuro de diazufre o bromuro de tionilo (documento **DE-AS 12 60 794**).

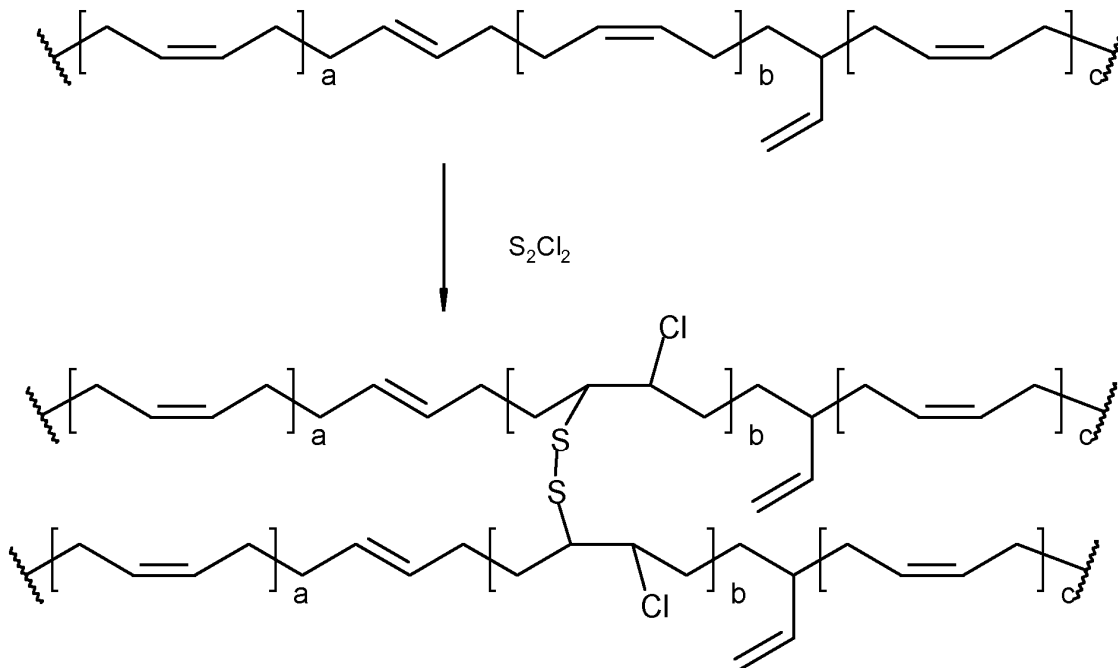
El documento **DE 44 36 059 A1** describe igualmente un procedimiento para la elevación repentina del peso molecular de cauchos de dieno catalizados con Nd, reduciéndose el olor propio del polímero mediante una etapa de distensión tras la polimerización, para separar a este respecto todas las partes constituyentes de bajo punto de ebullición de la mezcla de reacción.

Componente b):

Pueden usarse todos los polibutadienos conocidos por el estado de la técnica para la composición de caucho de acuerdo con la invención como componente b), siempre que se haya elevado otra vez su viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) tras la polimerización mediante modificación. Las modificaciones de este tipo las conoce el experto con las denominaciones "elevación repentina de la viscosidad Mooney", "Mooney que ha saltado", "salto de Mooney" o "Mooney-jump".

Esta modificación se realiza normalmente mediante reacción con cloruros de azufre.

La denominación “elevación repentina de la viscosidad Mooney” y sus modificaciones, tales como por ejemplo “Mooney que ha saltado”, “salto de Mooney” o “Mooney-jump”, se refieren a técnicas según las cuales se eleva considerablemente la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) de los polímeros tras la polimerización o se eleva el grado de ramificación. Habitualmente se modifica el polímero con S_2Cl_2 , para ramificar el polímero de acuerdo con la siguiente ecuación de reacción esquemática a través de un puente de azufre:



El grado de ramificación o la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) se eleva por consiguiente. El esquema de reacción mostrado anteriormente describe el “salto de Mooney” a modo de ejemplo para un polibutadieno altamente cis, pudiéndose realizar esta reacción también en otros polímeros que contienen dieno.

Para la clarificación de la terminología se entiende tal como sigue:

Viscosidad Mooney de partida: viscosidad Mooney (ML 1+4 100 °C) tras la polimerización del polímero.

Viscosidad Mooney final: viscosidad Mooney (ML 1+4 100 °C) tras la modificación o salto de Mooney o reacción de salto del polímero (polímero de salto).

Polímero de salto: polibutadieno tras la modificación, tras el salto de Mooney o tras la reacción de salto

Preferentemente se polimeriza el polibutadieno modificado mediante polimerización en solución en presencia al menos de un disolvente orgánico inerte y en presencia de al menos un catalizador a base de compuestos de neodimio en un intervalo de temperatura de -20 °C a 150 °C, se detiene la polimerización mediante adición de compuestos próticos y se modifica el polímero por medio de cloruros de azufre.

Preferentemente se tratan los cloruros de azufre antes de la adición con un ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso.

Preferentemente, en el caso de los cloruros de azufre se trata de dicloruro de diazufre, cloruro de azufre, bromuro de azufre, dicloruro de azufre, cloruro de tionilo, dibromuro de diazufre y/o bromuro de tionilo.

De manera especialmente preferente, en la composición de caucho vulcanizable se usa un polibutadieno modificado como componente b), cuya viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) se elevó en el contexto de la reacción de modificación anterior mediante reacción del polibutadieno con cloruros de azufre en al menos el 50 %, con respecto a la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) del polibutadieno antes de la adición de los cloruros de azufre.

Preferentemente, el polibutadieno modificado tras la polimerización presenta una viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) (viscosidad Mooney de partida) de al menos 20 UM, preferentemente de 20 - 25 UM, de manera especialmente preferente de al menos 40 UM y tras la adición de cloruros de azufre presenta una viscosidad Mooney (ML 1+4 a

100 °C) (viscosidad Mooney final) de al menos 30 UM, preferentemente de 40 - 50 UM, de manera especialmente preferente de 60 -80 UM, ascendiendo el contenido de gel a menos del 1 % en peso.

Preferentemente, para la composición de caucho vulcanizable de acuerdo con la invención se usan polibutadienos catalizados con neodimio (NdBR) de alto peso molecular con una proporción de unidades cis-1,4 de > 95 % en peso y un contenido de 1,2-vinilo de < 1 % en peso, modificándose los NdBR de manera que su viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) se elevó tras la polimerización.

Preferentemente se modifica el NdBR tras la polimerización con cloruros de azufre.

Una forma de realización preferente de la composición de caucho vulcanizable de acuerdo con la invención presenta:

- a) de 50 a 90 partes en peso, preferentemente de 60 a 70 partes en peso de al menos un copolímero de butadieno-estireno en solución (SSBR) funcionalizado (libre de aceite) con una temperatura de transición vítrea (Tg) en el intervalo de -110 °C a +20 °C con respecto al SSBR libre de aceite,
- b) 10 - 50 partes en peso, preferentemente de 20 a 40 partes en peso de al menos un polibutadieno catalizado con neodimio modificado (NdBR) con una viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) de al menos 30 UM,
- c) 50 - 120 partes en peso, preferentemente 60 - 100 partes en peso de al menos un ácido silícico,
- d) 2 - 25 partes en peso, preferentemente 5 - 10 partes en peso de al menos otra carga,
- e) 1 - 5 partes en peso, preferentemente 2 - 4 partes en peso de al menos un agente de vulcanización,
- f) 5 - 50 partes en peso, preferentemente 10 - 40 partes en peso de al menos un aceite,
- g) eventualmente 1 - 7 partes en peso, preferentemente 2 - 5 partes en peso de al menos un aditivo de caucho,

refiriéndose las indicaciones de partes en peso para los componentes c) a g) en cada caso a 100 partes en peso de caucho total, es decir la suma de componentes a) y b).

Las temperaturas de transición vítrea de los cauchos usados como componente a) se determinan por medio de DSC (*differential scanning calorimetry*, calorimetría de barrido diferencial) según las normas DIN EN ISO 11357-1 y DIN EN 61006. La calibración de la temperatura se realiza por medio de las temperaturas iniciales de la transición sólido-líquido (desviaciones de la línea base inicial y de la curva de fusión creciente) de indio (156,6 °C) y de plomo (328 °C). Antes del inicio del 1^{er} ciclo de calentamiento se enfría la muestra con nitrógeno líquido con una velocidad de enfriamiento de 320 K/min hasta -130 °C. El siguiente calentamiento se realiza con lavado con gas nitrógeno a una tasa de calentamiento de 20 K/min hasta una temperatura de 150 °C. Después se enfría la muestra con nitrógeno líquido hasta -130 °C y se calienta con 20 K/min. Para la evaluación se consulta el termograma del 2º calentamiento. La evaluación se realiza gráficamente mediante trazado de tres líneas rectas (véase la figura 1). La temperatura de transición vítrea Tg se obtiene como temperatura de punto medio de los puntos de corte Y y Z.

Para la determinación de la temperatura de transición vítrea de cauchos estirados con aceite debe separarse el aceite del caucho. La separación del aceite puede realizarse mediante extracción agotadora con metanol en un extractor de Soxhlet, separándose antes de la determinación de la temperatura de transición vítrea la acetona adherente con vacío hasta obtener un peso constante. Como alternativa puede separarse el aceite también mediante precipitación de una solución toluénica de caucho con ayuda de metanol. Para ello se corta en piezas el caucho estirado con aceite y se disuelve en tolueno a temperatura ambiente con agitación (1 g de caucho disuelto en 50 g de tolueno). Después se introduce gota a gota la solución toluénica de caucho lentamente en 500 g de metanol con agitación a temperatura ambiente. El caucho coagulado se aísla, el disolvente adherente se separa mecánicamente mediante compresión y a continuación se seca a vacío hasta obtener un peso constante.

Componente c):

De acuerdo con la invención se usa al menos una carga de refuerzo clara como **componente c)**. Pueden usarse también varias cargas de refuerzo claras como componente c). "Clara" en el sentido de la invención excluye en particular hollín. En el caso de la carga clara de refuerzo se trata preferentemente de ácido silícico (SiO₂) u óxido de aluminio (Al₂O₃) o mezclas de los mismos.

Si se usa ácido silícico o "sílice" (**Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry**, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, "Silica", pág. 635-647), entonces se trata de ácido silícico pirogénico (en el mismo sitio, pág. 635-647) o de ácido silícico de precipitación (en el mismo sitio, pág. 642-647). Los ácidos silícicos de precipitación se obtienen mediante tratamiento de vidrio soluble con ácidos inorgánicos, usándose preferentemente

ácido sulfúrico. Los ácidos silícicos pueden encontrarse eventualmente también como óxidos mixtos con otros óxidos metálicos, tales como óxidos de Al, de Mg, de Ca, de Ba, de Zn, de Zr, de Ti. Se prefieren ácidos silícicos de precipitación con superficies específicas de 5 a 1000 m²/g, preferentemente de 20 a 400 m²/g, en cada caso determinadas según BET. Para la fabricación de bandas de rodadura con baja resistencia a la rodadura se prefieren ácidos silícicos de precipitación altamente dispersables. Ejemplos de ácidos silícicos altamente dispersables preferentes incluyen por ejemplo: Perkasil® KS 430 (AKZO), BV 3380 y Ultrasil®7000 (Evonik-Degussa), Zeosil® 1165, MP 1115 MP y HRS 1200 MP (Rhodia), Hi-Si1 2000 (PPG), Zeopol® 8715, 8741 ó 8745 (Huber), Vulkasil® S, N y C de Lanxess y ácidos silícicos de precipitación tratados, como por ejemplo ácidos silícicos "impurificados" con aluminio, que se describen en el documento EP-A-0 735 088. Pueden usarse uno o varios tipos de ácidos silícicos.

Igualmente puede usarse óxido de aluminio, por ejemplo como óxido de aluminio altamente dispersable, tal como se describe en el documento **EP-A-0 810 258**. Los ejemplos incluyen: Al₂₅ o CR125 (Baikowski), APA-10ORDX (Condea), óxido de aluminio C (Degussa) y AKP-GO 15 (Sumitomo Chemicals).

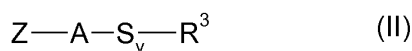
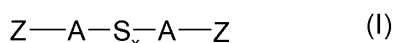
La carga de refuerzo clara puede encontrarse en forma de polvos, microperlas, granulados o esferas. En una forma de realización preferente se usan ácidos silícicos y/o óxidos de aluminio. Se prefieren especialmente ácidos silícicos, en particular ácidos silícicos de precipitación.

El contenido total de carga oxídica que contiene grupos hidroxilo se encuentra habitualmente en el intervalo de 50 hasta 120 partes en peso, preferentemente en el intervalo de 60 a 100 partes en peso y de manera especialmente preferente de 25 a 90 partes en peso con respecto a 100 partes en peso de cauchos totales libres de aceite (suma de a) y b)).

Ha dado buen resultado además usar la al menos una carga clara (componente c) junto con al menos un alcoxisilano que contiene polisulfuro. Según esto se trata de los denominados agentes de acoplamiento para la dispersión y la incorporación de la carga de refuerzo en la matriz elastomérica. Éstos llevan, tal como sabe el experto, dos tipos de grupos funcionales, el grupo alcoxisililo que se une a la carga clara, y el grupo que contiene azufre que se une al elastómero. De acuerdo con la invención pueden usarse en combinación uno o varios de los alcoxisilanos que contienen polisulfuro.

Como alcoxisilanos que contienen polisulfuro son especialmente adecuados aquéllos de las siguientes fórmulas (I) y (II), sin que hayan de entenderse las siguientes definiciones de manera limitativa. En caso de los de fórmula (I) se trata de aquéllos que llevan en ambos lados del azufre central un grupo sililo correspondientemente sustituido, mientras que esto es el caso en la fórmula (II) sólo en un lado.

Pueden usarse, por consiguiente, alcoxisilanos que contienen polisulfuro de fórmula general (I) o (II)



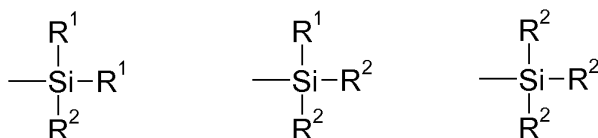
en la que

x representa un número entero de 2 a 8,

y representa un número entero de 1 a 8,

A son iguales o distintos y representan un grupo de hidrocarburo divalente ("espaciador"),

Z son iguales o distintos y tienen una de las fórmulas indicadas a continuación



en las que

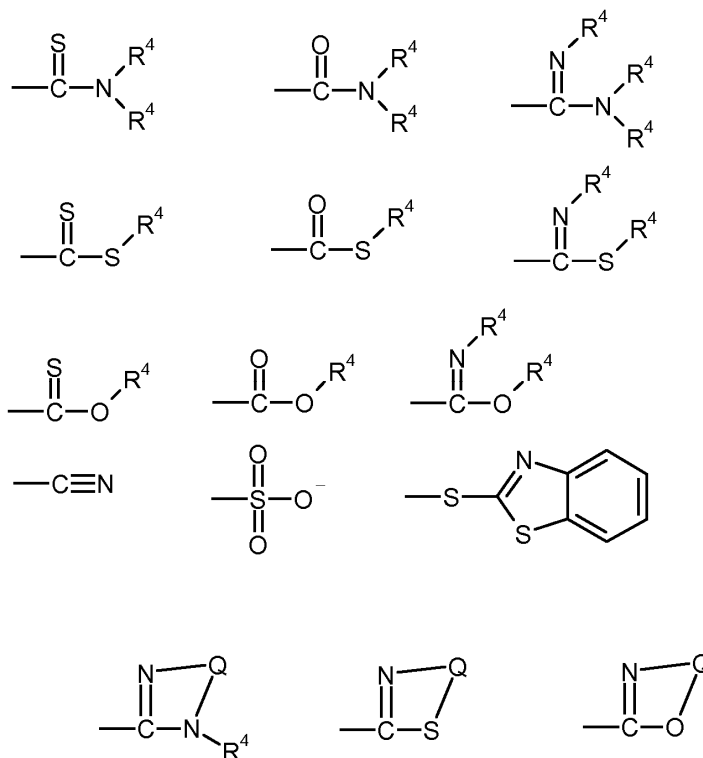
R¹ pueden ser iguales o distintos, sustituidos o no sustituidos y representan un grupo alquilo C₁-C₁₈, un grupo cicloalquilo C₅-C₁₈ o grupo arilo C₆-C₁₈ y

R² pueden ser iguales o distintos, sustituidos o no sustituidos y representan un grupo alcoxi C₁-C₁₈, un grupo cicloalcoxi C₅-C₁₈ o grupo ariloxi C₆-C₁₈,

y

R³ significa hidrógeno, alquilo de cadena lineal o ramificado, pudiendo estar interrumpida la cadena de alquilo opcionalmente por uno o varios, preferentemente hasta cinco heteroátomos, en particular oxígeno, azufre o N(H), arilo, preferentemente arilo C₆-C₂₀ y/o un resto con las siguientes estructuras

5



en las que

10 R⁴ representa un resto alifático, heteroalifático, cicloalifático, aromático o heteroaromático con 1 a 20, preferentemente 1 a 10, átomos de carbono y con opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos, preferentemente oxígeno, nitrógeno o azufre.

15 En los alcoxisilanos que contienen polisulfuro de fórmula general (I) es el número x preferentemente un número entero de 2 a 5. En el caso de una mezcla de alcoxisilanos que contienen polisulfuro de la fórmula (I) indicada anteriormente, y en particular en el caso de mezclas habituales, que pueden obtenerse en el comercio, representa "x" un valor medio que se encuentra preferentemente en el intervalo de 2 a 5 y en particular en la proximidad de 2 ó 4. La invención puede realizarse ventajosamente con sulfuros de alcoxisilano con x=2 y x=4.

20 En los alcoxisilanos que contienen polisulfuro de fórmulas generales (I) y (II) son los grupos sustituidos o no sustituidos A iguales o distintos y representan preferentemente un grupo de hidrocarburo divalente alifático, heteroalifático, aromático o heteroaromático, que está saturado o mono- o poliinsaturado y presenta de 1 a 20, preferentemente de 1 a 18 átomos de carbono así como opcionalmente de 1 a 3 heteroátomos, en particular oxígeno, azufre o nitrógeno. Como grupo A son adecuados en particular grupos alquilenos C₁-C₁₈ o grupos arilenos C₆-C₁₂, prefiriéndose especialmente grupos alquilenos C₁-C₁₀, en particular grupos alquilenos C₂-C₄ y de manera muy especialmente preferente propileno.

30 En los alcoxisilanos que contienen polisulfuro de fórmulas generales (I) y (II) son R¹ iguales o distintos y significan preferentemente alquilo C₁-C₆, ciclohexilo o fenilo, de manera especialmente preferente alquilo C₁-C₄ y en particular metilo y/o etilo.

35 En los alcoxisilanos que contienen polisulfuro de fórmulas generales (I) y (II) son R² iguales o distintos y significan preferentemente alcoxi C₁-C₁₀, de manera especialmente preferente alcoxi C₁-C₈, en particular metoxi y/o etoxi, cicloalcoxi C₅-C₈, de manera especialmente preferente ciclohexiloxi, o ariloxi C₆-C₁₄, de manera especialmente preferente fenoxi.

Estos denominados alcoxisilanos que contienen polisulfuro "simétricos" así como distintos procedimientos para su preparación se han descrito por ejemplo en los documentos **US-A-5.684.171** y **US-A-5.684.172**, que indican para x en el intervalo de 2 a 8 una lista detallada de compuestos conocidos.

El alcoxisilano que contiene polisulfuro es preferentemente un polisulfuro, en particular un disulfuro o un tetrasulfuro de bis-trialcoxisilil(C₁-C₄)propilo, aún más preferentemente bis-trialcoxisilil(C₁-C₄)propilo y en particular bis(2-etoxisililpropilo) o bis(3-trimetoxisililpropilo) o bis(trietoxisililpropilo). El disulfuro de bis(trietoxisililpropilo) o TESPd de fórmula [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂ puede obtenerse por ejemplo por Evonik Degussa con las denominaciones Si266 o Si75 (en el segundo caso en forma de una mezcla de disulfuro y polisulfuro) o también por la empresa Witco con la denominación Silquest A 1589. El tetrasulfuro de bis(trietoxisililpropilo) o TESPT de fórmula [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂ puede obtenerse por ejemplo por Evonik Degussa con la denominación SI 69 (o X-50S con el 50 % en peso de hollín como vehículo) o por la empresa Witco con la denominación Silquest A 1289 (tratándose en ambos casos de una mezcla comercial de polisulfuro con un valor promedio para x en la proximidad de 4).

Los alcoxisilanos que contienen polisulfuro se usan en las mezclas de caucho de acuerdo con la invención de manera conveniente con del 6 % al 12 % en peso, preferentemente del 1 % al 10 % en peso, con respecto al 100 % en peso de ácido silícico.

Componente d):

La composición vulcanizable de acuerdo con la invención contiene como componente d) al menos otra carga. Como cargas pueden usarse por ejemplo hollín, sulfato de bario, dióxido de titanio, óxido de cinc, óxido de calcio, carbonato de calcio, óxido de magnesio, óxido de aluminio, óxido de hierro, hidróxido de aluminio, hidróxido de magnesio, silicatos de aluminio, tierra de diatomeas, talco, caolines, bentonitas, nanotubos de carbono, teflón (este último preferentemente en forma de polvo) o silicatos. Preferentemente se usa hollín.

Como hollines han dado buen resultado hollines del tipo HAF, ISAF y SAF, que se usan habitualmente en neumáticos y en particular en los protectores de neumáticos. Como ejemplos de estos hollines pueden mencionarse N110, N115, N220, N134, N234, N339, N347 y N375, que se conocen suficientemente por el experto y pueden obtenerse comercialmente por diversos fabricantes.

Si se usa hollín como otra carga, entonces asciende la proporción del ácido silícico (componente c) sin embargo a más del 50 % en peso, preferentemente a más del 75 % en peso, con respecto a la cantidad total de las cargas usadas en forma de componentes c) y d). La proporción de hollín es entonces inferior al 50 % en peso y más preferentemente inferior al 40 % en peso. En una forma de realización preferente se añade a las composiciones de caucho de acuerdo con la invención hollín en cantidades de 2 a 25 partes en peso, preferentemente 5 - 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de caucho total libre de aceite.

Componente e):

De acuerdo con la invención se usa al menos un agente de vulcanización como **componente e)**. Pueden usarse también varios agentes de vulcanización. A continuación se mencionan algunos ejemplos.

Para la reticulación de la composición de caucho de acuerdo con la invención es adecuado o bien azufre en forma de azufre elemental o en forma de un agente donador de azufre. El azufre elemental se usa como azufre soluble o insoluble.

Por azufre soluble se entiende la única forma estable a temperaturas habituales, el ciclooctaazufre amarillo (S₈) o α-S, que está constituido por típicos cristales rómbicos y es muy soluble en sulfuro de carbono. Así se disuelven a 25 °C en 100 g de CS₂ 30 g de α-S (entrada "Schwefel" del online Römpp Chemie Lexikons, Stand August 2004, Georg Thieme Verlag Stuttgart).

Por azufre insoluble se entiende una modificación de azufre que no tiende a la denominada eflorescencia en la superficie de mezclas de caucho. Esta especial modificación de azufre es insoluble en del 60 % al 95 % en sulfuro de carbono.

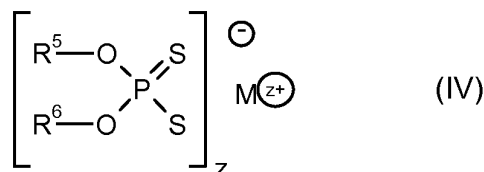
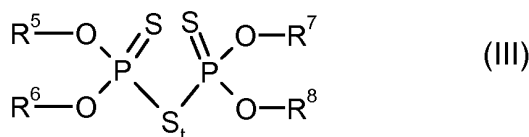
Ejemplos de agentes donadores de azufre son disulfuro de caprolactama (CLD), ditiomorfolina (DTDM) o 2-(4-morfolinoditio)benzotiazol (MBSS) (**W. Hoffmann "Kautschuktechnologie"**, pág. 254 y siguientes, Gentner Verlag Stuttgart (1980)).

El azufre y/o los agentes donadores de azufre se usan en la mezcla de caucho de acuerdo con la invención en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 15 partes en peso, preferentemente 0,1 - 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de caucho total libre de aceite.

En la mezcla de caucho de acuerdo con la invención pueden usarse además también aún uno o varios agentes aceleradores de la vulcanización, que son adecuados para la vulcanización de azufre.

Los correspondientes agentes aceleradores de la vulcanización se mencionan en **J. Schnetger "Lexikon der Kautschuktechnik"** 3ª edición, Hüthig Verlag Heidelberg, 2004, páginas 514-515, 537-539 y 586-589.

En el contexto de la presente invención pueden seleccionarse aquellos agentes aceleradores de la vulcanización por ejemplo del grupo de los xantogenatos, ditiocarbamatos, disulfuros de tetrametiltiuram, tiuramos, tiazoles, derivados de tiourea, derivados de amina tales como tetraminas, sulfenimidas, piperazinas, carbamatos de amina, sulfenamidas, derivados de bisfenol y de triazina así como compuestos de politiofósforo de fórmula general (III) o (IV)



en la que

R^5 , R^6 , R^7 y R^8 son iguales o distintos y representan restos alifáticos, heteroalifáticos, aromáticos o heteroaromáticos con 1 a 24, preferentemente 1 a 18 átomos de carbono y opcionalmente de 1 a 4 heteroátomos, en particular N, S u O,

t representa un número entero de 1 a 8, preferentemente de 3 a 6,

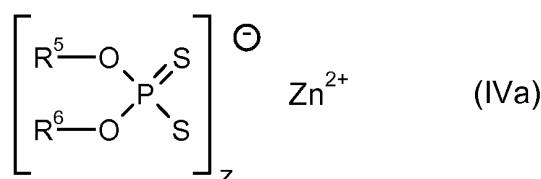
z representa un número entero de 1 a 3, preferentemente de 1 a 2 y

M^{z+} significa un catión metálico con la carga $z+$, representando $z+$ de 1 a 3, preferentemente 1 y 2, o un catión de fórmula $\text{N}(\text{R}^9)_4^+$, en la que R^9 pueden ser iguales o distintos y pueden tener hidrógeno y/o los significados de R^5 .

En el caso de los compuestos de acuerdo con la fórmula general (III) se trata de polisulfuros de fosforilo y en el caso de los compuestos de acuerdo con la fórmula general (IV) de ditio-fosfatos.

Se tienen en cuenta los siguientes cationes metálicos para M^{z+} : Li, Na, K, Rb, Cs, Be, Mg, Ca, Sr, Ba, Al, Nd, Zn, Cd, Ni y Cu. Se prefieren: Na, K, Zn y Cu. Igualmente de manera preferente M^{z+} representa NH_4^+ .

Los siguientes ditiofosfatos metálicos son especialmente interesantes:



en el que

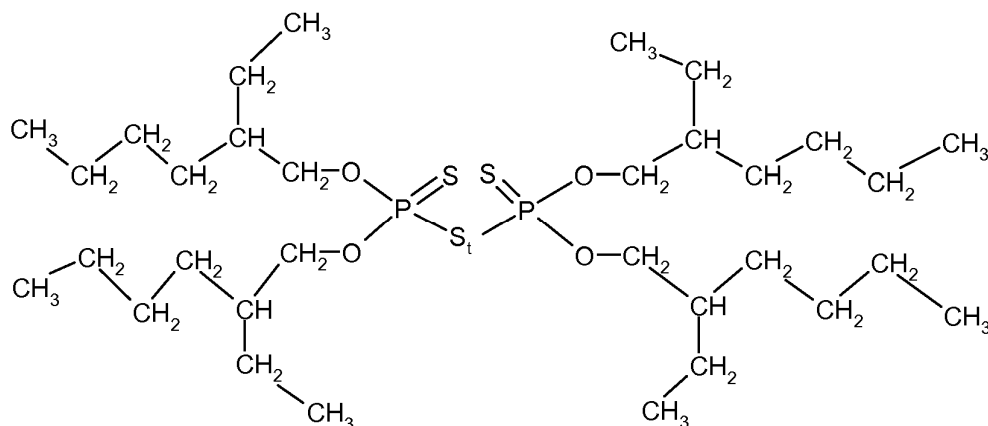
z es igual a 2,

R^5 y R^6 son iguales o distintos y significan hidrógeno o un grupo alquilo o grupo cicloalquilo de cadena lineal o ramificado, sustituido o no sustituido con 1 a 12 átomos de carbono, de manera especialmente preferente un grupo alquilo $\text{C}_2\text{--C}_{12}$ o un grupo cicloalquilo $\text{C}_5\text{--C}_{12}$ y en particular etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, ciclohexilo, etilhexilo o dodecilo.

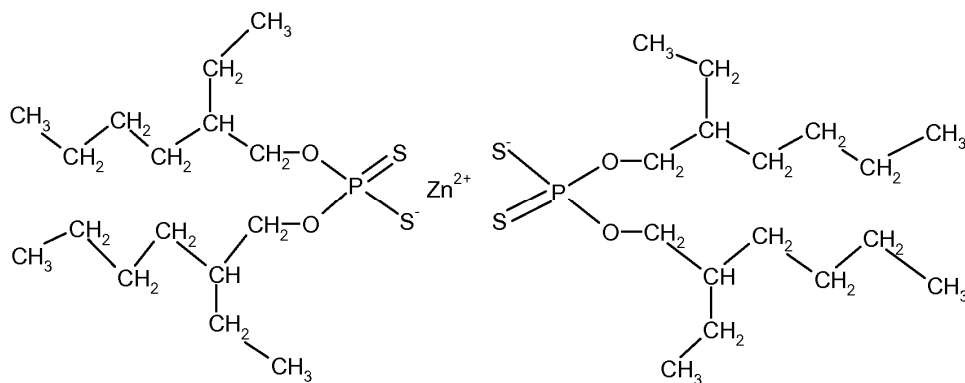
Los compuestos de este tipo de fórmula general (III) o (IV) pueden usarse opcionalmente también en forma soportada o unida a polímero.

Los agentes aceleradores de la vulcanización adecuados son benzotiazil-2-ciclohexil-sulfenamida (CBS), benzotiazil-2-terc-butilsulfenamida (TBBS), benzotiazil-2-diciclohexilsulfenamida (DCBS), 1,3-dietiltiourea (DETU), 2-mercaptobenzotiazol (MBT) y sus sales de cinc (ZMBT), dimetilditiocarbamato de cobre (CDMC), benzotiazil-2-sulfenmorfolida (MBS), benzotiazildiciclo-hexilsulfenamida (DCBS), disulfuro de 2-mercaptobenzo-tiazol (MBTS), disulfuro de dimetildifeniltiuram (MPTD), disulfuro de tetrabenciltiuram (TBZTD), monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM), tetrasulfuro de dipenta-metiltiuram (DPTT), disulfuro de tetra-iso-butiltiuram (IBTD), disulfuro de tetraetil-

- tiuram (TETD), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD), N-dimetil-ditio-carbamato de cinc (ZDMC), N-dietilditiocarbamato de cinc (ZDEC), N-dibutil-ditiocarbamato de cinc (ZDBC), N-etilfenil-ditio-carbamato de cinc (ZEBC), dibencilditiocarbamato de cinc (ZBEC), diisobutilditiocarbamato de cinc (ZDiBC), N-pentametilenditiocarbamato de cinc (ZPMC), N-etilfenilditiocarbamato de cinc (ZEPC), cinc-2-mercaptobenzotiazol (ZMBT), etilentiourea (ETU), dietilditiocarbamato de telurio (TDEC), dietiltiourea (DETU), N,N-etilentiourea (ETU), difeniltiourea (DPTU), trietiltrimetiltriuramina (TTT); N-t-butil-2-benzo-tiazol-sulfenimida (TBSI); 1,1'-ditiobis(4-metil-piperazina); carbamato de hexametildiamina (HMDAC); benzotiazil-2-terc-butilsulfenamida (TOBS), N,N'-dietiltiocarbamil-N'-ciclohexil-sulfenamida (DETCS), N-oxidietilenditio-carbamil-N'-oxidietilen-sulfenamida (OTOS), 4,4'-dihidroxidifenilsulfona (bisfenol S), isopropil-xantogenato de Zn (ZIX), sales de selenio, de telurio, de plomo, de cobre y alcalinotérreas de ácidos ditiocarbámicos; N-pentametilenditiocarbamato de pentametilnamonio; ciclohexiletilamina; dibutilamina; poli-etilenpoliaminas, polietilenpoliiminas tal como por ejemplo trietilentetramina (TETA), polisulfuros de fosforilo tales como por ejemplo



- con $t = 2$ a 4 , (**Rhenocure® SDT/S** unido al 30 % en peso de ácido silícico altamente activo de Rhein Chemie Rheinau GmbH) y ditioposfato de cinc, tal como por ejemplo **Rhenocure® ZDT/G** unido al 30 % en peso de ácido silícico altamente activo y el 20 % en peso de aglutinante polimérico de Rhein Chemie Rheinau GmbH con la fórmula



- Los agentes aceleradores de la vulcanización se usan preferentemente en una cantidad en el intervalo de 0,1 a 15 partes en peso, preferentemente 0,1 - 10 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de caucho total libre de aceite.

- En la mezcla de acuerdo con la invención puede estar contenido además óxido de cinc como activador para la vulcanización de azufre. La elección de una cantidad adecuada es posible para el experto sin gran esfuerzo. Si se usa el óxido de cinc en una dosificación algo superior, entonces esto conduce a un aumento de la formación de enlaces monosulfídicos y con ello a una estabilidad mejorada frente al envejecimiento.

Componente f):

- Como componente f) se usan aceites de procedimiento habituales y conocidos por el experto. Se prefiere un aceite nafténico, que presenta una temperatura de transición vítrea (T_g) entre -80 °C y -40 °C, una cantidad que puede extraerse con DMSO según el método IP 346 inferior al 3 % en peso, de la que la suma de los compuestos aromáticos policíclicos asciende a < 10 ppm y la cantidad de alfa-benzopireno asciende a < 1 ppm, medida según el ensayo de Grimmer. El ensayo de Grimmer según el método de Prof. Grimmer, Hamburg-Ahrensburg, está publicado en Fresenius, Analytische Chemie, 1983, volumen 314, pág. 29-36.

Componentes g):

La composición de caucho de acuerdo con la invención puede presentar uno o varios aditivos de caucho adicionales.

Por ejemplo puede estar contenido ácido esteárico (ácido octadecanoico). Éste es conocido por el experto por que tiene un amplio espectro de acción en la tecnología de caucho. Así una de sus acciones consiste en que conduce a una dispersión mejorada de óxido de cinc y de los agentes aceleradores de la vulcanización. Además se produce una formación de complejo con iones cinc en el contexto de la vulcanización de azufre.

También puede estar contenido óxido de cinc en la composición de acuerdo con la invención. Han dado buen resultado cantidades de 0,5 a 15 partes en peso, preferentemente de 1 a 7,5 partes en peso, de manera especialmente preferente del 1 % al 5 % en peso, con respecto a 100 partes en peso de caucho total libre de aceite.

Se usa ácido esteárico preferentemente en la composición de acuerdo con la invención en una cantidad de 0,1 a 7, preferentemente de 0,25 a 7 partes en peso, preferentemente de 0,5 a 5 partes en peso, con respecto a 100 partes en peso de caucho total libre de aceite.

Como alternativa o sin embargo también adicionalmente a la combinación de óxido de cinc y ácido esteárico puede usarse estearato de cinc. En este caso se usa habitualmente una cantidad de 0,25 a 5 partes en peso, preferentemente 1 a 3 partes en peso, en cada caso con respecto a 100 partes en peso de caucho total libre de aceite.

Otros aditivos de caucho que van a añadirse opcionalmente como componente(s) g) a las mezclas de caucho de acuerdo con la invención comprenden agentes antioxidantes, agentes protectores frente a la reversión, agentes fotoprotectores, agentes protectores frente al ozono, ceras, aceite mineral, coadyuvantes de procesamiento, plastificantes, aceites minerales, agentes de pegajosidad, agentes expansores, colorantes, pigmentos, resinas, diluyentes, ácidos orgánicos, agentes retardadores de la vulcanización, óxidos metálicos así como otros activadores de carga, tales como por ejemplo trietanolamina, trimetilolpropano, polietilenglicol, hexanotriol u otros aditivos, tales como por ejemplo hollín, que se conocen en la industria del caucho (Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry, VCH Verlagsgesellschaft mbH, D-69451 Weinheim, 1993, vol A 23 "Chemicals and Additives", pág. 366-417).

Como agentes retardadores de la vulcanización pueden añadirse a las composiciones de acuerdo con la invención por ejemplo sulfonamidas, sulfanilidas o ftalimidas. Son adecuadas por ejemplo N-triclorometilsulfenilbencenosulfanilida, N-ciclohexiltioftalimida, anhídrido ftálico (PTA), ácido salicílico (SAL), N-nitrosodifenilamina (NDPA), tricloromelamina (TCM), anhídrido maleico (MSA) y N-triclorometilsulfenilbencenosulfanilida (esta última puede obtenerse comercialmente con la denominación Vulkalent® E). Los correspondientes agentes retardadores de la vulcanización se han mencionado igualmente en J. Schnetger, "Lexikon der Kautschuktechnik", 3ª edición, Hüthig Verlag, Heidelberg, 2004, página 590.

Como antioxidantes pueden usarse en las composiciones de acuerdo con la invención por ejemplo mercaptobencimidazol (MBI), 2-mercaptometilbencimidazol (2-MMBI), 3-mercapto-metilbencimidazol (3-MMBI), 4-mercaptometilbencimidazol (4-MMBI), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), dibutilditiocarbamato de níquel (NDBC), 2,6-di-terc-butil-p-cresol (BHT) y 2,2'-metilen-bis(4-metil-6-terc-butil-fenol) (BKF). Estos antioxidantes pueden usarse también en formas de suministro no de polvo, en particular también unidas a polímero (como "microgranulado" (MG) o "revestido con microgranulado" (MGC)).

Además pueden usarse también agentes antioxidantes, por ejemplo en forma de agentes antioxidantes de decoloración con acción protectora frente a la fatiga y frente al ozono, por ejemplo N-iso-propil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD); N-1,3-dimetilbutil-N'-fenil-p-fenilendiamina (6PPD), N-1,4-dimetilpentil-N'-fenil-p-fenilendiamina (7PPD), NN'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (77PD) etc., agentes antioxidantes de decoloración con acción protectora frente a la fatiga, pero sin acción protectora frente al ozono, por ejemplo fenil- α -naftilamina (PAN); agentes antioxidantes de decoloración con acción protectora frente a la fatiga baja y sin acción protectora frente al ozono, por ejemplo difenilamina octilada (ODPA); agentes antioxidantes no de decoloración con protección frente a la fatiga y buena protección frente al calor, por ejemplo fenoles estirenados (SPH); agentes protectores frente al ozono no de decoloración sin acción antioxidante, por ejemplo ceras (mezclas de hidrocarburos especiales), acetales cíclicos y enoléteres; así como agentes protectores frente a la hidrólisis, tales como por ejemplo policarbodiimidas.

Además pueden añadirse a las composiciones de caucho de acuerdo con la invención también productos químicos de masticación, que se seleccionan preferentemente del grupo que está constituido por tiofenoles, sales de cinc de tiofenol, disulfuros aromáticos sustituidos, derivados de ácidos tiocarboxílicos, derivados de hidracina, compuestos nitrosos y complejos metálicos, de manera especialmente preferente hemiporfirazina de hierro, ftalocianina de hierro, acetoniilacetato de hierro y su sal de Zn. Los productos químicos de masticación se usan en particular para la masticación del caucho natural usado en la mezcla, realizándose la masticación del caucho natural preferentemente en una etapa de procedimiento separada antes de la propia preparación de la mezcla.

Los aditivos de caucho que pueden usarse como componente(s) g) se usan en cantidades habituales, que dependen entre otras cosas del fin de uso. Las cantidades habituales para los aditivos de caucho individuales se encuentran por ejemplo en de 0,1 a 50 phr, no considerándose en esta indicación de cantidad el aceite que se introduce como agente de estiramiento de cauchos en las composiciones de caucho.

Otro objeto de la invención es la preparación de la composición de caucho de acuerdo con la invención. Ésta se realiza preferentemente mediante mezclado de los componentes a) a f) y opcionalmente g). El mezclado puede realizarse en una o hasta 6 etapas. Ha dado buen resultado un proceso de mezclado de tres etapas con dos etapas de mezclado en la mezcladora interna y una última etapa de mezclado sobre un rodillo (la denominada "etapa de mezclado-acabado"). Es posible también un proceso de mezclado de dos etapas, en el que la 1ª etapa de mezclado se realiza en la mezcladora interna y la 2ª etapa de mezclado se realiza sobre un rodillo. Además es posible un proceso de mezclado de 2 etapas, en el que las dos etapas de mezclado se realicen en una mezcladora interna, enfriándose la mezcla antes de la adición de los componentes, que habitualmente se añaden sobre el rodillo, hasta temperaturas < 120 °C, preferentemente < 110 °C.

Las unidades adecuadas para la preparación de las composiciones de caucho de acuerdo con la invención se conocen en sí e incluyen por ejemplo rodillos, mezcladoras internas o también prensas extrusoras mezcladoras.

En la aplicación de un procedimiento de mezclado de 2 etapas en la mezcladora interna o de un procedimiento de mezclado de tres o varias etapas se trabaja en la primera y/o en la segunda etapa de mezclado así como en etapas de mezclado posteriores, preferentemente en la primera y segunda etapa de mezclado a temperaturas de 60 °C a 180 °C, preferentemente de 120 °C a 175 °C, de manera especialmente preferente de 125 °C a 170 °C, encontrándose los tiempos de mezclado a estas temperaturas en el intervalo de 1 a 15 minutos y seleccionándose de modo que no se realice ya un tipo de vulcanización (vulcanización parcial o calcinación, *scorch*). La temperatura inicial asciende preferentemente a 60 °C.

Las temperaturas en las etapas de mezclado-acabado ascienden a de 20 °C a 120 °C, preferentemente de 30 a 110 °C.

Habitualmente se realiza el mezclado en la mezcladora interna en un intervalo de temperatura de 20 °C a 180 °C, preferentemente en el intervalo de temperatura de 50 °C a 170 °C o sobre un rodillo a menos de 110 °C. La elección de una temperatura adecuada puede realizarla el experto de acuerdo con sus conocimientos técnicos, habiendo de considerar que durante el mezclado por un lado se produce una silanización del ácido silícico y por otro lado no se produce ya una vulcanización prematura (*scorching*).

La vulcanización de las composiciones de acuerdo con la invención se realiza habitualmente a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 250 °C, preferentemente de 130 °C a 180 °C, o bien con presión normal (1 bar) u opcionalmente con una presión de hasta 200 bar. La reticulación tiene lugar en el contexto de un proceso de conformación.

Las composiciones de caucho preparadas de acuerdo con la invención son adecuadas para la fabricación de vulcanizados y para la fabricación de neumáticos, neumáticos de invierno, componentes de neumáticos, en particular bandas de rodadura, capas inferiores de la banda de rodadura, carcasas, paredes laterales, paredes laterales reforzadas para neumáticos de marcha de emergencia y mezclas de Apex así como para la fabricación de artículos de goma técnicos, preferentemente elementos de amortiguación, cubiertas de cilindros, cubiertas de cintas transportadoras, correas, canillas, juntas, núcleos de pelotas de golf y suelas de zapato.

A continuación se explican en más detalle las composiciones de caucho de acuerdo con la invención por medio de los ejemplos:

Ejemplos:

I. Cauchos

Para las composiciones de caucho de acuerdo con la invención se usaron distintos polibutadienos y SSBR. Todos los polibutadienos y SSBR son productos de Lanxess Deutschland GmbH.

La **tabla 1** muestra los polibutadienos usados, tratándose en el caso de Buna PBR 4065 (nombre comercial Buna® Nd 24 EZ) y Buna PBR 4076 (nombre comercial Buna® 22 EZ) de polibutadienos modificados. Además están resumidas en la tabla 1 las propiedades importantes.

Tabla 1: Polibutadienos usados

Polibutadieno altamente cis	Tipo	Modificación	MV ¹ [UM]	MSR ² [UM/s]	SV ³ [mPas]	Índice de ramificación (MV/SV) ^{*10}	Mn [kg/mol]	Mw [kg/mol]	PDI ⁴
Buna CB 1203	CoBR	no	43	0,41	145	3,0	145	395	2,7
Buna CB 24	NdBR	no	43	0,68	230	1,9	205	420	2,0
Buna CB 22	NdBR	no	63	0,74	350	1,8	238	466	2,0
Buna PBR 4065	NdBR	Sí	44	0,45	150	2,9	171	375	2,2
Buna PBR 4076	NdBR	Sí	63	0,45	280	2,3	212	462	2,2

1: MV significa la viscosidad Mooney ML 1+4 @100 °C en unidades Mooney [UM].
2: el valor MSR en la tabla 1 se determinó de acuerdo con la norma ISO 289-4:2003.
3: el valor SV ("solution viscosity", viscosidad en solución) en la tabla 1 se determinó en una solución al 5,43 % en peso del polímero en tolueno con un viscosímetro de rotación del tipo Brookfield LVDC-1 + 1 a una temperatura de 23 °C.
4: el valor para la polidispersidad "PDI" se obtiene como el promedio en peso del peso molecular dividido entre el promedio en número del peso molecular (PDI = Mw/Mn)

La **tabla 2** muestra los SSBR usados, tratándose en el caso del PBR 4078 y PBR 4070 de SSBR con grupos terminales funcionalizados. PBR 4088 representa un SSBR funcionalizado en la cadena polimérica. VSL 5025-2 no está funcionalizado. Además están resumidas en la tabla 2 las propiedades importantes.

5

Tabla 2: SSBR usados

Denominación de SSBR	Funcionalización de estructura polimérica	Funcionalización de grupos terminales	Contenido de vinilo [% en peso]	Contenido de estireno [% en peso]	MV ¹ [UM]	Contenido de aceite [% en peso]	Tg [°C]
VSL 5025-2	no	no	51	25	48	27	-29
VSL 5025-0 HM	no	no	50	25	65	0	-22
PBR 4088	sí	no	40	26	54	27	-31
PBR 4078	no	sí	49	23	65	20	-27
PBR 4070	no	sí	32	34	81	27	-29

1: MV significa la viscosidad Mooney ML 1 + 4 @100 °C en unidades Mooney [UM].

II. Formulaciones

10 Para los estudios de mezcla se usaron las sustancias mencionadas en la tabla 3:

Tabla 3:

Nombre comercial	Fabricante
VULCAN J/N375 como hollín	Cabot Corporation
TDAE oil, aceite	Hansen und Rosenthal KG
ZINKWEISS ROTSIEGEL como óxido de cinc	Grillo Zincoxid GmbH
EDENOR C 18 98-100 como ácido esteárico	Caldic Deutschland GmbH
VULKANOX 4020/LG como estabilizador	Lanxess Deutschland GmbH
VULKANOX HS/LG como estabilizador	Lanxess Deutschland GmbH
VULKACIT [®] NZ/EGC como agente acelerador	Lanxess Deutschland GmbH
MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL, azufre	Solvay Barium Strontium
ANTILUX 654, cera	RheinChemie Rheinau GmbH
Si 69, silano	Evonic Degussa GmbH
RHENOGRAN DPG-(80), difenilguanidina	RheinChemie Rheinau GmbH
VULKALENT E/C, sulfonamida	Lanxess Deutschland GmbH
ULTRAS IL 7000 GR, sílice	Evonic Degussa GmbH

15 La **tabla 4** expone las formulaciones de las composiciones de caucho de acuerdo con la invención. Los datos de las partes constituyentes de las composiciones de caucho están en phr (partes en peso por 100 partes en peso de caucho total).

Como “S-SBR” se usan los SSBR de la tabla 2 y para “NdBR altamente cis” se usan los polibutadienos de la tabla 1.

20

Tabla 4:

Denominación	Cantidad en phr (g por 100 g de cantidad de caucho)
SSBR (cálculo sin aceite)	70
NdBR altamente cis	30
Sílice (ULTRASIL 7000 GR)	90
Si 69, silano	7,2
VULCAN J/N375 como hollín	7
TDAE oil, aceite	36,3
AFLUX 37, GE 1837 como coadyuvante de procesamiento	3
ZINKWEISS ROTSIEGEL como óxido de cinc	3
EDENOR C 18 98-100 como ácido esteárico	1
VULKACIT [®] NZ/EGC como agente acelerador	1,6
VULKANOX 4020/LG como estabilizador	2
VULKANOX HS/LG como estabilizador	2
ANTILUX 654, cera	2

MAHLSCHWEFEL 90/95 CHANCEL, azufre	1,6
RHENOGRAN DPG-(80), difenilguanidina	2,75
VULKALENT E/C, sulfonamida	0,2

III. Preparación de los vulcanizados

Para la preparación de los vulcanizados se añadieron mediante mezclado y se trataron las partes constituyentes tal como sigue:

1ª etapa de mezclado: amasadora Interlocking de 1,5 litros, número de revoluciones del rotor 60 rpm, temperatura inicial 60 °C

- 10 0 s - adición de todos los polímeros
 30 s - adición de 2/3 sílice, 2/3 silano, hollín, aceite, ácido esteárico, ceras y estabilizadores
 90 s - adición del resto de sílice y silano
 150 s - adición óxido de cinc
 210 s - deshollinación
 15 240 s - obtención de la temperatura de 150 °C y mantenimiento durante 3 minutos
 420 s - expulsión

Laminar sobre el rodillo frío para obtener la hoja homogeneizada de caucho, dejar enfriar y almacenar como mínimo durante 8 horas antes de la 2ª etapa.

2ª etapa de mezclado: amasadora Interlocking de 1,5 litros, número de revoluciones del rotor 60 rpm, temperatura inicial 60 °C

- 25 0 s - adición de toda la mezcla de la primera etapa de mezclado
 120 s - obtención de la temperatura de 150 °C y mantenimiento de 150 °C durante 3 minutos
 300 s - expulsión

3ª etapa de mezclado: cilindro

- 30 Introducir mediante mezclado todos los productos químicos de reticulación restantes sobre un rodillo, manteniéndose la temperatura por debajo de 110 °C.

IV. Propiedades de vulcanizado

- 35 Las propiedades de vulcanizado de las mezclas preparadas de acuerdo con el **párrafo III** son evidentes a partir de la tabla 5.

Tabla 5: Propiedades de vulcanizado de las mezclas

	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
Tipo SSBR	VSL 5025-2	VSL 5025-2	PBR 4088	PBR 4088	PBR 4070	PBR 4070	PBR 4078	PBR 4078	VSL 5025- OHM	VSL 5025- OHM
Tipo NdBR	CB24	PBR 4065	CB 24	PBR 4065	CB 24	PBR 4065	CB 24	PBR 4065	CB 22	PBR 4076
Dureza Shore A 23 °C	63	62	60	60	65	65	61	63	60	60
Dureza Shore A 60 °C	60	59	57	55			57	57	57	57
Rebote 23 °C (%)	28	28	38	36	28	28	33	32	33	31
Rebote 60 °C (%)	52	53	61	60	54	54	58	56	51	53
G* (15 %) @ 60 °C (MPa)	1,07	1,09	0,94	0,94	1,27	1,24	1,17	1,05	1,11	1,06
tanδ (máx.) 60 °C	0,166	0,17	0,131	0,136	0,171	0,172	0,157	0,15	0,172	0,172
Eplexor tanδ 60 °C	0,105	0,111	0,079	0,087	0,096	0,095	0,092	0,096	0,116	0,104
Módulo 300 % (MPa) (σ_{300})	12,8	11,8	14,6	13,5	13,7	13,8	11,8	10,6	11,4	11,8
Viscosidad Mooney ML 1+4 @ 100 °C	66	58	68	64	87	81	75	69	73	66

Los procedimientos de medición que se han consultado para la determinación de las propiedades mencionadas en la tabla 5 se indican a continuación en el desarrollo posterior.

Se muestra que las propiedades dinámicas de los vulcanizados usando PBR 4065 o PBR 4076 y los vulcanizados con CB 24 o CB 22 han permanecido aproximadamente iguales. Únicamente la viscosidad Mooney es más baja en las composiciones de caucho con polibutadienos modificados.

En la **tabla 6** se indican el índice de rigidez (SI) y el índice de resistencia a la rodadura (RRI) para los ejemplos 1-10 y además están representados gráficamente en la figura 2.

Tabla 6: Índice de rigidez (SI) e índice de resistencia a la rodadura (RRI)

	Mezclas/vulcanizado a base de componente a)/componente b)	SI ¹	RRI ²
1	VSL 5025-2 / CB 24	100	100
2	VSL 5025-2 / PBR 4065	92	94
3	PBR 4088 / CB 24	95	198
4	PBR 4088 / PBR 4065	88	170
5	PBR 4070 / CB24	131	110
6	PBR 4070 / PBR 4065	129	111
7	PBR 4078 / CB 24	98	135
8	PBR 4078 / PBR 4065	81	130
9	VSL 5025-0HM / CB 22	88	86
10	VSL 5025-0HM / PBR 4076	87	99
1: el índice de rigidez SI se determina matemáticamente tal como sigue: SI = dureza Shore A a 23 °C x resistencia a la tracción S300 x G [*] (15 %>@60 °C (MPa) 2: el índice de resistencia a la rodadura (RRI) se determina matemáticamente tal como sigue: RRI = elasticidad de rebote @60 °C / tan δ (máx.) @ 60 °C / tan δ @ 60 °C Eplexor			

Para las mediciones mencionadas anteriormente se normaliza la mezcla 1 constituida por VSL 5025-2 y CB 24 con respecto a 100, dado que ni el SBR ni el polibutadieno está funcionalizado o modificado.

A partir de la tabla 6 y la figura 2 puede determinarse que los vulcanizados con polibutadienos modificados 2, 4, 6, 8, 10 presentan siempre índices de rigidez más bajos e índices de resistencia a la rodadura más bajos que los vulcanizados sin polibutadieno modificado 1, 3, 5, 7, 9. Por consiguiente, los vulcanizados de acuerdo con la invención presentan no sólo un comportamiento de procesamiento mejorado (índice de rigidez), sino también una resistencia a la rodadura mejorada.

V. Procedimientos/normas DIN aplicados en las pruebas de vulcanizado

En los vulcanizados se determinaron las propiedades expuestas en la tabla 5 según las normas mencionadas a continuación:

ASTM D1646-00 (para la composición de caucho): viscosidad Mooney y estrés-relajación Mooney

DIN 53505: dureza Shore A a 60 °C

DIN 53512: elasticidad de rebote a 60 °C

DIN 53504: valores de tensión con el 10 %, 100 % y 300 % de alargamiento (σ_{10} , σ_{100} y σ_{300}), resistencia a la tracción así como alargamiento de rotura

DIN 53516: abrasión

Determinación de las propiedades dinámicas (dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento E' en el intervalo de temperatura de -60 °C a 0 °C así como tan δ a 60 °C):

Para la determinación de las propiedades dinámicas (dependencia de la temperatura del módulo de almacenamiento E' en el intervalo de temperatura de -60 °C a 0 °C así como tan δ a 60 °C) se usó un aparato Eplexor (Eplexor 500 N) de la empresa Gabo-Testanlagen GmbH, Ahlden, Alemania. Las mediciones se determinaron según la norma DIN53513 a 10 Hz en tiras para sistema Ares en el intervalo de temperatura de -100 °C y +100 °C a una velocidad de calentamiento de 1 K/min.

Con el procedimiento se obtuvieron las siguientes magnitudes medidas que se designan de acuerdo con la norma ASTM 5992-96:

- 5 **E' (60 °C):** módulo de almacenamiento a 60 °C
- E' (23 °C):** módulo de almacenamiento a 23 °C
- E' (0 °C):** módulo de almacenamiento a 0 °C

10 así como

- tan δ (60 °C):** factor de pérdida (E''/E') a 60 °C.
- 15 **tan δ (23 °C):** factor de pérdida (E''/E') a 23 °C.
- tan δ (0 °C):** factor de pérdida (E''/E') a 0 °C.

E' proporciona un índice para el agarre de la banda de rodadura. Cuanto más bajo sea E', mejor es el agarre.

- 20 **Tan δ (60 °C)** es una medida para la pérdida de histéresis durante la rodadura del neumático. Cuanto más baja sea tan δ (60 °C), más baja es la resistencia a la rodadura del neumático.

- 25 **DIN 53513-1990:** propiedades elásticas - Para la determinación de las propiedades elásticas se usó un sistema de ensayo de elastómero MTS (MTS Flex Test) de la empresa MTS. Las mediciones se determinaron según la norma DIN53513-1990 en muestras cilíndricas (2 muestras con en cada caso 20 x 6 mm) con en total 2 mm de compresión a una temperatura de 60 °C y una frecuencia de medición de 1 Hz en el intervalo del barrido de amplitud del 0,1 % al 40 %

- 30 Con el procedimiento se obtuvieron las siguientes magnitudes medidas que se designan según la norma ASTM 5992-96:

- G* (0,5 %):** módulo dinámico con un 0,5 % de barrido de amplitud
- G* (15 %):** módulo dinámico con un 15 % de barrido de amplitud
- 35 **G* (0,5 %) - (15 %):** diferencia del módulo dinámico con del 0,5 % al 15 % de barrido de amplitud

así como

- 40 **tan δ (máx.):** factor de pérdida máximo (G''/G') de todo el intervalo de medición a 60 °C.

G* (0,5%) - (15%) proporciona un índice para el efecto de Payne de la mezcla, indicando un valor bajo una buena distribución de carga y con ello una baja resistencia a la rodadura.

- 45 **Tan δ (máx.)** es una medida para la pérdida de histéresis durante la rodadura del neumático. Cuanto más baja sea tan δ (máx.), más baja es la resistencia a la rodadura del neumático.

VI. Propiedades de superficie de los materiales extruidos

- 50 Además se prepararon distintos materiales extruidos por medio de una prensa extrusora (Brabender Plasticorders) a 90 °C, 100 °C y 120 °C con una velocidad de husillo de 50 rpm (revoluciones por minuto) de acuerdo con la norma ASTM D 2230. Cuanto más lisos sean los bordes y las esquinas del material extruido, más fácil es la procesabilidad de la composición de caucho.

- 55 La **figura 3** muestra **perfiles de matriz tipo Garvey** de los materiales extruidos de los ejemplos 1-4 (numeración de acuerdo con la tabla 6 de los ejemplos), fabricados a 100 °C. Los perfiles de los vulcanizados a base de NdBR modificado (PBR 4065) muestran una estructura más lisa que los materiales extruidos de comparación a base de NdBR no modificado (CB 24), los que indica un comportamiento de procesamiento mejorado.

- 60 La **figura 4** muestra **perfiles de matriz tipo Garvey** de los materiales extruidos de los ejemplos 1-4 (numeración de acuerdo con la tabla 6 de los ejemplos), fabricados a 120 °C. También en este caso muestran los perfiles de los vulcanizados a base de NdBR modificado (PBR 4065) una estructura de superficie más lisa que los materiales extruidos de comparación a base de NdBR no modificado (CB24).

- 65 La **figura 5** muestra distintos **perfiles de matriz tipo Garvey** de materiales extruidos a base de los vulcanizados 1,

2, 5 y 6 (numeración de acuerdo con la tabla 6 de los ejemplos) fabricados a 90 °C.

5 También en este caso ha de distinguirse que los vulcanizados a base del componente b) de acuerdo con la invención (PBR 4065) presentan una estructura más lisa que los vulcanizados a base de un componente b) no de acuerdo con la invención (Buna CB 24).

10 La **figura 6** muestra distintos **perfiles de matriz tipo Garvey** de materiales extruidos a base de los vulcanizados 7 y 8 (numeración de acuerdo con la tabla 6 de los ejemplos) fabricados a 100 °C o 120 °C. Por medio de la estructura más lisa de los perfiles de matriz tipo Garvey puede distinguirse también en este caso una mejora de la procesabilidad mediante el uso del componente b) de acuerdo con la invención en forma de NdBR modificado PBR 4065 (en lugar de Buna CB 24 no de acuerdo con la invención) en combinación con el componente a) de acuerdo con la invención en forma de SSBR con grupos terminales funcionalizados, PBR 4078.

REIVINDICACIONES

1. Composición de caucho vulcanizable que contiene al menos los siguientes componentes:

- 5 a) al menos un polímero funcionalizado,
b) al menos un polibutadieno modificado con una proporción de unidades cis-1,4 de > 95 % en peso y un contenido de 1,2-vinilo de < 1 % en peso, estando modificado el polibutadieno tras la polimerización por medio de cloruros de azufre,
c) al menos un ácido silícico,
10 d) al menos otra carga,
e) al menos un agente de vulcanización,
f) al menos un aceite y
g) eventualmente al menos otro aditivo de caucho, en la que

15 el polibutadieno modificado presenta un aumento repentino de la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) en al menos el 50 %, con respecto a la viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) del polibutadieno antes de la adición de los cloruros de azufre.

20 2. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 1, **caracterizada por que** en el caso del polímero funcionalizado se trata de polímeros de dieno funcionalizados o copolímeros de dieno que pueden obtenerse mediante copolimerización de dienos con monómeros aromáticos de vinilo.

25 3. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el polímero funcionalizado es un polibutadieno, un poliisopreno, un copolímero de butadieno-isopreno, un copolímero de butadieno-estireno, un copolímero de isopreno-estireno o un terpolímero de butadieno-isopreno-estireno.

30 4. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 1, **caracterizada por que** en el caso del polímero funcionalizado se trata de copolímeros de butadieno-estireno con grupos terminales funcionalizados preparados mediante polimerización en solución.

5. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 4, **caracterizada por que** el copolímero de butadieno-estireno con grupos terminales funcionalizados presenta viscosidades Mooney (ML 1+4 (100 °C)) de 10 a 200, preferentemente de 30 a 150 unidades Mooney.

35 6. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 5, **caracterizada por que** el copolímero de butadieno-estireno con grupos terminales funcionalizados presenta pesos molares promedio (promedio en número, M_n) de 10.000 a 2.000.000 g/mol, preferentemente de 100.000 a 1.000.000 g/mol.

40 7. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 6, **caracterizada por que** el copolímero de butadieno-estireno con grupos terminales funcionalizados presenta temperaturas de transición vítrea de -110 °C a +20 °C, preferentemente de -110 °C a 0 °C.

45 8. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 7, **caracterizada por que** el polibutadieno modificado se polimeriza mediante polimerización en solución en presencia al menos de un disolvente orgánico inerte y en presencia de al menos un catalizador a base de compuestos de neodimio en un intervalo de temperatura de -20 °C a 150 °C, la polimerización se detiene mediante adición de compuestos próticos y el polímero se modifica por medio de cloruros de azufre.

50 9. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 8, **caracterizada por que** los cloruros de azufre se tratan antes de la adición con un ácido carboxílico, ácido graso y/o éster de ácido graso.

10. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 9, **caracterizada por que** en el caso de los cloruros de azufre se trata de dicloruro de diazufre, cloruro de azufre, bromuro de azufre, dicloruro de azufre, cloruro de tionilo, dibromuro de diazufre y/o bromuro de tionilo.

55 11. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 1, **caracterizada por que** el polibutadieno modificado presenta tras la polimerización una viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) (viscosidad Mooney de partida) de al menos 20 UM, preferentemente 20 - 25 UM, de manera especialmente preferente al menos 40 UM y tras la adición de cloruros de azufre presenta una viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) (viscosidad Mooney final) de al menos 30 UM, preferentemente 40 - 50 UM, de manera especialmente preferente 60 - 80 UM, ascendiendo el contenido de gel a menos del 1 % en peso.

60 12. Composición de caucho vulcanizable según una de las reivindicaciones mencionadas anteriormente 1 - 11 que contiene

- a) de 50 a 90 partes en peso, preferentemente de 60 a 70 partes en peso de al menos un copolímero de

butadieno-estireno en solución funcionalizado (SSBR) (libre de aceite) con una temperatura de transición vítrea (T_g) entre -110 °C y +20 °C con respecto al SSBR libre de aceite,

b) 10 - 50 partes en peso, preferentemente de 20 a 40 partes en peso de al menos un polibutadieno catalizado con neodimio modificado (NdBR) con una viscosidad Mooney (ML 1+4 a 100 °C) de al menos 30 UM,

c) 50 - 120 partes en peso, preferentemente 60 - 100 partes en peso de al menos un ácido silícico,

d) 2 - 25 partes en peso, preferentemente 5 - 10 partes en peso de al menos otra carga,

e) 1 - 5 partes en peso, preferentemente 2 - 4 partes en peso de al menos un agente de vulcanización,

f) 5 - 50 partes en peso, preferentemente 10 - 40 partes en peso de al menos un aceite,

g) eventualmente 1 - 7 partes en peso, preferentemente 2 - 5 partes en peso de al menos un aditivo de caucho,

siendo las indicaciones de partes en peso de los componentes c) - g) en cada caso con respecto a 100 partes en peso de caucho (suma de a) y b)).

13. Composición de caucho vulcanizable según la reivindicación 12, **caracterizada por que** en el caso de la otra carga se trata de hollín.

14. Procedimiento para la preparación de composiciones de caucho vulcanizables según una de las reivindicaciones 1 a 13, **caracterizado por que** se mezclan entre sí los componentes a) a f) y opcionalmente g) en una o varias etapas, preferentemente o bien mediante un proceso de mezclado de tres etapas con dos etapas de mezclado en una mezcladora interna y una última etapa de mezclado sobre un rodillo, o mediante un proceso de mezclado de dos etapas, en el que la 1ª etapa de mezclado se realiza en una mezcladora interna y la 2ª etapa de mezclado se realiza sobre un rodillo, o mediante un proceso de mezclado de dos etapas, en el que las dos etapas de mezclado se realizan en una mezcladora interna, enfriándose la mezcla antes de la adición de aquellos componentes que se añaden en el proceso de mezclado de tres etapas sobre el rodillo, hasta temperaturas < 120 °C, preferentemente < 110 °C.

15. Procedimiento para la preparación de vulcanizados, **caracterizado por que** se someten composiciones de caucho vulcanizables según una de las reivindicaciones 1 a 14 a una reacción de reticulación, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 100 °C a 250 °C, en particular de 130 °C a 180 °C, con una presión en el intervalo de 1 a 200 bares.

16. Procedimiento según la reivindicación 15, **caracterizado por que** la reticulación tiene lugar en el contexto de un proceso de conformación.

17. Vulcanizados que pueden obtenerse mediante el procedimiento según la reivindicación 14 a 16.

18. Uso de una composición de caucho vulcanizable según una de las reivindicaciones 1 a 13 para la fabricación de neumáticos, en particular neumáticos de invierno, componentes de neumáticos, en particular bandas de rodadura, capas inferiores de la banda de rodadura, carcassas, paredes laterales, paredes laterales reforzadas para neumáticos de marcha de emergencia y mezclas de Apex así como para la fabricación de artículos de goma técnicos, preferentemente elementos de amortiguación, cubiertas de cilindros, cubiertas de cintas transportadoras, correas, canillas, juntas, núcleos de pelotas de golf y suelas de zapato.

Figura 1/6

2ª curva de calentamiento de la medición DSC para la determinación de la temperatura de transición vítrea

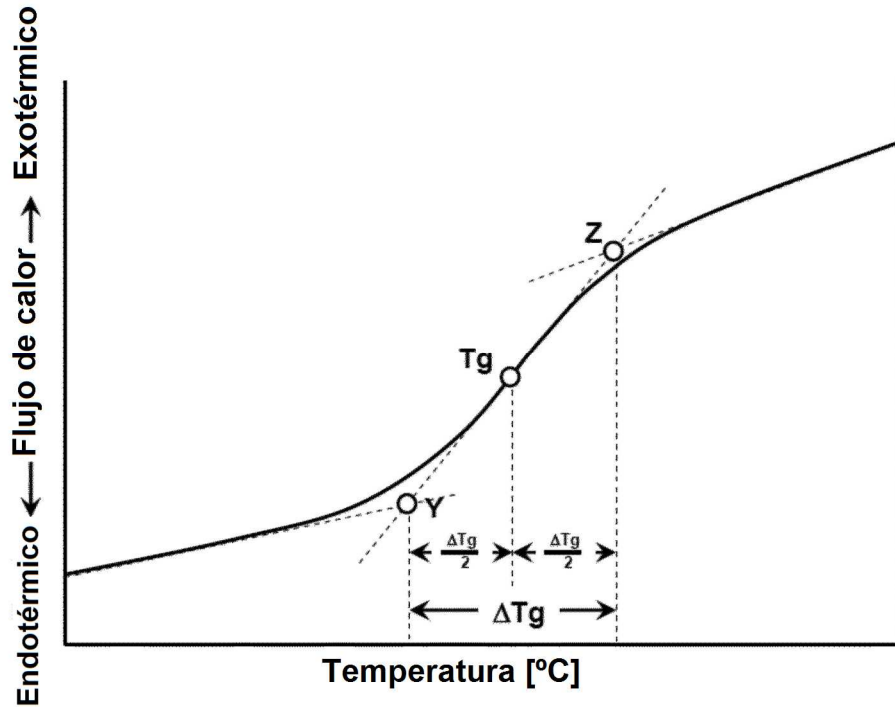


Figura 2/6

Representación gráfica del índice de rigidez (SI) y del índice de resistencia a la rodadura (RRI),

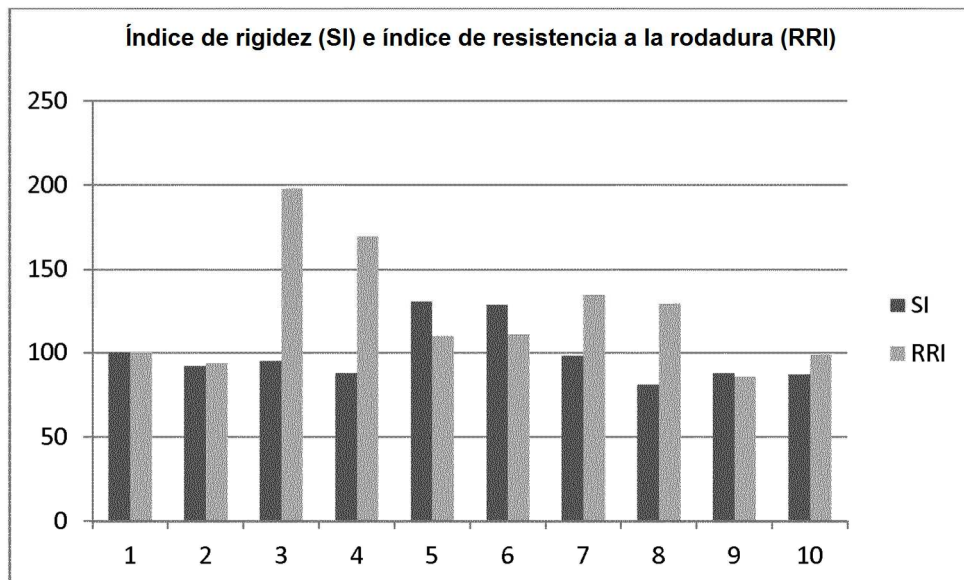


Figura 3/6

Perfiles de matriz tipo Garvey de los materiales extruidos de vulcanizados de los ejemplos 1-4 (numeración de acuerdo con la tabla 6) fabricados a 100 °C

Perfiles de matriz tipo Garvey a 100 °C

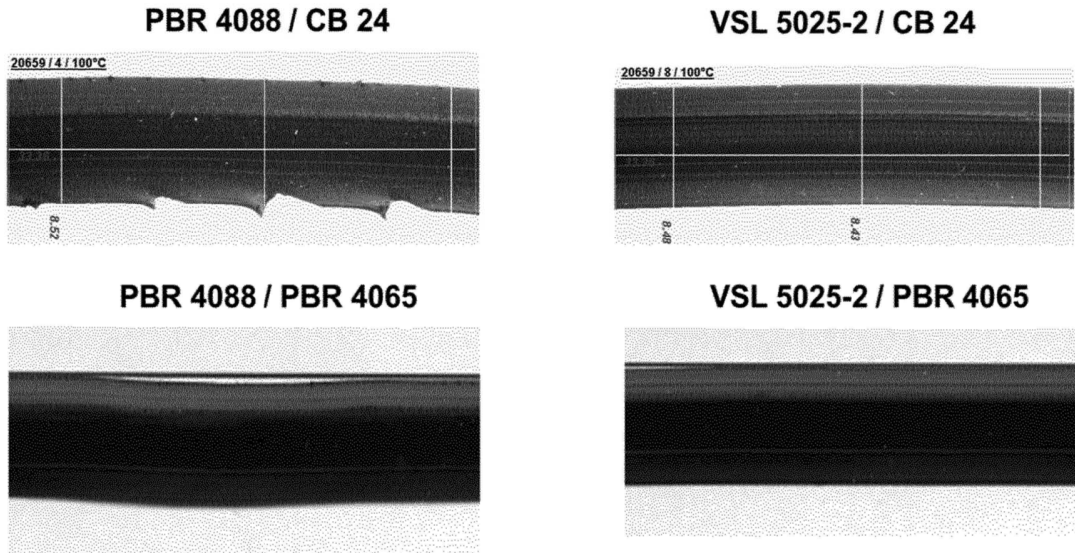


Figura 4/6

Perfiles de matriz tipo Garvey de los materiales extruidos de vulcanizados de los ejemplos 1-4 (numeración de acuerdo con la tabla 6 de los ejemplos) fabricados a 120 °C

Perfiles de matriz tipo Garvey a 120 °C

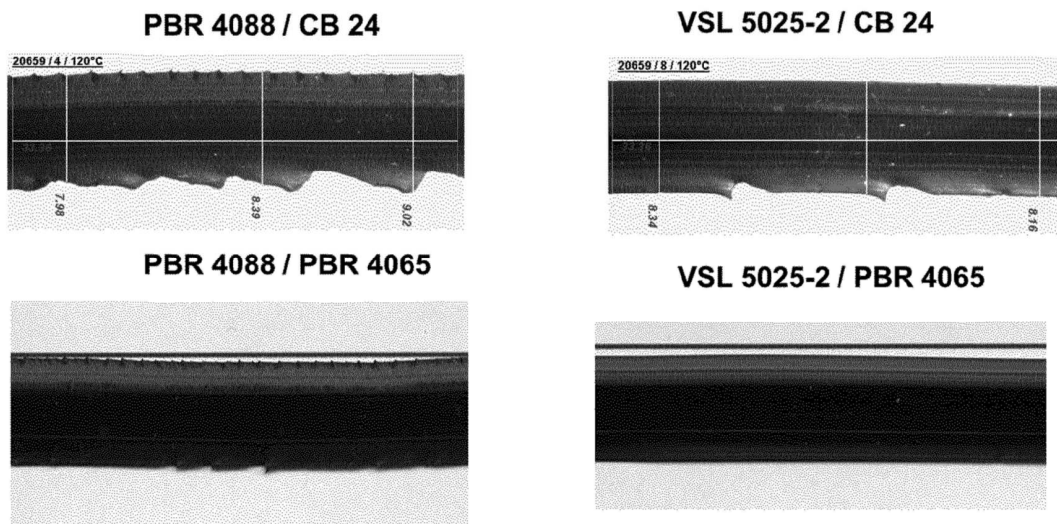


Figura 5/6

Perfiles de matriz tipo Garvey de los materiales extruidos de vulcanizados de los ejemplos 1, 2, 5 y 6 (numeración de acuerdo con la tabla 6 de los ejemplos) fabricados a 90 °C. →

NdBr modificado para banda de rodadura de sílice

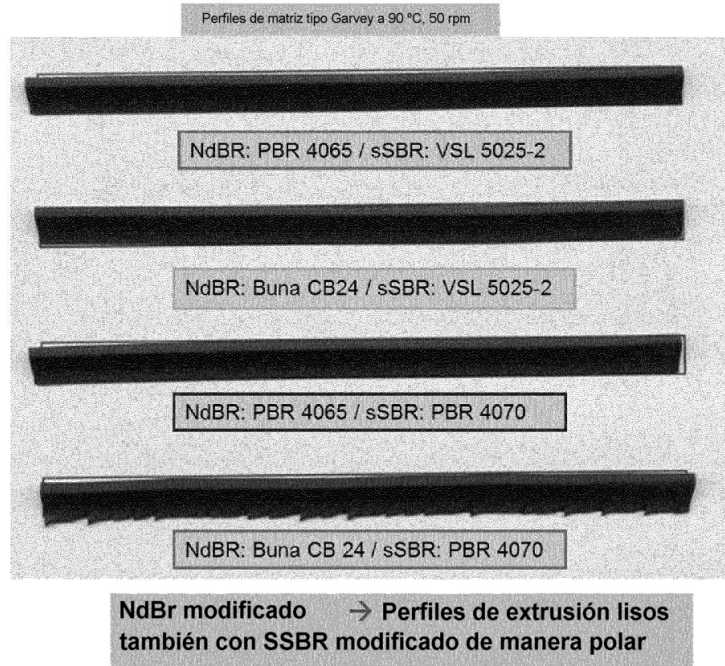


Figura 6/6

Perfiles de matriz tipo Garvey de materiales extruidos de los ejemplos 7 y 8 (numeración de acuerdo con la tabla 6)

Otros ejemplos de perfiles de matriz tipo Garvey

