(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 689 678**

(51) Int. Cl.:

B60C 1/00	(2006.01)
C08F 36/06	(2006.01)
C08C 19/25	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)
C08L 7/00	(2006.01)
B60C 11/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2016** **E 16169822 (0)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018** **EP 3103655**

(54) Título: **Mezcla de cauchos y neumático de vehículos**

(30) Prioridad:

08.06.2015 DE 102015210421

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.11.2018

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

WEBER, CHRISTIAN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 689 678 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla de cauchos y neumático de vehículos

La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulable con azufre, en particular para la base de bandas de rodadura con una construcción de cubierta/base de neumáticos de vehículos, y un neumático de vehículos.

Dado que las propiedades de marcha de un neumático de vehículos, en particular de una llanta neumática de vehículos, depende en gran medida de la composición del caucho de la banda de rodadura, se establecen requisitos particularmente elevados a la composición de la mezcla de la banda de rodadura. Mediante el reemplazo parcial o completo de la carga negro de carbono por ácido silícico en mezclas de cauchos, en los últimos años se han elevado las propiedades de marcha en conjunto a un nivel superior. Los conflictos conocidos de las propiedades de neumáticos que se comportan de forma contraria siguen existiendo, no obstante, también en el caso de mezclas de bandas de rodadura con contenido en ácido silícico. En este caso, siguen existiendo no solo conflictos con la parte de la banda de rodadura (cubierta) que entra en contacto con la calzada, sino también en el caso de la base, la cual, a lo largo de toda la vida del neumático no entra en contacto con la calzada de manera ideal o solo lo hace al final de la vida del neumático.

Con el fin de resolver los conflictos en la banda de rodadura, se han seguido ya múltiples estrategias. Así, por ejemplo, se han empleado los más diversos polímeros, también modificados, resinas, plastificantes y cargas muy dispersas para mezclas de cauchos y se ha intentado influir sobre las propiedades de vulcanización mediante la modificación de la fabricación de la mezcla.

Del documento EP 1052270 A se conocen, p. ej., mezclas para bandas de rodadura a base de negro de carbono como carga que, para un buen agarre sobre el hielo contienen, entre otros, un polímero líquido, p. ej., polibutadieno. A partir del documento DE 3804908 A1 se conocen asimismo mezclas para bandas de rodadura a base de negro de carbono como carga que, para buenas propiedades en el invierno, contienen polibutadieno líquido.
El polibutadieno líquido con un elevado contenido en vinilo y una elevada temperatura de transición vítrea (T_g) se propone en el documento EP 1035164 A para bandas de rodadura de neumáticos como reemplazo de aceites plastificantes habituales.

El uso de polibutadieno líquido en mezclas habituales repercute, no obstante, de forma muy negativa sobre el frenado en seco y la conducción en seco de neumáticos.

El documento DE 102008058996 A1 y el documento DE 102008058991 A1 dan a conocer como reemplazo de aceites plastificantes habituales polibutadienos líquidos modificados con amina en posición terminal o bien polibutadienos líquidos modificados en posición terminal con carboxilo en mezclas para bandas de rodadura con una elevada cantidad de caucho de síntesis. Los neumáticos deben distinguirse por un muy buen equilibrio entre un bajo consumo de combustible y buenas propiedades de adherencia y la capacidad para suprimir la formación de grietas en el suelo de ranuras de perfil bajo la salvaguardia simultánea de la resistencia al desgaste.

El documento EP 2060604 B1 da a conocer una mezcla de cauchos que contiene un polímero funcionalizado con un Mw de 20000 g/mol, así como negro de carbono como carga, en combinación con 60 phr de caucho natural.

En el documento US 20020082333 A1, para la mejora de la aptitud para el proceso se emplea un polibutadieno modificado con trietoxisilano en lugar de un silano en una mezcla de cauchos exenta de NR a base de caucho de síntesis y ácido silícico como carga.

La presente invención tiene ahora la misión de proporcionar una mezcla de cauchos reticulable con azufre que presente una mejora frente al estado de la técnica en relación con el conflicto de resistencia a la rodadura y propiedades de desgarre y una buena aptitud para el tratamiento.
Este problema se resuelve mediante una mezcla de caucho reticulable con azufre, que contiene:

- 70 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético y
- 20 a 90 phr de al menos un ácido silícico y
- 1 a 25 phr de al menos un polibutadieno líquido que está modificado con organosilicio en posición terminal, y que presenta una media ponderal Mw del peso molecular de acuerdo con GPC de 500 a 12000 g/mol.

Otra misión en la que se fundamenta la presente invención consiste en proporcionar un neumático de vehículos que presente una resistencia a la rodadura menor (y con ello mejorada) en el caso de una durabilidad estructural igual o mejor en relación las propiedades de desgarre.

El problema se resuelve debido a que el neumático de vehículos presenta, en al menos una parte componente, al menos un vulcanizado de al menos una mezcla de cauchos reticulable con azufre con las características arriba mencionadas. Preferiblemente, el neumático de vehículos presenta la mezcla de cauchos al menos en la base de una banda de rodadura con una construcción de cubierta/base.
Por "cubierta" se ha de entender en el marco de la presente invención la parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la calzada, que está dispuesta radialmente por fuera (parte superior de la banda de rodadura o cubierta de la banda de rodadura).
Por "base" se ha de entender en el marco de la presente invención la parte de la banda de rodadura que está dispuesta radialmente hacia adentro y, por consiguiente, no entra en contacto con la calzada o solo lo hace al final de la vida del neumático (parte inferior de la banda de rodadura o base de la banda de rodadura).

Por neumático de vehículos se entienden en el marco de la presente invención neumáticos de vehículos y neumáticos de caucho vulcanizado completo, incluidos neumáticos para vehículos industriales y de obras, camiones, vehículos de turismo, así como neumáticos de dos ruedas.

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención es adecuada, además, también para bandas de rodadura que se compongan de diferentes mezclas de bandas de rodadura dispuestas una junto a otra y/o entre sí (bandas de rodadura multi-componentes).

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención es adecuada, además, también para otros artículos de caucho vulcanizado técnicos tales como fuelles, cintas transportadoras, muelles neumáticos, cinturones, correas o mangueras, así como suelas para calzado.

En lo que sigue se describen con mayor detalle los componentes de la mezcla de cauchos reticulable con azufre de acuerdo con la invención. Todas las explicaciones son válidas también para el neumático de vehículos de acuerdo con la invención que presenta la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención en al menos una parte componente.

El dato phr (partes por 100 partes de caucho en peso) utilizado en este documento es en este caso el dato cuantitativo habitual en la industria del caucho para recetas de mezcla. La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere en este documento a 100 partes en peso de la masa conjunta de todos los cauchos de alto peso molecular y, con ello, sólidos presentes en la mezcla. El polibutadieno contenido de acuerdo con la invención con un Mw de 500 a 12000 g/mol no entra, por consiguiente, como caucho en las partes por cien del cálculo phr.

La determinación de la media ponderal Mw y de la media numérica Mn del peso molecular de los polímeros tiene lugar mediante cromatografía de permeación en gel (GPC con tetrahidrofurano (THF) como eluyente a 40 ºC, aparato PPS, calibrado con patrón de poliestireno; cromatografía de exclusión por tamaño; en inglés SEC = size exclusión chromatography, basándose en la norma BS ISO 11344:2004).
En el marco de la presente invención, la abreviatura Mw se utiliza para la media ponderal del peso molecular.

De manera esencial para la invención, la mezcla de cauchos reticulable con azufre contiene al menos un polibutadieno líquido que está modificado con organosilicio en posición terminal y que presenta una media ponderal Mw del peso molecular conforme a GPC de 500 a 12000 g/mol. En este caso, el intervalo de valores de la Mw incluye que a la temperatura ambiente se trata de un polibutadieno líquido. Por motivos de claridad, por lo tanto, en el marco de la presente invención se utiliza también la expresión abreviada "polibutadieno líquido".

El dato de la Mw se refiere en este caso al polibutadieno, incluida la modificación con organosilicio.

Preferiblemente, el polibutadieno líquido está modificado con al menos un radical de acuerdo con la fórmula I):

I) $(R^1R^2R^3)\ Si-$

en donde R^1, R^2, R^3 en las estructuras pueden ser iguales o diferentes y pueden elegirse de grupos alcoxi, cicloalcoxi, alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados, y en donde el radical conforme a la fórmula I) está unido, directamente o a través de un puente, a la cadena polimérica del polibutadieno, y en donde el puente se compone de una cadena de carbonos saturada o insaturada que puede contener también elementos cíclicos y/o alifáticos y/o aromáticos, así como los heteroátomos de o junto a la cadena.

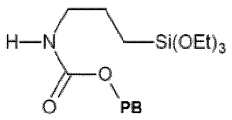
Con una modificación de este tipo, resultan indicadores de la resistencia a la rodadura y de las propiedades de desgarre particularmente buenos.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, todos los grupos R^1, R^2, R^3 son grupos alcoxi. De manera particularmente preferida, al menos uno de los tres grupos R^1, R^2, R^3 es un grupo etoxi. De manera muy particularmente preferida, en el caso de los tres grupos R^1, R^2, R^3 se trata en cada caso de un grupo etoxi (abreviado con OEt). Esto es válido para todas las formas de realización mencionadas de la invención, incluidas las fórmulas II) y III).
De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, el radical conforme a la fórmula I) no está unido directamente, sino a través de un puente. Con ello, se prefiere un radical incluido el puente de acuerdo con la fórmula II) unido a la cadena polimérica del polibutadieno.

II) $(R^1R^2R^3)$ Si-Y-X-

en donde en la fórmula II) Y es una cadena de alquilo $(-CH_2)_n-$ con n = 1 a 8 y X es un grupo funcional que se elige del grupo consistente en éster, éter, uretano, urea, amina, amida, tioéter, tioéster.
Por uretano se entiende en el marco de la presente invención una agrupación -N(H)-C(O)-O-.

De acuerdo con una forma de realización particularmente ventajosa de la invención, el polibutadieno líquido está modificado con un radical de acuerdo con la fórmula II), en la que X = propilo (n = 3) e Y = uretano (-N(H)-C(O)-O-) y los radicales R^1, R^2y R^3 son todos un grupo etoxi (OEt).
Con ello, como fórmula estructural preferida del polibutadieno líquido modificado con organosilicio resulta la fórmula III)

III) 

En este caso, PB = polibutadieno y, con ello, representa la cadena polimérica de los monómeros.

El polibutadieno líquido presenta una Mw de 500 a 12000 g/mol. Con ello, resultan propiedades muy buenas en relación con la resistencia a la rodadura, así como la aptitud para el tratamiento, dado que una Mw por debajo de 12000 permite una dosificación líquida en virtud de las bajas viscosidades.

De manera particularmente preferida, el polibutadieno líquido presenta una Mw de 1000 a 9000 g/mol. Con ello, resultan de nuevo propiedades particularmente buenas en relación con la resistencia a la rodadura, así como de la aptitud para el tratamiento.

El polibutadieno líquido presenta preferiblemente una temperatura de transición vítrea T_g conforme a DSC (aparato Mettler Toledo; medición de +70 ºC a -150 ºC, variación de la temperatura de de 10 K/min; determinación del punto de transición vítrea análogamente a la norma ISO-FDIS 11357-2) de -85 a -30 ºC, de manera particularmente preferida de -60 a -40 ºC. Con ello, resultan indicadores de la resistencia a la rodadura particularmente buenos.

El polibutadieno líquido presenta preferiblemente un contenido en vinilo (contenido en butadieno 1,2-unido, referido a los monómeros de la cadena polimérica del polibutadieno) de 40 a 75 %, de manera particularmente preferida de 50 a 75 %, de manera muy particularmente preferida de 55 a 70 %.

El polibutadieno líquido presenta preferiblemente una proporción 1,4-trans de 5 a 30 % (referida a los monómeros de la cadena polimérica del polibutadieno), de manera particularmente preferida de 10 a 25 %.

La proporción de cis del polibutadieno líquido asciende preferiblemente a 5 hasta 30 % (referida a los monómeros de la cadena polimérica del polibutadieno), de manera particularmente preferida a 10 hasta 25 %.

Las características de la microestructura tales como proporción de 1,4-trans, contenido en vinilo, proporción de cis se determinan después de efectuada la síntesis del polibutadieno líquido (véase más adelante) mediante ^{13}C-RMN (90,5628 MHz; agente de relajación Cr $(acac)_3$; disolvente $CDCl_3$, Bruker 360 MHz).

El polibutadieno líquido puede prepararse, por ejemplo mediante reacción de 3-isocianato-n-propil-trietoxisilano con polibutadieno hidroxi-funcionalizado en posición terminal (p. ej., Krasol LBH-P3000) tal como se describe en el documento US 2002/0082333 A1.

La cantidad del polibutadieno líquido asciende a 1 hasta 35 phr, de manera particularmente preferida a 2 hasta 17 phr, de manera particularmente preferida a 5 hasta 15 phr. En particular, con una cantidad de 2 a 17 phr, de manera

particularmente preferida de 5 hasta 15 phr, se resuelve particularmente bien el problema de la mejora en el conflicto a base de resistencia a la rodadura y propiedades de desgarre y una buena aptitud para el tratamiento.

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contiene 70 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural (NR) y/o sintético (IR), preferiblemente con una media ponderal Mw del peso molecular conforme a GPC de 250000 a 5000000 g/mol.

En el caso del poliisopreno natural y/o sintético puede tratarse tanto de cis-1,4-poliisopreno como de 3,4-poliisopreno. No obstante, se prefiere el uso de cis-1,4-poliisoprenos con una proporción de 1,4 cis > 90% en peso. Por una parte, un poliisopreno de este tipo se puede obtener mediante polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores de Ziegler-Natta o utilizando litio-alquileno finamente distribuido. Por otra parte, en el caso del caucho natural (NR) se trata de un cis-1,4 poliisopreno de este tipo, la proporción cis-1,4 en el caucho natural es mayor que 99% en peso.

Además, es también imaginable una mezcla de uno o varios poliisoprenos naturales con uno o varios poliisoprenos sintéticos.

Para el caso de que la mezcla de cauchos contenga menos de 100 phr de NR y/o IR, contiene al menos otro caucho de dieno con un peso molecular relativamente elevado a diferencia del polibutadieno líquido y, a saber, una media ponderal Mw del peso molecular conforme a GPC de 250000 a 5000000 g/mol.
Como cauchos de dieno se designan cauchos que se forman por polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y, por consiguiente, presentan en la cadena principal unos grupos laterales dobles enlaces C=C. NR e IR pertenecen asimismo a los cauchos de dieno.
En el caso del caucho de dieno adicional, se trata de un polibutadieno (caucho de butadieno) y/o de un copolímero de estireno-butadieno (caucho de estireno-butadieno) y/o de poliisopreno epoxidado y/o de caucho de estireno-isopreno y/o de caucho de halobutilo y/o de polinorborneno y/o de copolímero de isopreno-isobutileno y/o de caucho de etileno-propileno-dieno y/o de caucho de nitrilo y/o de caucho de cloropreno y/o de caucho de acrilato y/o de caucho de flúor y/o de caucho de silicona y/o de caucho de polisulfuro y/o de caucho de epiclorhidrina y/o de terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o de caucho de acrilonilobutadieno hidrogenado y/o de caucho de estireno-butadieno hidrogenado.
En particular, caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilobutadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno pasan a emplearse en la fabricación de artículos de cauchos vulcanizados técnicos tales como cinturones, correas y mangueras y/o suelas para calzado.

Preferiblemente, en el caso del o de los cauchos de dieno adicionales se trata de polibutadieno (caucho de butadieno) y/o copolímero de estireno-butadieno (caucho de estireno-butadieno), de manera particularmente preferida, caucho de butadieno.
De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, la mezcla de cauchos contiene 1 a 50 phr de al menos un caucho de butadieno y/o copolímero de estireno-butadieno, preferiblemente 1 a 50 phr de al menos un caucho de butadieno y 50 a 99 phr de al menos de un poliisopreno natural y/o sintético.

En el caso del caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno-butadieno) se puede tratar tanto de caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución (SSBR) como de caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), pudiendo emplearse también una mezcla de al menos un SSBR y al menos un ESBR. Las expresiones “caucho de estireno-butadieno” y “copolímero de estireno-butadieno” se utilizan de manera sinónima en el marco de la presente invención. En cualquier caso, se prefieren copolímeros de estireno-butadieno con una Mw de 250000 a 600000 g/mol (doscientos cincuenta mil a seiscientos mil gramos por mol).

El o los copolímeros de estireno-butadieno empleados puede/pueden estar modificados en los grupos extremos con modificaciones y funcionalizaciones y/o a lo largo de las cadenas poliméricas. En el caso de la modificación se puede tratar de aquella con grupos hidroxi y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o grupos aminosiloxano y/o carboxi y/o grupos ftalocianina y/o grupos silano-sulfuro. Sin embargo, también entran en consideración otras modificaciones, como también funcionalizaciones, conocidas por la persona experta en la materia. Componente de funcionalizaciones de este tipo pueden ser átomos de metales.
De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, como caucho de dieno adicional se emplea al menos un SSBR con una temperatura de transición vítrea T_g menor que -30 ºC, con lo cual resultan indicadores de la resistencia a la rodadura particularmente buenos.

En el caso del caucho de butadieno (= BR, polibutadieno) se puede tratar de todos los tipos conocidos por el experto en la materia. A ellos pertenecen, entre otros, los denominados tipos elevado-cis y bajo-cis, designándose polibutadieno con una proporción de cis mayor que o igual a 90% en peso como tipo de elevado-cis y por butadieno

con una proporción de cis menor que 90% en peso como tipo de bajo-cis. Un polibutadieno de bajo-cis es, p. ej., Li-BR (caucho de butadieno catalizado por litio) con una proporción de cis de 20 a 50% en peso. Con un BR de elevado-cis se alcanzan propiedades contra el desgaste particularmente buenas, así como una baja histéresis de la mezcla de cauchos. El polibutadieno empleado puede estar modificado en los grupos extremos con las modificaciones y funcionalizaciones arriba mencionadas en el caso del caucho de estireno-butadieno y/o puede estar funcionalizado a lo largo de las cadenas poliméricas.

De acuerdo con la invención, la mezcla de cauchos contiene 20 a 90 phr de al menos un ácido silícico. Preferiblemente, la mezcla de cauchos contiene 30 a 80 phr de al menos un ácido silícico. De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida de la invención, la mezcla de cauchos contiene 50 a 70 phr de al menos un ácido silícico.

La expresión “ácido silícico” y el término “sílice” se utilizan en el marco de la presente invención de manera sinónima, tal como es también habitual en el mundo científico.

En el caso de los ácidos silícicos se puede tratar de ácidos silícicos conocidos por el experto en la materia que son adecuados como carga para mezclas de cauchos de neumáticos. No obstante, se prefiere particularmente que se utilice un ácido silícico precipitado, finamente dividido, que presenta una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (conforme a las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m^2/g, preferiblemente de 60 a 260 m^2/g, de manera particularmente preferida de 120 a 230 m^2/g y una superficie CTAB (conforme a la norma ASTM D 3765) de 30 a 400 m^2/g, preferiblemente de 60 a 250 m^2/g, de manera particularmente preferida de 120 a 230 m^2/g. Ácidos silícicos de este tipo conducen, p. ej., en mezclas de cauchos para bandas de rodadura de neumáticos a propiedades físicas particularmente buenas de los vulcanizados. Además, en este caso, pueden resultar ventajas en el tratamiento de la mezcla mediante una disminución del tiempo de mezcladura con propiedades del producto duraderas que conducen a una productividad mejorada. Como ácidos silícicos pueden pasar a emplearse, por consiguiente, p. ej., tanto aquellos del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la razón social Evonik como ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (p. ej., Zeosil® 1165 MP de la razón social Solvay).

De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, la mezcla de cauchos contiene 90 a 100% en peso (referido a la cantidad total de ácido silícico contenido) de al menos un ácido silícico con una superficie según BET mayor que o igual a 120 m^2/g, preferiblemente de 120 a 230 m^2/g.
Mezclas de cauchos que contienen de 90 a 100% en peso de ácido o ácidos silícicos con una superficie según BET mayor que o igual a 120 muestran un desgaste mucho menor que mezclas de cauchos que contienen ácidos silícicos que poseen una superficie según BET menor. Una resistencia al desgaste mínimo se desea también en la base, dado que hacia el final de la vida del neumático, la mezcla de base puede entrar en contacto con la carretera. Además, en fábrica, para el caso del tratamiento de la mezcla de base en una mezcla de cubierta, es ventajoso utilizar una carga en la base igual a la carga en las mezclas de la cubierta o al menos una carga similar.

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención está exenta, en una forma de realización preferida, de negro de carbono, es decir, contiene 0 phr de negro de carbono.
De acuerdo con otra forma de realización de la invención, ésta puede contener, además, al menos un negro de carbono en cantidades de 0,1 a 30 phr, preferiblemente de 0,1 a 10 phr, de manera particularmente preferida de 0,1 a 5 phr. En el caso de que esté contenido negro de carbono, se prefiere particularmente una pequeña cantidad de 0,1 a 5 phr con el fin de indicadores de la resistencia a la rodadura mejorados.
Si la mezcla de cauchos contiene negro de carbono, son imaginables todos los tipos de negro de carbono conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente se emplea, sin embargo, un negro de carbono que presenta un índice de absorción de yodo conforme a la norma ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, preferiblemente de 30 a 130 kg/g y un índice DBP conforme a la norma ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferiblemente de 100 a 200 ml/100 g, de manera particularmente preferida de 100 a 180 ml/100 g.
Con ello, para la aplicación en neumáticos de vehículos se consiguen indicadores de la resistencia a la rodadura (elasticidad de rebote a 70ºC) y propiedades de desgarre particularmente buenos.

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención puede contener, junto a ácido silícico y eventualmente negro de carbono, además otras cargas polares y/o no polares conocidas tales como aluminosilicatos, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.
Además, son imaginables nanotubitos de carbono (carbón nanotubes (CNT), incluidos CNT discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales tales como grupos hidroxi, carboxi y carbonilo).
También grafito y grafeno, así como las denominadas “cargas de fase dual carbono-sílice” son imaginables como carga.

El óxido de zinc no pertenece en el marco de la presente invención a las cargas.

Para la mejora de la aptitud para el tratamiento y para la unión del ácido silícico y de otras cargas polares eventualmente presentes en el caucho de dieno pueden emplearse agentes de acoplamiento de silano en mezclas de cauchos. En este caso, pueden emplearse uno o varios agentes de acoplamiento de silano diferentes en combinación entre sí. Por consiguiente, la mezcla de cauchos puede contener una mezcla de diferentes silanos.
Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol del ácido silícico superficiales y otros grupos polares durante la mezcladura del caucho o bien de la mezcla de cauchos (in situ) o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). Como agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse en este caso todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la materia para el uso en mezclas de cauchos. Agentes de acoplamiento conocidos del estado de la técnica de este tipo son organosilanos bifuncionales que en el átomo de silicio posean al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo lábil y que como otra funcionalidad presentan un grupo que puede pasar a formar parte, eventualmente después de la disociación, de una reacción química con los dobles enlaces del polímero. En el caso del grupo mencionado en último lugar puede tratarse, p. ej., de los siguientes grupos químicos:
-SCN, -SH, $-NH_2$ o $-S_x-$ (con x = 2 a 8).
Así, como agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse, p. ej.,
3-mercaptopropiltrietoxisilano,
3-tiocinanato-propiltrimetoxisilano o
3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre tales como, p. ej., 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD) o también mezclas a base de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos en los distintos sulfuros. En este caso, TESPT puede añadirse, por ejemplo, también como mezcla con negro de carbono industrial (nombre comercial X50S® de la razón social Evonik. Preferiblemente, se emplea una mezcla de silanos que contiene hasta 40 a 100% en peso de disulfuros, de manera particularmente preferida de 55 a 85% en peso de disulfuros y de manera muy particularmente preferida 60 a 80% en peso de disulfuros. Una mezcla de este tipo se puede adquirir, p. ej., bajo el nombre comercial Si 261® de la razón social Evonik, la cual se describe, p. ej., en el documento DE 102006004062 A1.
También pueden emplearse mercaptosilanos en bloques tal como se conocen, p. ej., del documento WO 99/09036, como agente de acoplamiento de silano. También pueden emplearse silanos tal como se describen en el documento WO 2008/083241 A1, el documento WO 2008/083242 A1, el documento WO 2008/083243 A1 y el documento WO 2008/083244 A1. Se pueden utilizar, p. ej., silanos que se comercializan bajo el nombre NXT (p. ej., 3-(octanoiltio)-1-propil-trietoxisilano) en diferentes variantes de la razón social Momentive, EE.UU: o aquellos que se comercializan bajo el nombre VP Si 363® de la razón social Evonik Industries.
Además, es imaginable emplear uno de los mercaptosilanos arriba mencionados, en particular 3-mercaptopropiltrietoxisilano, en combinación con coadyuvantes de tratamiento (que están recogidos más adelante), en particular PEG-ésteres del ácido carboxílico.
De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de cauchos contiene una combinación a base de 3-mercaptopropiltrietoxisilano y PEG-ésteres del ácido carboxílico, con lo cual resultan propiedades particularmente buenas, a saber, en particular en relación con la misión técnica a resolver, así como, en conjunto un buen nivel de propiedades en relación con las demás propiedades.

Además, la mezcla de cauchos puede contener otros activadores y/o agentes para la unión de cargas, en particular negro de carbono. En este caso, se puede tratar, por ejemplo, del compuesto ácido S-(3-aminopropil)tiosulfúrico dado a conocer, p. ej. en el documento EP 2589619 A1, y/o sus sales de metales, con lo cual, en el caso de la combinación con al menos un negro de carbono como carga resultan muy buenas propiedades físicas de la mezcla de cauchos.

Los silanos y activadores mencionados se añaden durante la preparación de la mezcla de cauchos preferiblemente en al menos en una etapa de mezcladura base.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida, la mezcla de cauchos contiene al menos un agente de acoplamiento de silano tal como se ha descrito arriba, no perteneciendo a ellos en el marco de la presente invención el polibutadieno líquido modificado con organosilicio De acuerdo con esta forma de realización preferida de la invención, la mezcla de cauchos contiene, por consiguiente, el polibutadieno líquido modificado con organosilicio y al menos un agente de acoplamiento de silano que se elige preferiblemente del grupo que contiene
3-(octanoiltio)-1-propil-trietoxisilano y
3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT) y
3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfuro (TESPD). En el caso de los sulfuros de trietoxisililpropilo es imaginable también, tal como se ha descrito arriba, una mezcla con otros sulfuros, siendo preferida una proporción de S_2-silano (bis(trietioxisililpropil)disulfuro) de 40 a 100% en peso referido a la cantidad total de silano. Con ello, resultan

indicadores de la resistencia a la rodadura particularmente buenos en combinación con muy buenas otras propiedades del neumático, así como una buena aptitud para el tratamiento de la mezcla de cauchos.

La cantidad de silano añadido (a excepción del polibutadieno líquido) asciende preferiblemente a 2 hasta 10 phr, de manera particularmente preferida a 2 hasta 7 phr, de manera muy particularmente preferida a 3 hasta 5,5 phr.

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contiene preferiblemente 0,5 a 8 phr, de manera particularmente preferida 1 a 5 phr, de al menos una resina adhesiva. Como resinas adhesivas pueden emplearse resinas naturales o sintéticas tales como resinas hidrocarbonadas que actúan como agentes de pegajosidad. Las resinas hidrocarbonadas pueden ser fenólicas aromáticas o alifáticas. Preferiblemente, las resinas adhesivas se eligen del grupo consistente en resinas de colofonio y sus ésteres, resinas de terpeno-fenol, resinas de alquino-fenol, resinas fenólicas y resinas de cumarona-indeno, en donde las resinas fenólicas son particularmente bien adecuadas para la presente invención.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención no contiene plastificante (a excepción del polibutadieno líquido mencionado) alguno.
De acuerdo con otra forma de realización de la invención, es ventajoso que la mezcla de cauchos contenga al menos un plastificante, ascendiendo la cantidad total de plastificante preferiblemente a 1 hasta 10 phr, de manera particularmente preferida a 2 hasta 7 phr, de manera muy particularmente preferida a 4 hasta 6 phr. Con ello resulta, en particular en combinación con los componentes arriba mencionados, una procesabilidad particularmente buena de la mezcla de cauchos, en particular de los productos extrudidos antes de la reticulación, con indicadores de la resistencia a la rodadura simultáneamente buenos.
A los plastificantes utilizados en el marco de la presente invención pertenecen todos los plastificantes ya conocidos por el experto en la materia tales como plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos tales como, p. ej., MES (solvatos de extracción suave), o RAE (extracto aromático residual) o TDAE (extracto aromático de destilado tratado) o aceites de caucho a líquido (RTL) o aceites de biomasa líquidos (BTL), con un contenido de compuestos aromáticos policíclicos menor que 3% en peso, de acuerdo con el método IP 346, o aceite de colza o cauchos a base de aceite o resinas plastificantes que no pertenecen a las resinas pegajosas arriba mencionadas o polímeros líquidos que no corresponden al polibutadieno líquido modificado arriba descrito y cuyo peso molecular medio (determinación según GPC = cromatografía de permeación en gel, en base la norma BS ISO 11344: 2004) oscila entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención se emplean polímeros líquidos adicionales como plastificantes, entonces estos tampoco se incluyen como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.
El plastificante se elige preferiblemente del grupo consistente en los plastificantes arriba mencionados.
Los aceites minerales son particularmente preferidos como plastificantes.
En el caso de utilizar aceite mineral, éste se elige preferiblemente del grupo consistente en DEA (extractos aromáticos destilados) y/o RAE (extractos aromáticos residuales) y/o TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (disolventes extraídos suaves) y/o aceites nafténicos.

El o los plastificantes se añaden durante la preparación de la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención preferiblemente en al menos una etapa de mezcladura base.

Además, la mezcla de cauchos puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales que se añaden durante la preparación preferiblemente en al menos una etapa de mezcladura base. A estos aditivos pertenecen
a) agentes protectores del envejecimiento tales como, p. ej.,
N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD),
N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD),
N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD),
N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD),
2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),
b) activadores tales como, p. ej., óxido de zinc y ácidos grasos (p. ej., ácido esteárico) o complejos de zinc tales como p. ej., etilhexanoato de zinc,
c) ceras,
d) coadyuvantes de masticación tales como, p. ej., disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD) y
e) coadyuvantes del tratamiento tales como, p. ej., sales de ácidos grasos tales como, p. ej., jabones de zinc, y ésteres de ácidos grasos y sus derivados.

La proporción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos asciende a 3 hasta 150 phr, preferiblemente a 3 hasta 100 phr, de manera particularmente preferida a 5 hasta 80 phr.
En la proporción cuantitativa total de los otros aditivos se encuentran, además, 0,1 a 10 phr, preferiblemente 1 a 8 phr, de manera particularmente preferida 1,5 a 4 phr de óxido de zinc (ZnO).

En este caso, se puede tratar de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por el experto en la materia tales como, p. ej., granulado o polvo de ZnO. El óxido de zinc utilizado habitualmente presenta, por norma general, una superficie según BET menor que 10 m^2/g. Sin embargo también puede utilizarse un óxido de zinc con una superficie según BET de 10 a 100 m^2/g tal como, p. ej., los denominados “óxidos de nano-zinc”.
Es habitual añadir a una mezcla de cauchos para la reticulación de azufre con aceleradores de la vulcanización, óxido de zinc como activador, la mayoría de las veces en combinación con ácidos grasos (p. ej., el ácido esteárico). El azufre es activado entonces mediante la formación de complejos para la vulcanización.

La mezcla de cauchos puede contener también sistemas adherentes tales como p. ej., sales de cobalto y resinas de refuerzo (p. ej., resorcina-HMMM/HMT) para su empleo en mezclas de cuerpo, en particular mezclas de vulcanización.

La vulcanización de la mezcla de cauchos reticulable con azufre de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de azufre y/o donantes de azufre con ayuda de aceleradores de la vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de la vulcanización al mismo tiempo como donantes de azufre. En este caso, el acelerador se elige del grupo consistente en aceleradores de tiazol y/o aceleradores mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiouram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea, y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina. Se prefiere el uso de un acelerador de sulfenamida que se elige del grupo consistente en
N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o
N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o
benzotiazil-2-sulfenmorfoida (MBS) y/o
N-terc.-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

Como sustancias donantes de azufre pueden utilizarse en este caso todas las sustancias donantes de azufre conocidas por el experto en la materia. Si la mezcla de cauchos contiene una sustancia donante de azufre, ésta se elige preferiblemente del grupo que contiene, p. ej., disulfuros de tiouram tales como, p. ej., disulfuro de tetrabenciltiouram (TBzTD) y/o disulfuro de tetrametiltiouram (TMTD) y/o disulfuro de tetrametiltiouram (TETD) y/o tetrasulfuros de tiouram tales como, p. ej., tetrasulfuro de dipentametilentiuram (DPTT) y/o ditiofosfatos tales como, p. ej., DipDis (bis-(diisopropil)tiofosforildisulfuro) y/o bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforil)polisulfuro (p. ej. Rhenocure SDT 50® Rheinchemie GmbH) y/o diclorilditiofosfato de zinc (p. ej. Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de zinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o polisulfuros de diarilo y/o polisulfuros de dialquilo.
También pueden emplearse en la mezcla de cauchos otros sistemas formadores de red tales como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas formadores de red tales como se describen en el documento WO 2010/049216 A2. Este sistema contiene un agente de vulcalinización que está reticulado con una funcionalidad mayor que cuatro y al menos un acelerador de la vulcanización. El agente de vulcanización, que está reticulado con una funcionalidad mayor que cuatro tiene, por ejemplo, la fórmula general A):

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

en donde G es un grupo hidrocarbonado cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarbonado polivalente y/o un grupo siloxano polivalente que contiene 1 a 100 átomos; en donde cada Y se elige independientemente de un grupo activo como caucho, funcionalidades con contenido en azufre; y en donde a, b y c son números enteros para los que se cumple, independientemente; a igual a 0 a 6; b igual a 0 a 8; y c igual a 3 a 5. El grupo activo como caucho se elige preferiblemente de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarburo y un grupo tiosfulfonato sódico (grupo de sales de Bunte).
Con ello, se alcanzan muy buenas propiedades de desgaste y desgarre de la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención.
En el marco de la presente invención se reúnen con el término agente de vulcanización, azufre y donantes de azufre, incluidos silanos, donantes de azufre tales como TESPT, y aceleradores de la vulcanización tal como se han descrito arriba y agentes de vulcanización que reticulan con una funcionalidad mayor que cuatro, tal como se describen en el documento WO 2010/049216 A2, tal como, p. ej., un agente de vulcanización de la fórmula A), así como los sistemas Vulkuren®, Duralink® y Perkalink® arriba mencionados.

A la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención se le añaden durante su preparación preferiblemente al menos un agente de vulcanización elegido del grupo que contiene, de manera particularmente preferida que se compone de azufre y/o donantes de azufre y/o aceleradores de la vulcanización y/o agentes de vulcanización que reticulan con una funcionalidad mayor que cuatro en la etapa de mezcladura final. Con ello, se puede preparar a partir de la mezcla final mixta, mediante vulcanización una mezcla de caucho reticulada con azufre, en particular para la aplicación de neumáticos de vehículos.

Se prefiere particularmente el uso del acelerador TBBS y/o CBS y/o difenilguanidina (DPG).

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

Los términos “vulcanizado” y “reticulado” se utilizan de manera sinónima en el marco de la presente invención.

De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, en la preparación de la mezcla de cauchos reticulable con azufre se añaden varios aceleradores en la etapa de mezcla final. La preparación de la mezcla de cauchos reticulable con azufre de acuerdo con la invención tiene lugar según el procedimiento habitual en la industria del caucho en el que, primeramente, se prepara en una o varias etapas de mezcladura una mezcla base con todos los componentes a excepción del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). Mediante la adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezcladura se genera la mezcla final. La mezcla final se continúa elaborando, p. ej., mediante un proceso de extrusión y se lleva a la forma correspondiente.
A continuación, tiene lugar el tratamiento ulterior mediante vulcanización, en donde en virtud del sistema de vulcanización añadido en el marco de la presente invención tiene lugar una reticulación con azufre.

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención arriba descrita es particularmente adecuada para el uso en neumáticos de vehículos, en particular llantas de neumáticos de vehículos. En este caso, es imaginable, en principio, la aplicación en todas las partes componentes del neumático tal como la banda de rodadura y/o la pared lateral y/o en al menos una parte componente interna.
Como mezcla de cuerpos se designan en este caso las mezclas de cauchos para las partes componentes internas de un neumático. Como partes componentes internas de un neumático se designan, esencialmente, rasero, pared lateral, alma interna (capa interna), perfil del núcleo, cinturón, borde la banda de rodadura, perfil del cinturón, carcasa, reforzador del talón, perfil del talón, perfil del cuerno y aro de la rueda.
Preferiblemente, la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención se utiliza, sin embargo, en bandas de rodadura de neumáticos de vehículos, preferiblemente en este caso al menos en la base de bandas de rodadura con una construcción de cubierta/base.

Para uso en neumáticos de vehículos, la mezcla se lleva como mezcla final antes de la vulcanización preferiblemente a la forma de una banda de rodadura, preferiblemente al menos a la forma de una base de la banda de rodadura y durante la producción de la pieza en bruto del neumático de vehículos se aplica como es conocido. La banda de rodadura, preferiblemente al menos la base de la banda de rodadura, puede enrollarse sin embargo también en forma de una estrecha tira de mezcla de caucho sobre una pieza en bruto del neumático. En el caso de bandas de rodadura divididas en dos (parte superior: cubierta y parte inferior: base), la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención puede utilizarse tanto para la cubierta como para la base.
En la preparación de la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención para uso como mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículos tiene lugar como ya se ha descrito para las bandas de rodadura. La diferencia estriba en la conformación después del proceso de extrusión o bien del calandrado de la mezcla. Las formas, obtenidas de esta manera, de la mezcla de cauchos todavía no vulcanizado para una o varias mezclas de cuerpo diferentes sirven entonces para la constitución de una pieza en bruto del neumático. Para el uso de la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención, en correas y cinturones, en particular en cinturones de transporte, la mezcla extrudida todavía no vulcanizada se lleva a la forma correspondiente y, con ello, posteriormente se provee de soportes de resistencia, p. ej., fibras sintéticas o cordones de acero. La mayoría de las veces resulta de esta manera una estructura de múltiples capas, consistente en una o varias capas de mezcla de cauchos, una o varias capas de soportes de resistencia iguales y/o diferentes y/o varias capas adicionales de la misma y/o de otra mezcla de cauchos.

La invención se ha de explicar ahora con mayor detalle con ayuda de ejemplos comparativos y de realización que están recopilados en la Tabla 1.
Las mezclas comparativas se representan con V, las mezclas de acuerdo con la invención se caracterizan con E.

El polibutadieno líquido modificado con organosilicio en posición terminal se prepara mediante reacción 3-isocianato-n-propil-trietoxisilano con polibutadieno hidroxi-funcionalizado en posición terminal (Krasol LBH-P3000), análogamente a la descripción en el documento US 2002/0082333 A1, párrafo [0053], utilizando 155 g de 3-isocianato-n-propil-trietoxisilano por cada kg de Krasol LBH-P3000. La reacción se llevó a cabo a 80ºC en un reactor de 5 L (litros).

La preparación de la mezcla tuvo lugar según el procedimiento habitual en la industria del caucho bajo condiciones habituales en tres etapas en un mezclador de laboratorio en el que primeramente, en la primera etapa de mezcladura (etapa de mezcladura base) se mezclaron todos los componentes, a excepción del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). En la segunda etapa de mezcladura se mezcló

de nuevo a fondo la mezcla base. Mediante la adición del sistema de vulcanización en la tercera etapa (etapa de mezcladura final) se generó la mezcla final, realizándose la mezcladura a 90 hasta 120ºC.

A partir de todas las mezclas se fabricaron probetas mediante vulcanización después de 20 minutos bajo presión a 160 ºC, y con estas probetas se determinaron las propiedades del material típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados en lo que sigue.

- viscosidad según Mooney (ML1+4), conforme a la norma ASTM D1646 (unidades Mooney, abreviadas M.E.)
- dureza Shore-A a temperatura ambiente (TA) conforme a la norma DIN ISO 7619-1
- elasticidad de rebote (reb.) a TA y 70 ºC conforme a la norma DIN 53512
- módulo de almacenamiento dinámico E´ a 55 ºC conforme a la norma ISO 4664-1 a una dilatación de 0,15 % y a una dilatación de 8 %, así como factor de pérdida máximo tangente delta (tan d máx) conforme a la norma ISO 4664-1
- alargamiento de rotura a alta velocidad como energía de desgarre por volumen deformado a temperatura ambiente conforme al ensayo de energía de desgarre a alta velocidad según la norma DIN EN 10045 (HSTE)
- resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y valor de tensión a 100% (módulo 100) de alargamiento estático a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53504

Sustancias utilizadas

a) NR: caucho natural TSR
b) caucho de butadieno, Co-Br de alto cis, Mw = 550000 g/mol, contenido en cis >= 95%
c) SBR: SSBR NS 612, razón social Nippon Zeon
d) ácido silícico Ultrasil® VN3, razón social Evonik
e) polibutadieno líquido, modificado con organosilicio, obtenido tal como se describe arriba, contenido en vinilo = 63,3%, proporción de trans = 17,5%, proporción de cis = 19%, T_g = -56 ºC, Mw = 7400 g/mol, Mn = 6300 g/mol, polímero con modificación conforme a la fórmula III)
f) MES
g) resina fenólica
h) aditivos: 4,6 phr de agentes protectores del envejecimiento (DTPD, 6PPD, TMQ), 0,5 phr de resina protectora del ozono, 3 phr de óxido de zinc (ZnO), 3 phr de ácido esteárico
i) S_2-silano: TESPD, JH-S75, razón social Jingzhou Jianghan Fine Chemical
j) silano NXT: 3-(octanoiltio)-1-propil-trietoxisilano, razón social Momentive
k) acelerador: 2,1 phr de DPG, 3,2 phr de TBBS
l) azufre: 1,95 phr de azufre OT33 insoluble (33,3333% en peso de aceite, 66,6666% en peso de azufre insoluble), 1,3 phr de azufre soluble
m) retardador de la vulcanización: CTP (ciclohexiltioftalimida)

Componentes	Unidad	V1	V2	E1	E2	E3	E4	E5	E6
NR a)	phr	75	25	75	75	75	100	75	75
BR b)	phr	25	75	25	25	25	-	-	25
SBR c)	phr	-	-	-	-	-	-	25	-
Ác. silícico d)	phr	60	60	60	60	60	60	60	60
PB líq. e)	phr	-	10	2	5	10	10	10	10
Aceite f)	phr	5	5	5	5	5	5	5	5
Resina pegajosa g)	phr	2	2	2	2	2	2	2	2
Aditivos h)	phr	11	11	11	11	11	11	11	11
Silano i)	phr	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	-
Silano j)	phr	-	-	-	-	-	-	-	6
Acel. k)	phr	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3	5,3
S l)	phr	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Retar. m)	phr	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3	0,3
Propiedades físicas									
Viscosidad	M.E.	59	64	59	56	57	58	59	52
Dureza TA	Shore A	73	74	73	72	72	70	71	70
Reb. TA	%	54	64	55	55	57	55	56	59
Reb. 70 °C	%	65	73	67	69	71	71	72	73
Resistencia tracción	MPa	16	9	16	18	16	20	14	16
M100	MPa	4	5	4	5	5	5	5	4
Alargamiento rotura	%	317	199	318	338	302	352	263	334
E' (8 %)	MPa	8,4	10,4	8,7	9,0	9,1	8,6	9,3	8,2
tan d (máx)		0,104	0,067	0,095	0,082	0,06	0,058	0,062	0,056
HSTE	MJ/m^3	2,1	2,1	2,7	2,6	2,2	2,9	2,5	3,0

Como se puede deducir de la Tabla 1, con las mezclas de caucho de acuerdo con la invención con una elevada cantidad de caucho natural y polibutadieno líquido se consigue una mejora en el conflicto de indicadores de la resistencia a la rodadura (elasticidad de rebote lo más elevada posible a 70 ºC, factor de pérdida tan d máx lo más bajo posible), propiedades de desgarre (elevadas en lo posible: resistencia a la tracción, alargamiento de rotura, M100, E`, HSTE) y la aptitud del tratamiento (viscosidad según Mooney lo más baja posible.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de cauchos reticulable con azufre, que contiene:

- 70 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético y
- 20 a 90 phr de al menos un ácido silícico y
- 1 a 35 phr de al menos un polibutadieno líquido que está modificado con organosilicio en posición terminal, y que presenta una media ponderal Mw del peso molecular de acuerdo con GPC de 500 a 12000 g/mol.

2. Mezcla de cauchos según la reivindicación 1, caracterizada por que el polibutadieno líquido está modificado con al menos un radical de acuerdo con la fórmula I):

I) $(R^1R^2R^3)$ Si-

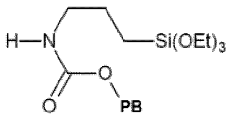
en donde R^1, R^2, R^3 en las estructuras pueden ser iguales o diferentes y pueden elegirse de grupos alcoxi, cicloalcoxi, alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 a 20 átomos de carbono, lineales o ramificados, y en donde el radical conforme a la fórmula I) está unido, directamente o a través de un puente, a la cadena polimérica del polibutadieno, y en donde el puente se compone de una cadena de carbonos saturada o insaturada que puede contener también elementos cíclicos y/o alifáticos y/o aromáticos, así como los heteroátomos de o junto a la cadena.

3. Mezcla de cauchos según la reivindicación 2, caracterizada por que el radical conforme a la fórmula I) no está unido directamente, sino a través de un puente conforme a la fórmula II):

II) $(R^1R^2R^3)$ Si-Y-X-

en donde en la fórmula II) Y es una cadena de alquilo $(-CH_2)_n-$ con n = 1 a 8 y X es un grupo funcional que se elige del grupo consistente en éster, éter, uretano, urea, amina, amida, tioéter, tioéster.

4. Mezcla de cauchos según la reivindicación 3, caracterizada por que el polibutadieno líquido, modificado con organosilicio presenta una estructura conforme a la fórmula III):

III) 

5. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polibutadieno líquido con modificación de organosilicio en posición terminal presenta una temperatura de transición vítrea T_g conforme a DSC de -85 a -30 ºC.

6. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 2 a 17 phr del polibutadieno líquido, que está modificado con organosilicio en posición terminal.

7. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene

0,5 a 8 phr de al menos una resina adhesiva.

8. Mezcla de cauchos según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 90 a 100% en peso (referido a la cantidad total de ácido silícico contenido) de al menos un ácido silícico con una superficie según BET mayor que o igual a 120 m^2/g.

9. Neumático de vehículos, que presenta al menos una parte componente, que, al menos en parte, se compone de una mezcla de cauchos vulcanizada con azufre según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8.

10. Neumático de vehículos según la reivindicación 9, caracterizada por que en el caso de la parte componente se trata de al menos de la base de una banda de rodadura con construcción de cubierta/base.