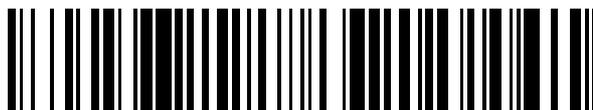


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 711 632**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.09.2015** E 15187354 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.11.2018** EP 3150402

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.05.2019

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**MÜLLER, NORBERT;
PAVON SIERRA, VIKTORIA y
SÁ, CATARINA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 711 632 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla de caucho y neumático de vehículo

5 La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulable de azufre, especialmente para bandas de rodadura de neumáticos de vehículo y a un neumático de vehículo.

10 La composición del caucho de la banda de rodadura determina en gran medida las características de conducción de un neumático de vehículo. Asimismo, las mezclas de caucho utilizadas en correas, tubos flexibles y correas, sobre todo en zonas sometidas a grandes esfuerzos mecánicos, son fundamentalmente responsables de la estabilidad y durabilidad de estos artículos de caucho. Por lo tanto, se formulan exigencias muy elevadas a estas mezclas de caucho para los neumáticos de vehículo, cinturones, correas y tubos flexibles.

15 Como consecuencia de la sustitución parcial o total del material de relleno hollín por ácido silícico en las mezclas de caucho, las características de conducción de un neumático, por ejemplo, se han elevado a un nivel más alto en los últimos años. Sin embargo, los objetivos contradictorios conocidos de las características de comportamiento opuesto de los neumáticos siguen existiendo en caso de las mezclas de la banda de rodadura que contienen silícico. Por ejemplo, una mejora en el agarre en mojado y en seco sigue conllevando generalmente un deterioro de la resistencia a la rodadura, de las propiedades invernales y del comportamiento de abrasión. Estas propiedades son también un criterio de calidad importante en los artículos técnicos de caucho como cinturones, correas y tubos flexibles.

20 Especialmente en el caso de los neumáticos de vehículo se han hecho numerosos intentos de influir positivamente en las características del neumático, variando los componentes poliméricos, los rellenos y los demás aditivos, especialmente en la mezcla de la banda de rodadura. La atención se centra principalmente en propiedades como son la resistencia a la rodadura y la abrasión. Hay que tener en cuenta que una mejora en una de las características de un neumático conduce a menudo a un deterioro de otra característica. En un sistema de mezcla dado, por ejemplo, existen varias posibilidades conocidas de optimizar la resistencia a la rodadura. Aquí se pueden mencionar la reducción de la temperatura de transición vítrea de la mezcla de caucho, la reducción del grado de llenado y el cambio del sistema de polímeros. Todas las medidas indicadas conducen inevitablemente a un deterioro de al menos una de las demás características del neumático, como el comportamiento ante la abrasión y/o la adherencia en superficie mojada y/o las características de desgarro y/o el comportamiento de manipulación de la mezcla en cuestión.

30 Para la optimización del comportamiento de la resistencia a la rodadura o para una optimización de diversas características de las mezclas de caucho relevantes para el empleo en el neumático se conoce el método de funcionalizar el caucho de dieno empleado de manera que se produzca un enlace con el o los relleno(s).

35 En el documento EP 2357211 A1 se revela, por ejemplo, una mezcla de caucho que contiene al menos un relleno y al menos un caucho de dieno funcionalizado, cuya funcionalización se produce a lo largo de la cadena de polímeros y/o al final y permite un enlace con los rellenos. Como funcionalizaciones se revelan en la tabla 1 grupos hidroxilo para un enlace de los polímeros con ácido silícico. Como se desprende de los ejemplos, se necesitan para la mejora deseada del comportamiento de abrasión y de las características de agarre en mojado 20 phr de una resina hidrocarbonada como suavizante, con la que el comportamiento de resistencia a la rodadura empeora.

40 En el documento EP 0806452 A1 se describe igualmente una mezcla de caucho que contiene un caucho de dieno funcionalizado que, como grupos funcionales para el enlace con ácido silícico, presenta, entre otros, grupos hidroxilo.

45 En el documento EP 1535948 B1 se revela un caucho de estireno-butadieno que, como funcionalización presenta grupos de poliorganosiloxano que contienen grupos epoxi, enlazándose tres o más cadenas de polímeros a un grupo de poliorganosiloxano. Se pretende que en la combinación de este polímero con un caucho no funcionalizado en una mezcla de caucho que contiene ácido silícico, se obtengan mejores características de resistencia a la rodadura, de abrasión y de agarre en mojado.

50 En el documento EP 1457501 A1 se describe un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado que por cadena de copolímero de estireno-butadieno contiene, como grupos funcionales, un grupo amino primario y un grupo de alcoxisililo. En el documento EP 1457501 A1 se revelan además mezclas de caucho con este copolímero de estireno-butadieno así como neumáticos cuyas bandas de rodadura se componen de esta mezcla de caucho. Se pretende que los neumáticos se caractericen por un buen equilibrio entre la resistencia a la abrasión, la durabilidad, la pérdida de histéresis y el comportamiento de agarre en mojado.

55 El documento EP 1837370 A1 propone una mezcla de caucho que contiene un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado de este tipo, que por cadena de copolímero de estireno-butadieno presenta, como grupos funcionales, un grupo amino primario y un grupo de alcoxisililo. En este caso, la mezcla de caucho muestra, en combinación con un determinado tipo de hollín, mejores características de los neumáticos, como frenado en mojado, abrasión y comportamiento de resistencia a la rodadura.

También en el documento EP 2098384 B1 se revela una mezcla de caucho que contiene un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución que, como grupos funcionales, presenta un grupo amino y un grupo de

alcoxisililo /grupo amino-siloxano). Se consigue una mejora en el frenado en seco, manejo, frenado en mojado y en el comportamiento de abrasión, no revelándose la influencia en la resistencia a la rodadura.

En el documento US 20070185267 A1 se revela una mezcla de caucho que puede contener un copolímero basado en dieno conjugado, funcionalizado, en su caso, con un grupo de alcoxisililo y dos grupos de amino.

- 5 En el documento DE 102013105193 A1 se describe una mezcla de caucho que se caracteriza por otra mejora del comportamiento de resistencia a la rodadura, manteniéndose las demás características físicas al mismo nivel o optimizándose especialmente el comportamiento de abrasión y/o las características de agarre en mojado. Para ello, la mezcla de caucho contiene copolímero de estireno-butadieno funcionalizado, que por cadena de polímeros se funcionaliza, al menos en uno de los extremos de la cadena, con un grupo de alcoxisililo que contiene grupos de amino y/o con al menos otro grupo amino y/o con al menos otro grupo de alcoxisililo y/o con al menos otro grupo de alcoxisililo que contiene grupos de amino.

Partiendo del estado de la técnica expuesto, la presente invención tiene por objeto proporcionar una mezcla de caucho, especialmente para neumáticos de vehículo, cinturones, correas y tubos flexibles que, o cuyo vulcanizado, presente, frente al estado de la técnica, otra mejora de los indicadores de la resistencia a la rodadura.

- 15 Esta tarea se resuelve por medio de una mezcla de caucho reticulable de azufre que contiene:

- 20 a 100 phr de al menos un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A, funcionalizándose el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado por cadena de polímeros, en al menos uno de los extremos de la cadena, con un grupo de alcoxisililo que contiene grupos de amino y/o con al menos otro grupo amino y/o con al menos otro grupo de alcoxisililo y/o con al menos otro grupo de alcoxisililo que contiene grupos de amino y

- 20 - un sistema de vulcanizado que contiene al menos un acelerador y azufre elemental y al menos una sustancia distribuidora de azufre y

- 20 a 300 phr de ácido silícico y/o hollín.

- 25 Con sorpresa se ha comprobado que la combinación de al menos un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) con las características arriba indicadas con al menos un sistema de vulcanizado, que contenga al menos una sustancia distribuidora de azufre y de 20 a 300 phr de ácido silícico y/o hollín en la mezcla de caucho según la invención, provoca una mejora inesperada de los indicadores de la resistencia a la rodadura.

- 30 Otro objeto de la presente invención es un neumático que, al menos un componente, especialmente al menos en la banda de rodadura, presenta al menos un vulcanizado de al menos una mezcla de caucho reticulable de azufre con las características arriba indicadas. En el caso de la banda de rodadura con una construcción de cubierta/base se trata preferiblemente, como mínimo, de la cubierta.

Los neumáticos de vehículo provistos, al menos en la banda de rodadura, de la mezcla de caucho según la invención, presentan una resistencia a la rodadura menor y, por lo tanto, mejor.

- 35 Por neumático de vehículo se entienden en el marco de la presente invención todos los neumáticos de vehículo que el experto en la materia pueda conocer, especialmente neumáticos sin cámara y neumáticos de goma maciza, inclusive neumáticos para vehículos industriales y de obra, camiones, turismos así como vehículos de dos ruedas.

La mezcla de caucho según la invención también es apropiada para otros componentes de neumáticos de vehículo, por ejemplo especialmente para la pared lateral, el perfil de bocina así como para componentes interiores del neumático.

- 40 La mezcla de caucho según la invención se puede utilizar igualmente para otros artículos de caucho técnicos como fuelles, cintas transportadoras, resortes neumáticos, cinturones, correas o tubos flexibles, así como para suelas de zapato, resultando, a causa de su perfil de requisitos, especialmente idónea para cintas transportadoras.

- 45 Los componentes de la mezcla de caucho reticulable de azufre según la invención se describen a continuación con mayor detalle. Todas las explicaciones también son válidas en relación con el vulcanizado de azufre según la invención, así como con el neumático de vehículo según la invención provisto de la mezcla de caucho según la invención en al menos uno de los componentes.

- 50 El valor phr (parts per hundred parts of rubber by weight) empleado en esta memoria es el valor cuantitativo para fórmulas de mezcla usual en la industria promedio del caucho. La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere en esta memoria a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos de alto peso molecular y por lo tanto sólidos existentes en la mezcla (de peso Mw del peso molecular según GPC de 250000 a 5000000 g/mol).

La determinación del promedio de peso Mw y del promedio numérico Mn del peso molecular de los polímeros se lleva a cabo por medio de una cromatografía de permeación en gel (GPC) con tetrahidrofurano (THF) como eluyente a 40 °C, aparato PPS, calibrado con estándar de poliestireno; cromatografía de exclusión molecular; en inglés: SEC = size exclusion chromatography en apoyo a BS ISO 11344:2004).

- 55 En el marco de la invención se emplea la abreviatura Mw para el promedio de peso del peso molecular.

Por el término de “copolímero de estireno-butadieno funcionalizado” se entiende en el marco de la presente invención que el grado de funcionalización de toda la cantidad de copolímero de estireno-butadieno es de un 30 a 100 % en moles, es decir, que un 30 al 100 % en moles, preferiblemente un 70 al 100 % en moles de las cadenas de polímero se ha funcionalizado.

- 5 Se considera fundamental para la invención que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado se funcione por cadena de polímeros en al menos uno de los extremos de la cadena con un grupo de alcoxisililo que contiene grupos de amino y/o con al menos otro grupo amino y/o con al menos otro grupo de alcoxisililo y/o con al menos otro grupo de alcoxisililo que contiene grupos de amino. Por consiguiente, al grupo de alcoxisililo que contiene grupos amino forzosamente existente, se une al menos otro grupo funcional en el extremo de la cadena del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado, que puede interactuar especialmente con ácido silícico.

Se pueden imaginar todas las combinaciones posibles de los grupos funcionales mencionados.

- 10 Según una variante perfeccionada preferida de la invención se une al grupo de alcoxisililo que contiene grupos amino forzosamente existente otro grupo seleccionado de entre el grupo formado por grupos de alcoxisililo y grupos de alcoxisililo que contienen grupos amino en el extremo de respectivamente una cadena de polímeros del caucho de estireno-butadieno funcionalizado.

Según otra variante perfeccionada preferida de la invención se unen al grupo de alcoxisililo que contiene grupos amino forzosamente existente otros dos grupos seleccionados de entre el grupo formado por grupos de alcoxisililo y grupos de alcoxisililo que contienen grupos amino en el extremo de respectivamente una cadena de polímeros del caucho de estireno-butadieno funcionalizado.

- 20 Los grupos funcionales del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado pueden ser grupos de alcoxisililo que contienen grupos amino y grupos de alcoxisililo. Todos los grupos amino del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado se pueden ligar al extremo de la cadena de polímeros con o sin espaciador. El enlace con espaciador significa que entre el átomo de carbono del extremo de la cadena de polímeros y el átomo de nitrógeno del grupo amino no existe un enlace directo, sino que entre ambos existe un grupo de uno o de varios átomos. Por ejemplo, un grupo orgánico con un grupo de alcoxisililo podría actuar como espaciador entre el extremo de la cadena de polímeros y el grupo amino.

Los grupos de alcoxisililo que contienen grupos amino así como los grupos de alcoxisililo pueden contener además grupos de protección.

Estos copolímeros de estireno-butadieno funcionalizado se obtienen por medio del siguiente procedimiento:

- 30 - polimerización aniónica de monómeros de estireno y butadieno formando una cadena de copolímero de estireno-butadieno por medio de un metal alcalino o alcalinotérreo y
- reacción del extremo libre vivo, activado a través del metal alcalino o alcalinotérreo, de la cadena de polímeros con un alcoxisilano, protegiéndose al menos un grupo de alcoxisililo del alcoxisilano con un grupo de protección que contiene grupos amino y
- 35 - reacción de la cadena de polímeros funcionalizada con alcoxisililo con otro alcoxisilano formando una cadena de polímeros funcionalizada con un grupo de alcoxisililo que contiene grupos amino y al menos otro grupo de alcoxisililo.

- 40 En este procedimiento de fabricación del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado, el otro grupo de alcoxisililo puede presentar igualmente un grupo de protección que contiene grupos amino, de manera que el polímero se funcione en este caso con dos grupos de alcoxisililo que contienen grupos amino.

Los grupos amino también pueden contener grupos de protección. El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A se puede polimerizar en solución o en emulsión. Se trata preferiblemente de un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución (SSBR) A.

- 45 El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado se define en el marco de la presente invención además como “caucho de estireno-butadieno funcionalizado A”. En el caso del copolímero o caucho indicado se trata de un caucho de dieno.

El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta preferiblemente un promedio de peso Mw del peso molecular según GPC de 300000 a 500000 g/mol, en especial preferiblemente de 300000 a 400000 g/mol, por lo que también se puede definir como caucho sólido, al menos a temperatura ambiente.

- 50 Con preferencia, el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta, en estado no vulcanizado, un contenido de estireno del 5 al 45 % en peso, especialmente un contenido de estireno del 5 al 30 % en peso y un porcentaje de vinilo referido al porcentaje de butadieno del 5 al 80 % en peso, especialmente del 10 al 70 % en peso. La temperatura de transición vítrea T_g del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado es, en estado no vulcanizado, preferiblemente de $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-80\text{ }^{\circ}\text{C}$, con preferencia de -15 a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Según una forma de realización preferida de la invención, el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta un contenido de estireno del 5 al 15 % en peso y un porcentaje de vinilo del 30 al 50 % en peso, así como una temperatura T_g de $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$ a $-70\text{ }^{\circ}\text{C}$. Con esta microestructura preferida y sobre todo especialmente preferida del copolímero de estireno-butadieno

funcionalizado se pueden conseguir ventajas con respecto al conflicto objetivo creado por el comportamiento de la resistencia a la rodadura y el agarre en mojado así como por el manejo de la dimensionalidad predictiva en las mezclas de caucho según la invención, frente al estado de la técnica.

5 La determinación del contenido de estireno y del porcentaje de vinilo de los polímeros discutidos en el marco de la presente invención se lleva a cabo por medio de ^{13}C -NMR (disolvente cloroformo de deuterio CDCl_3 ; NMR: *inglés*: "nuclear magnetic resonance") y ajuste con datos de la espectrometría por rayos infrarrojos (IR; espectrómetro FT-IR de la empresa Nicolet, ventana KBr 25 mm de diámetro x 5 mm, 80 mg de muestra en 5 ml de 1,2-diclorobenzol). La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) se realiza mediante calorimetría diferencial dinámica (en inglés; Dynamic Scanning Calorimetry, DSC según DIN 53765: 1994-03 o ISO 11357-2: 1999-03, DSC calibrada con dispositivo de temperaturas bajas, calibrado según el tipo de aparato e instrucciones del fabricante, muestra en crisol de aluminio con tapa de aluminio, enfriamiento a temperaturas por debajo de los $-120\text{ }^\circ\text{C}$ con $10\text{ }^\circ\text{C}/\text{min}$).

10 La mezcla de caucho según la invención contiene el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) en cantidades de 20 a 100 phr.

15 De este modo, las formas de realización, en las que la mezcla de caucho según la invención contiene menos de 100 phr del copolímero de estireno-butadieno A, están provistas de al menos otro caucho de dieno con un promedio del peso molecular M_w según GPC de 250000 a 5000000 g/mol.

Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho reticulable de azufre contiene al menos otro caucho de dieno.

20 Como cauchos de dieno se definen los cauchos que se producen por polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y que, por lo tanto, presentan en, o en la cadena principal o en los grupos laterales, compuestos dobles de $\text{C}=\text{C}$.

25 En el caso de este otro caucho de dieno se puede tratar de un poliisopreno natural y/o de poliisopreno sintético y/o de poliisopreno epoxidado y/o de caucho de butadieno (BR, polibutadieno) y/o de caucho de estireno-isopreno y/o de caucho de halobutilo y/o de polinorbornenos y/o de copolímero de isopreno-isobutilo 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 epiclorohidrina y/o de terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o de caucho de acrilnitrilbutadieno hidrogenado y/o de caucho de estireno-butadieno hidrogenado y/o de caucho de butadieno-isopreno.

30 En la fabricación de artículos de caucho técnicos como cinturones, correas y tubos flexibles y/o suelas de zapato se emplean especialmente caucho de nitrilo, caucho de acrilnitrilbutadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno.

35 Con preferencia este otro caucho de dieno se selecciona de entre el grupo formado por poliisopreno natural, poliisopreno sintético y caucho de butadieno. Según otra forma de realización preferida de la invención, el otro caucho de dieno se selecciona de entre el grupo formado por poliisopreno natural y poliisopreno sintético. Con especial preferencia, el otro caucho de dieno es un poliisopreno natural. La mezcla de caucho según la invención contiene de forma especialmente preferida de 3 a 30 phr de poliisopreno natural.

El resultado consiste en una procesabilidad optimizada de la mezcla de caucho según la invención, especialmente un comportamiento de mezcla optimizado, una mejor resistencia verde y un mejor comportamiento de extrusión.

40 En el caso del poliisopreno natural y/o sintético de todas las formas de realización se puede tratar tanto de un cis-1,4-poliisopreno como de un 3,4-poliisopreno. Sin embargo, se prefiere el empleo de cis-1,4-poliisopreno con un porcentaje cis 1,4 $> 90\%$ en peso. Por una parte, un poliisopreno como éste se puede obtener por polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores Ziegler-Natta o empleando alquileno de litio finamente distribuido. Por otra parte se trata, en el caso de caucho natural (NR), de un cis-1,4-poliisopreno cuyo porcentaje de cis-1,4 en el caucho natural es superior al 99% en peso.

45 También es posible una mezcla de uno o varios poliisoprenos naturales con uno o varios poliisoprenos sintéticos.

50 En el caso del caucho de butadieno (= BR, polibutadieno), se puede tratar de todos los tipos que el experto en la materia conoce. Entre ellos cuentan los así llamados tipos high-cis y low-cis, definiéndose el polibutadieno con un porcentaje cis de más o igual al 90% en peso como del tipo high-cis y el polibutadieno con un porcentaje cis de menos del 90% en peso como del tipo low-cis. Un polibutadieno low-cis es, por ejemplo, Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con un porcentaje cis del 20 al 50% en peso. Con un BR high-cis se obtienen características de abrasión especialmente buenas así como una histéresis baja de la mezcla de caucho.

55 El o los polibutadienos empleados se pueden funcionalizar en los grupos finales con modificaciones y funcionalizaciones y/o a lo largo de las cadenas de polímeros. En el caso de la modificación se puede tratar de grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o grupos epoxi y/o grupos de siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxi y/o grupos de ftalocianina y/o grupos de sulfuro de silano. Sin embargo, también se consideran otras modificaciones, que el experto conoce, definidas también como funcionalizaciones. Los átomos de metales pueden formar parte de estas funcionalizaciones.

- En una forma de realización preferida de la invención, el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) está contenido en la mezcla de caucho según la invención en cantidades de 40 a 100 phr, preferiblemente de 50 a 100 phr, con especial preferencia de 70 a 100 phr. En otra forma de realización preferida de la invención el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) está contenido en la mezcla de caucho según la invención en cantidades
- 5 de 40 a 97 phr, preferiblemente de 50 a 97 phr, con especial preferencia de 70 a 90 phr y el otro caucho de dieno, al menos uno, está contenido en cantidades de 3 a 60 phr, preferiblemente de 3 a 50 phr, con especial preferencia de 10 a 30 phr, siendo también posible una mezcla de varios cauchos de dieno. Con preferencia, el otro caucho de dieno es también en esta forma de realización al menos un poliisopreno natural con las ventajas antes señaladas.
- En una forma de realización especialmente preferida de la invención, la cantidad del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) contenida en la mezcla de caucho es de 70 a 90 phr y la cantidad de poliisopreno natural contenida de 10 a 30 phr.
- La mezcla de caucho según la invención contiene de 20 a 300 phr de ácido silícico y/u hollín. Con preferencia, la mezcla de caucho contiene al menos ácido silícico.
- 15 Los términos de “ácido silícico” y “sílices” se emplean en el marco de la invención como sinónimos, como es también habitual en el mundo técnico.
- La mezcla de caucho puede contener de 0 a 270 phr, especialmente de 0 a 200 phr, sobre todo de 0 a 150 phr de ácido silícico.
- Sin embargo, según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos 0,1 phr, con especial preferencia al menos más de 0,5 phr de ácido silícico.
- 20 Con especial preferencia, la mezcla de caucho contiene en esta forma de realización de 20 a 150 phr, especialmente de 60 a 150 phr de ácido silícico y nuevamente con especial preferencia de 70 a 90 phr de ácido silícico. De esta forma se consiguen características de resistencia a la rodadura especialmente buenas y a la vez buenas características de abrasión. En esta forma de realización preferida, la mezcla de caucho contiene con preferencia de 2 a 20 phr, especialmente de 10 a 17 phr de hollín.
- 25 En el caso de los ácidos silícicos se puede tratar de los ácidos silícicos que el experto en la materia conoce y que son apropiados como relleno para las mezclas de caucho para neumáticos. Se prefiere especialmente el empleo de un ácido silícico precipitado y finamente distribuido con una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 400 m²/g, con preferencia de 60 a 350 m²/g, con especial preferencia de 120 a 320 m²/g y una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 380 m²/g, preferiblemente de 50 a 330 m²/g, con especial
- 30 preferencia de 110 a 300 m²/g.
- Estos ácidos silícicos conducen, por ejemplo en el caso de las bandas de rodadura, a características especialmente buenas de los vulcanizados. Además se pueden conseguir ventajas en el tratamiento de las mezclas como consecuencia de la reducción del tiempo de mezcla, manteniéndose las demás características del producto constantes, lo que da lugar a una mejor productividad. Por lo tanto, como ácidos silícicos se puede emplear, por
- 35 ejemplo, tanto los del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial), como ácidos silícicos altamente dispersables, los llamados ácidos silícicos HD (p. ej. Zeosil® 1165 MP de la firma Solvay).
- En el marco de la invención son posibles todos los tipos de hollín que el experto conoce. Sin embargo, se emplea preferiblemente un hollín que presenta un índice de adsorción de yodo según ASTM D 1510 de 20 a 180 g/kg, especialmente de 30 a 140 g/g y un índice DBP según ASTM D 2414 de 30 a 200 ml/100 g, preferiblemente de 90
- 40 a 180 ml/100 g, con especial preferencia de 90 a 150 ml/100 g. Un hollín especialmente idóneo en el marco de la presente invención es, por ejemplo, un hollín del tipo ASTM N 339 con un índice de adsorción de yodo de 90 g/kg y un índice DBP de 120 ml/100 g. Con el mismo se consiguen características especialmente buenas para la utilización en el neumático de vehículo, especialmente en la banda de rodadura, con vistas al objetivo técnico.
- La mezcla de caucho según la invención puede contener otros rellenos, preferiblemente en cantidades lo más
- 45 reducidas posibles, es decir, preferiblemente de 0 a 2 phr. Entre estos otros rellenos (no de refuerzo) cuentan, en el marco de la presente invención, alumosilicatos, caolín, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho así como fibras (por ejemplo fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa), otros rellenos, en su caso de refuerzo, son, por ejemplo, nanotubitos de carbono (carbon nanotubes (CNT) inclusive
- 50 CNT's discretos, las así llamadas hollow carbon fibers (HCF) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales como grupos hidroxilo, carboxi y carbonilo), grafito y grafenos y los así llamados “carbon-silica-dual-phase-filler”.
- En el marco de la presente invención, el óxido de cinc no cuenta entre los rellenos.
- Para mejorar la procesabilidad y para el enlace del ácido silícico y de otros rellenos polares eventualmente existentes con el caucho de dieno se pueden emplear agentes de acoplamiento de silano en las mezclas de caucho.
- 55 Se pueden utilizar uno o varios agentes de acoplamiento de silano diferentes combinados entre sí. Por lo tanto, la mezcla de caucho puede contener una mezcla de diferentes silanos. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos de silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el proceso de mezcla del caucho o de la mezcla de caucho (in situ) o antes de la adición del relleno al caucho, en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). Como agentes de acoplamiento de silano se pueden emplear todos los

agentes de acoplamiento de silano que el experto conoce para su utilización en mezclas de caucho. Estos agentes de acoplamiento conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales, que en el átomo de silicio poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo de desecho y que, como otra funcionalidad, presentan un grupo que en su caso, después de la disociación, puede reaccionar químicamente con los compuestos dobles del polímero. En el caso del grupo mencionado en último lugar se puede tratar, por ejemplo, de los siguientes grupos químicos:

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

Como agentes de acoplamiento de silano se pueden emplear, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxosilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre, por ejemplo 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD) o también mezclas de sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre de contenidos distintos de los diferentes sulfuros. El TESPT se puede añadir también como hollín industrial (nombre comercial X50S® de la firma Evonik).

Con preferencia se emplea una mezcla de silano que contiene de un 40 a 100 % en peso de disulfuros, especialmente un 55 a 85 % en peso de disulfuros y con preferencia un 60 a 80 % en peso de disulfuros. Una mezcla como ésta se comercializa, por ejemplo, con el nombre comercial de Si 75® de la firma Evonik, que se describe, por ejemplo en el documento DE 102006004062 A1. Dado que esta mezcla contiene fundamentalmente silanos disulfúricos (silanos S₂), sólo cuentan los silanos S₃ y S₄ contenidos en la misma, así como los con 5 o más átomos de azufre, como silanos distribuidores de azufre, liberando un silano S₃, por ejemplo, y un átomo de azufre y un silano S₄ 2 átomos de azufre. Sin embargo, en el marco de la invención los silanos distribuidores de azufre lo están incluidos en el grupo de "sustancias distribuidores de azufre".

También se pueden emplear mercaptosilanos bloqueados como los que se conocen, por ejemplo, por el documento WO 99/09036, como agentes de acoplamiento de silano. Se pueden usar igualmente silanos, como los que se describen en los documentos WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y WO 2008/083244 A1. Se pueden emplear silanos que se comercializan con el nombre de NXT (p. ej. 3-(octanoiltio)-1-propiltrióxosilano) en distintas variantes de la firma Momentive, EE.UU. y bajo el nombre de VP Si 363® de la firma Evonik Industries.

También es posible que uno de los mercaptosilanos antes citados, especialmente 3-mercaptopropiltrióxosilano, se emplee en combinación con productos auxiliares de procesamiento (indicados más abajo), especialmente éster de ácido carbónico PEG.

Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene una combinación de 3-mercaptopropiltrióxosilano y éster de ácido carbónico PEG, con lo que se obtienen características especialmente buenas, en concreto con vistas a la tarea técnica a resolver así como, en conjunto, un buen nivel de características en lo que se refiere a las demás propiedades.

La mezcla de caucho puede contener además otros activadores y/o agentes para el enlace de rellenos, especialmente hollín. Se puede tratar, por ejemplo, del compuesto de ácido tiosulfúrico S-(3-aminopropil) y/o de sus sales metálicas revelados, por ejemplo, en el documento EP 2589619 A1, resultando, especialmente en combinación con al menos un hollín como relleno, características físicas muy buenas de la mezcla de caucho.

Los silanos y activadores mencionados se añaden durante la fabricación de la mezcla de caucho, preferiblemente en al menos una fase de mezcla básica.

La mezcla de caucho según la invención contiene además al menos un sistema de vulcanizado que contiene al menos un acelerador y azufre elemental y al menos una sustancia distribuidora de azufre.

Por consiguiente, el vulcanizado de la mezcla de caucho reticulable de azufre según la invención se realiza en presencia de azufre y de distribuidores de azufre con ayuda de aceleradores de vulcanizado, siendo posible que los aceleradores de vulcanizado actúen al mismo tiempo de distribuidores de azufre.

El acelerador se selecciona preferiblemente de entre el grupo formado por aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercaptol y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de guanidina y/o aceleradores de xantogenato.

Se prefiere el empleo de al menos un acelerador de sulfenamida, seleccionados de entre el grupo formado por N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenmorfolid (MBS) y/o N-tert-butilo-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS).

Un acelerador de tiazol preferido es, por ejemplo, MBT (2-mercaptobenzotiazol). Un acelerador de guanidina es, por ejemplo, DPG (difetilguanidina).

También se pueden emplear en la mezcla de caucho otros sistemas creadores de redes, como los que se pueden adquirir, por ejemplo, bajo el nombre comercial de Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas creadores de redes como los que se describen en el documento WO 2010/049216 A2.

Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho reticulable de azufre contiene al menos N-tert-butilo-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS) como acelerador.

El experto en la materia conoce sustancias distribuidoras de azufre que contienen reticulantes que pasan azufre a la red y que se describen, por ejemplo, en Hofmann & Gupta: Handbuch der Kautschuktechnologie (Manual de la Tecnología del Caucho), Editorial Gupta (2001), capítulo 7.

Las sustancias distribuidoras de azufre también se definen como donantes de azufre o distribuidores de azufre.

- 5 La sustancia distribuidora de azufre se selecciona preferiblemente de entre el grupo que contiene, preferiblemente formado por tiuramdisulfuros y/o tiuramtetrasulfuros y/o ditiofosfatos y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuros y/o dialquilpolisulfuros.

La sustancia distribuidora de azufre se selecciona preferiblemente de entre el grupo que contiene, preferiblemente formado por tiuramdisulfuros, p. ej. tetrabenciltiuramdisulfuro (TBzTD) y/o tetrametiltiuramdisulfuro (TMTD) y/o tetraetiltiuramdisulfuro (TETD) y/o tiuramtetrasulfuros, p. ej. dipentametiltiuramtetrasulfuro (DPTT) y/o ditiofosfatos, p. ej. DipDis (bis-(diisopropil)tiofosforildisulfuro y/o bis(0,02-etilhexil-tiofosforil)polisulfuro (p. ej. Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o diclorilditiofosfato de cinc (p.ej. Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de cinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuros y/o dialquilpolisulfuros.

15 Según una forma de realización especialmente preferida de la invención, la sustancia distribuidora de azufre selecciona de entre el grupo tiuramdisulfuros como tetrabenciltiuramdisulfuro (TBzTD) y/o tetrametiltiuramdisulfuro (TMTD) y/o tetraetiltiuramdisulfuro (TETD) y/o tiurám tetrasulfuros como dipentametiltiuramtetrasulfuro (DPTT) y/o ditiofosfatos, p. ej. DipDis (bis-(diisopropil)tiofosforildisulfuro y/o bis(0,02-etilhexil-tiofosforil)polisulfuro y/o diclorilditiofosfato de cinc y/o alquilditiofosfato de cinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuros y/o dialquilpolisulfuros.

20 Por lo tanto, la sustancia distribuidora de azufre también puede ser un acelerador distribuidor de azufre (como TBzTD).

El experto sabe que el TBzTD, por ejemplo, libera dos átomos de azufre por molécula, que intervienen en el vulcanizado. Con TBzTD como acelerador distribuidor de azufre es posible ajustar en una mezcla de caucho de bajo contenido de azufre (cantidades reducidas, < 1 phr, de azufre elemental/libre añadido) o en una mezcla de caucho sin azufre libre añadido, una red fundamentalmente monosulfurada, es decir, una red eficiente en el vulcanizado.

25 Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho reticulable de azufre contiene al menos TBzTD.

Según una forma de realización especialmente preferida de la invención, la mezcla de caucho reticulable de azufre contiene una combinación de N-tert-butil-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS) como acelerador de sulfenamida y al menos una sustancia distribuidora de azufre, preferiblemente TBzTD.

30 Por lo tanto, de acuerdo con una forma de realización especialmente preferida, el vulcanizado se realiza en presencia de cantidades en comparación reducidas de azufre elemental, en combinación con tetrabenciltiuramdisulfuro (TBzTD) como distribuidor de azufre, con ayuda de al menos N-tert-butil-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS) como acelerador del vulcanizado.

35 Si la mezcla de caucho contiene uno o varios silanos sulfurosos, éstos pueden liberar átomos de azufre en función del número de átomos de azufre ligados entre sí en la molécula. Por lo tanto, el silano disulfuroso TESP (3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfuro) no es un silano distribuidor de azufre en el marco de la invención.

Como sabe el experto, el silano tetrasulfuroso TESP (3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro) libera dos átomos de azufre y se clasifica como silano distribuidor de azufre.

40 Sin embargo, en el marco de la presente invención los silanos distribuidores de azufre no cuentan entre las "sustancias distribuidoras de azufre" previstas según la invención.

La mezcla de caucho según la invención puede contener, además del sistema de vulcanizado de azufre, acelerador y sustancia distribuidora de azufre, uno o varios silanos distribuidores de azufre, como por ejemplo la mezcla antes descrita de silanos de S₂ y silanos con un número mayor de átomos de azufre.

45 Según otra forma de realización especialmente preferida de la invención, la mezcla de caucho reticulable de azufre contiene una combinación de al menos un acelerador de sulfenamida, preferiblemente N-tert-butilo-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS) y al menos una sustancia distribuidora de azufre, preferiblemente TBzTD) y al menos un silano, con preferencia una mezcla de silano con un 60 a 80 % en peso de silano S₂.

La cantidad de silano añadida es preferiblemente de 1 a 15 phr, especialmente de 1 a 10 phr.

50 La cantidad de azufre libre (elemental) añadida es preferiblemente de 0,1 a 1 phr, especialmente de 0,2 a 0,8 phr, con especial preferencia de 0,2 a 0,6 phr.

La cantidad de al menos una sustancia distribuidora de azufre, preferiblemente TBzTD, es especialmente de 1,0 a 5 phr, con preferencia de 1,0 a 3 phr.

55 La cantidad de al menos un acelerador, preferiblemente de al menos un acelerador de sulfenamida, con preferencia TBBS, es especialmente de 1,0 a 5 phr, preferiblemente de 1,0 a 4 phr.

La mezcla de caucho puede contener además inhibidores de vulcanizado.

Los términos de “vulcanizado” y “reticulado” se emplean en el marco de la presente invención como sinónimos.

Según una forma de realización perfeccionada preferida de la invención, se añaden, durante la fabricación de la mezcla de caucho reticulado de azufre, varios aceleradores en la fase de mezcla de acabado.

5 De acuerdo con una forma de realización preferida, la mezcla de caucho según la invención contiene al menos un suavizante, siendo la cantidad total de suavizante preferiblemente de 1 a 50 phr, especialmente de 10 a 50 phr. Sobre todo en combinación con los componentes antes indicados, se obtiene así una procesabilidad especialmente buena de la mezcla de caucho, en particular de los productos extrusionados antes de la reticulación, y a la vez buenos indicadores de la resistencia a la rodadura y una buena (y por lo tanto reducida) generación de calor.

10 Entre los suavizantes empleados en el marco de la presente invención cuentan todos los suavizantes conocidos por el experto en la materia, como suavizantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, por ejemplo MES (mild extraction solvate) o RAE (Residual Aromatic Extract) o TDAE (treated distillate aromatic extract) o aceites Rubber-toLiquid (RTL) o aceites Biomass-to-Liquid (BTL), preferiblemente con un contenido de sustancias aromáticas policíclicas inferior al 3 % en peso según el método IP 346 o aceite de colza o productos de reacción (faktis) o resinas de suavizante o polímeros líquidos, cuyo peso molecular medio (determinación mediante GPC = gel permeation chromatography en apoyo a BS ISO 11344:2004) es del orden de entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se emplean polímeros líquidos adicionales como suavizante, éstos no entran como caucho en el cálculo de la composición de la matriz de polímero.

15 En el caso de las resinas de suavizante se puede tratar especial y preferiblemente de resinas fenólicas no modificadas.

El suavizante se selecciona preferiblemente de entre el grupo formado por los suavizantes antes enumerados.

Como suavizante se prefieren especialmente aceites minerales.

25 Al usar aceite mineral, éste se selecciona preferiblemente de entre el grupo formado por DAE (Destillated Aromatic Extracts) y/o RAE (Residual Aromatic Extract) y/o TDAE (treated distillate aromatic extract) y/o MES (Mild Extracted Solvents) y/o aceites nafténicos.

Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un suavizante de aceite mineral, preferiblemente al menos TDAE y/o RAE como suavizante. Con el mismo se consiguen procesabilidades especialmente buenas, especialmente una buena miscibilidad de la mezcla de caucho.

30 El o los suavizantes se añaden durante la fabricación de la mezcla de caucho según la invención, preferiblemente en al menos una fase de mezcla básica.

La mezcla de caucho puede contener además aditivos usuales en partes de peso convencionales, que se añaden durante su fabricación preferiblemente en al menos una fase de mezcla básica. Entre estos aditivos cuentan

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

b) activadores como, por ejemplo, óxido de cinc y ácidos grasos (p. ej. ácido esteárico) y/u otros activadores como complejos de cinc, p. ej. hexanoato de etilo de cinc,

c) ceras,

d) resinas,

40 e) agentes de masticación, p.ej. 2,2'-dibenzamidodfenildisulfuro (DBD) y

f) agentes de procesamiento como especialmente éster de ácido graso y metal saponificado, p.ej. jabones de cinc y/o jabones de calcio.

El porcentaje cuantitativo de la cantidad total de otros aditivos es de 3 a 150 phr, preferiblemente de 3 a 100 phr y con especial preferencia de 5 a 80 phr.

45 El porcentaje cuantitativo total de los demás aditivos puede contener óxido de cinc (ZnO) en las cantidades arriba indicadas.

50 Se puede tratar de todos los tipos de óxido de cinc que el experto conoce, p. ej. granulado o polvo de ZnO. El óxido de cinc empleado normalmente presenta por regla general una superficie BET de menos de 10 m²/g. Sin embargo, también se puede utilizar un óxido de cinc con una superficie BET de 10 a 100 m²/g, por ejemplo los así llamados “nano-óxidos de cinc”.

La fabricación de la mezcla de caucho reticulado de azufre según la invención se realiza por el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que en principio se fabrica, en una o varias fases de mezcla, una mezcla base con todos los componentes, excepto el sistema de vulcanizado (azufre y sustancias que influyen en el vulcanizado). Mediante la adición del sistema de vulcanizado en la última fase de mezcla se produce una mezcla

acabada. La mezcla acabada se procesa posteriormente, por ejemplo en un proceso de extrusión o de calandrado, dándole la forma correspondiente. A continuación se procede al vulcanizado, produciéndose, como consecuencia del sistema de vulcanizado añadido en el marco de la presente invención, una reticulación de azufre.

5 La mezcla de caucho según la invención antes descrita resulta especialmente apropiada para su empleo en neumáticos de vehículo, especialmente neumáticos sin cámara. En principio es posible una utilización de todos los componentes del neumático, especialmente en una banda de rodadura, sobre todo en la cubierta de una banda de rodadura con construcción de cubierta/base. La cubierta forma parte de la banda de rodadura del neumático de vehículo, que entra en contacto con la calzada, mientras que la base constituye la parte interior situada radialmente por debajo de la banda de rodadura, que no entra en contacto con la calzada.

10 Para el empleo en neumáticos de vehículo, la mezcla se moldea como mezcla acabada, antes del vulcanizado, en forma de banda de rodadura y se aplica durante la fabricación de la pieza bruta de neumático de vehículo de manera conocida.

15 La fabricación de la mezcla de caucho según la invención para su empleo como mezcla de moldeo en neumáticos de vehículo se produce en la forma antes descrita. La diferencia radica en el moldeo después del proceso de extrusión o del calandrado de la mezcla. Los moldes así obtenidas de la mezcla de caucho aún sin vulcanizar para una o varias mezclas de moldeo diferentes sirven para la estructuración de una pieza bruta de neumático.

Como mezcla de moldeo se definen las mezclas de caucho para los restantes componentes exteriores e interiores de un neumático, fundamentalmente Squeegee, pared lateral, alma interior (capa interior), perfil de núcleo, cinturón, borde de la banda de rodadura, perfil de cinturón, carcasa, perfil de talón, perfil de cuerno y bandaje.

20 Para el empleo de la mezcla de caucho según la invención en correas y cinturones, especialmente cintas transportadoras, la mezcla extrusionada sin vulcanizar se introduce en el molde correspondiente y se dota después con frecuencia de refuerzos, por ejemplo, fibras sintéticas o cordones de acero. En la mayoría de los casos se obtiene una estructura de varias capas formada por una y/o varias capas de mezcla de caucho, una y/o varias capas de refuerzos iguales y/o diferentes y una o varias capas de la misma mezcla de caucho y/o de otra mezcla de caucho.

La invención se explica ahora más detalladamente a la vista de ejemplos de comparación y realización reunidos en la tabla 1.

Las mezclas de comparación se identifican con una V, las mezclas según la invención con una E.

30 La mezcla se ha fabricado por el procedimiento habitual en la industria del caucho en tres fases y condiciones normales en una mezcladora de laboratorio, en la que en primer lugar se mezclaron, en la primera fase de mezcla (fase de mezcla básica) todos los componentes, con excepción del sistema de vulcanizado (azufre y sustancias que influyen en el vulcanizado). En la segunda fase de mezcla la mezcla básica se ha mezclado de nuevo. Mediante adición del sistema de vulcanizado en la tercera fase (fase de mezcla de acabado), se ha producido la mezcla acabada, realizándose la mezcla a 90 a 120 °C.

35 De todas las mezclas se han fabricado cuerpos de ensayo mediante vulcanizado después de 20 minutos bajo presión a 160 °C, determinándose con estos cuerpos de ensayo características de material típicas para la industria del caucho por medio del procedimiento de ensayo indicado a continuación.

* Dureza Shore-A a temperatura ambiente (RT) según DIN ISO 7619-1 y dureza Shore-A condicionada en apoyo a DIN ISO 7619-1, preconditionada diez veces con 5 MPa y examinada a continuación según ISO 868.

* Elasticidad de rebote a temperatura ambiente y a 70 °C según ISO 4662 o ASTM D 1054.

* Resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y valor de tensión con el 300 % de alargamiento (M300) a temperatura ambiente según DIN 53 504.

45 * Factor de pérdida máxima (max) $\tan \delta$ (tangente delta, $\tan \delta$ max) así como módulo de almacenamiento dinámico E' de la medición dinámico-mecánica a 55 °C según DIN 53 513, curva de alargamiento (inglés: "strain sweep") con una compresión previa del 20 %, una frecuencia de 10 Hz y un área de alargamiento del 0,1 % al 12 %.

Sustancias empleadas:

a) SBR: SSB, Nipol NS 612

50 b) SBR; SSB HPR 840, Firma JSR Corporation; copolímero de estireno-butadieno funcionalizado polimerizado en solución, funcionalizado por cadena de polímeros en al menos un extremo de cadena con un grupo de alcoxisililo que contiene grupos amino y otro grupo funcional seleccionado de entre el grupo formado por grupos de alcoxisililo y grupos de alcoxisililo que contienen grupos amino; contenido de estireno: 10 % en peso, porcentaje de vinilo aprox. 40 %, $T_g = -60$ °C.

55 c) Ácido silícico VN3, Firma Evonik.

ES 2 711 632 T3

- d) TDAE.
- e) Agente auxiliar de procesamiento: Éster de ácido graso y jabones de cinc
- f) Silano 75 % de S₂-silano, Si75®, Firma Evonik.
- g) Antioxidante: 6PPD, cera protectora de ozono.
- 5 h) Rubator MBT, General Química, S.A.
- i) Perkacit DPG, Flexys
- j) Perkacit CBS, Flexys
- k) Santocure TBBS, Flexys
- l) Perkacit TBzTD, Flexys
- 10 m) Azufre: azufre molido 80/90 OT1, Additive GmbH

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	V2	V3	E1
NR TSR	phr	20	20	20	20
SBR ^{a)}	phr	80	-	80	-
SBR ^{b)}	phr	-	80	-	80
Hollín N339	phr	14	14	14	14
Ácido silícico ^{c)}	phr	85	85	85	85
Aceite ^{d)}	phr	48	48	48	48
ZnO	phr	3	3	3	3
Ácido esteárico	phr	2	2	2	2
Agentes de procesamiento ^{e)}	phr	5	5	5	5
Silano ^{f)}	phr	6	6	6	6
Antioxidante ^{g)}	phr	4	4	4	4
MBT ^{h)}	phr	0,2	0,2	0,2	0,2
DPG ⁱ⁾	phr	2,0	2,0	-	-
CBS ^{j)}	phr	1,6	1,6	-	-
TBBS ^{k)}	phr	-	-	1,6	1,6
TBzTD ^{l)}	phr	-	-	1,75	1,75
Azufre ^{m)}	phr	2,1	2,1	0,4	0,4
Características físicas					
Dureza Shore A	Shore A	56	59	56	57
Sh A cond.	Shore A	53	56	53	55
Rebote RT	%	40	43	41	46
Rebote 70 °C	%	49	56	48	56
Resistencia a la tracción	MPa	15	15	13	13
Alargamiento de rotura	%	678	573	626	588
M300	MPa	5,4	7,1	5,5	6,0
E' (promedio)	MPa	6,7	6,9	6,9	6,5
tan d max.		0,1984	0,157	0,2047	0,1502

Como se puede ver en la tabla 1, con la mezcla de caucho según la invención E1 se consigue mejorar los indicadores de resistencia a la rodadura que son la capacidad de rebote a 70 °C y el factor de pérdida máxima $\tan \delta$ (max).

- 5 Un neumático de vehículo provisto de la mezcla de caucho según la invención en al menos uno de los componentes, preferiblemente en la banda de rodadura y al menos en la cubierta, en caso de una construcción de cubierta/base, presenta en comparación con la técnica una resistencia a la rodadura menor y por consiguiente optimizada, siendo las demás características buenas.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de caucho reticulable de azufre que comprende:
 - 20 a 100 phr de al menos un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A, funcionalizándose el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado por cadena de polímeros, en al menos uno de los extremos de la cadena, con un grupo de alcoxisililo que contiene grupos de amino y/o con al menos otro grupo amino y/o con al menos otro grupo de alcoxisililo y/o con al menos otro grupo de alcoxisililo que contiene grupos de amino y
 - un sistema de vulcanizado que contiene al menos un acelerador y azufre elemental y al menos una sustancia distribuidora de azufre y
- 5
- 10 - 20 a 300 phr de ácido silícico y/o hollín.
2. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A es un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución.
3. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta un contenido de estireno del 5 al 30 % en peso.
- 15
4. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta una temperatura de transición vítrea de -15 a -70 °C.
- 20
5. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta otro grupo seleccionado de entre el grupo formado por grupos de alcoxisililo y grupos de alcoxisililo que contienen grupos amino.
- 25
6. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por contener al menos N-tert.butilo-2-benzotiacilsulfenamida (TBBS).
7. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la cantidad de azufre elemental añadida es de 0,1 a 1,0 phr.
- 30
8. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la sustancia distribuidora de azufre se selecciona de entre el grupo formado por tiuramdisulfuros y/o tiuramtetrasulfuros y/o ditiofosfatos y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio(hexano) y/o diarilpolisulfuros y/o dialquilpolisulfuros.
- 35
9. Neumático de vehículo que presenta en al menos uno de los componentes un vulcanizado de al menos una mezcla de caucho reticulable de azufre según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8.
10. Neumático de vehículo según la reivindicación 9, caracterizada por que en el caso del componente se trata al menos de la banda de rodadura.