

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 718 033**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 23/20 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.08.2015 E 15179480 (7)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.12.2018 EP 3006226**

54 Título: **Mezcla de caucho reticulable con azufre y neumático para vehículo**

30 Prioridad:

06.10.2014 DE 102014220151

04.03.2015 DE 102015203869

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

27.06.2019

73 Titular/es:

**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)**

**Vahrenwalder Strasse 9
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**PAVON SIERRA, VIKTORIA y
PETERS, FABIAN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 718 033 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla de caucho reticulable con azufre y neumático para vehículo

La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulable con azufre y a un neumático para vehículo.

5 Las resinas, en especial resinas de hidrocarburo, son desde hace tiempo aditivos conocidos para mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos para vehículos. Éstas sirven sobre todo como agente auxiliar de elaboración y ocasionan la adherencia verde necesaria de las mezclas de caucho. Además, a través de las resinas se puede influir sobre determinadas propiedades del vulcanizado, como dureza, módulo y comportamiento de hinchamiento. Éstas se pueden emplear como resinas de vulcanización o agentes adhesivos. Resinas adhesivas típicas en la industria del caucho son, por ejemplo, resinas de petróleo, resinas terpénicas, resinas de colofonia, 10 resinas de fenol-formaldehído y resinas de cumarona-indeno. Las resinas alifáticas de monómeros de la fracción de petróleo C₅, o bien copolímeros que contienen C₅, son conocidos como aditivos para mezclas de caucho. De este modo, el documento WO 2006/061064 A1 describe el empleo de 5 a 35 phr de un copolímero C₅/aromático vinílico en combinación con 5 a 35 phr de MES o aceite TDAE en una mezcla de caucho, dándose a conocer una mezcla de caucho con una mezcla de polímeros constituida por caucho de estireno-butadieno y caucho de butadieno. El documento EP 1707595 B1 da a conocer una mezcla de cauchos para una capa de refuerzo lateral o una corredera de núcleo de talón, que contiene 1 a 20 phr de una resina de petróleo basada en C₅. En el documento EP 0978533 B1 se describe una mezcla de caucho que contiene 21,5 phr de una resina de hidrocarburo constituida por 2-metil-2-buteno y 1,3-pentadieno y dicitopentadieno en combinación con 100 phr de caucho de estireno-butadieno.

20 El documento US2013/0053559 se refiere a aceleradores de vulcanización especiales para la vulcanización de elastómeros de dieno, y da a conocer una mezcla de caucho reticulable con azufre que contiene: 20 phr de una resina de hidrocarburo alifática, que está constituida en un 100 % en peso por monómeros C₅ ("pure C₅") y un Mz de 3430 g/mol y un Q de 0,029°C·g/mol, y 72 phr de un polimerizado en disolución.

25 El documento US 2013/0116376 A1 se refiere a una mezcla de caucho reticulable con azufre para neumáticos para vehículos, que contiene materiales termoplásticos, como por ejemplo partículas de estireno, y da a conocer una mezcla de caucho reticulable con azufre que contiene 29 phr de una resina alifática de hidrocarburo C₅ con un Mz de 2100 g/mol y un Q de 0,041°C·g/mol, y 100 phr de SBR polimerizado en disolución.

30 El documento WO 2015/043790 A1, según el artículo 54(3) EPÜ, se refiere a una mezcla de caucho reticulable con azufre para neumáticos para vehículos que contiene resinas de hidrocarburo y 40 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético, y da a conocer una mezcla de caucho reticulable con azufre que contiene: 30, 50 o 70 phr de una resina alifática de hidrocarburo C₅ (Piccotac™ 1095) con un Mz de 3500 g/mol y un Q de 0,0269°C·g/mol, y 100 phr de caucho natural.

35 La presente invención toma como base la tarea de poner a disposición una mezcla de caucho reticulable con azufre para neumáticos para vehículos, que presenta propiedades optimizadas respecto a la tracción sobre nieve, así como una resistencia a la abrasión incrementada con otras propiedades iguales o mejoradas. En la aplicación en neumáticos para vehículos se debía mantener en especial su resistencia a la rodadura, así como el comportamiento de frenado en seco y en húmedo, mientras que se debían mejorar la tracción sobre nieve, así como la resistencia a la rodadura.

40 Simultáneamente no se debían reducir de manera significativa, o incluso se debían mejorar asimismo las demás propiedades y los demás indicadores de la mezcla de caucho, como en especial las resistencias al desgarro y/o los indicadores de manipulación, como la rigidez.

Según la invención, la tarea se soluciona conteniendo la mezcla de caucho reticulable con azufre al menos los siguientes componentes:

45 - 25 a 300 phr de al menos una resina de hidrocarburo, que está constituida en un 50 a un 100 % en peso por monómeros C₅ alifáticos y en un 0 a un 50 % en peso por otros monómeros, presentando la resina de hidrocarburo según la fórmula I) un Q de 0,015 [°C·mol/g] a 0,050 [°C·mol/g]:

I) $Q = \text{punto de reblandecimiento [°C]} / \text{valor medio de centrifugado Mz [g/mol]}$, y presentando la resina de hidrocarburo un Mz de 2500 a 10000 g/mol, y

- 50 a 100 phr de al menos un caucho diénico polimerizado en disolución.

En las reivindicaciones 2 a 9 se definen invenciones preferentes.

5 Otra tarea que motiva la presente invención consiste en poner a disposición un neumático para vehículo que presente una tracción mejorada sobre nieve, así como una resistencia a la abrasión incrementada, mientras que las demás propiedades, en especial el comportamiento de resistencia a la rodadura, así como las propiedades en el frenado en húmedo y en seco permanecen al menos en el mismo nivel. La tarea se soluciona presentando el neumático para vehículo en al menos un componente al menos una mezcla de caucho con los componentes citados anteriormente. El neumático para vehículo presenta preferentemente la mezcla de caucho al menos en la banda de rodadura. En el caso de la banda de rodadura se puede tratar de una banda de rodadura constituida por una única capa, o de una banda de rodadura con una construcción cubierta/base, pudiendo estar contenida la mezcla de caucho según la invención tanto en la cubierta como también en la base del neumático para vehículo según la invención. Preferentemente se trata de una banda de rodadura con una construcción cubierta/base, estando contenida la mezcla de caucho según la invención al menos en la cubierta del neumático para vehículo según la invención.

15 En el ámbito de la presente invención, se debe entender por "cubierta" la parte de la banda de rodadura en contacto con la carretera, que está dispuesta externamente de manera radial (cubierta de la banda de rodadura).

En el ámbito de la presente invención, se debe entender por "base" la parte de la banda de rodadura que está dispuesta internamente de manera radial y, por consiguiente, no entra en contacto con la carretera en la circulación (base de la banda de rodadura).

20 En el ámbito de la presente invención, se entiende por neumáticos para vehículos neumáticos para aviones y neumáticos de caucho macizo, incluyendo neumáticos industriales y para obras, neumáticos LKW, PKW, así como motocicletas.

Para el especialista es obvio que las resinas de hidrocarburo son polímeros que están constituidos por monómeros, estando constituida la resina de hidrocarburo formalmente a partir de derivados de monómeros a través del enlace de monómeros.

25 Se descubrió que una mezcla de caucho reticulable con azufre que contiene al menos los componentes citados anteriormente en bandas de rodadura de neumáticos para vehículos, mejora su tracción sobre nieve, y aumenta asimismo su resistencia a la abrasión. Simultáneamente, la resistencia a la rodadura, así como las propiedades respecto a frenado en seco y húmedo, permanecen en el mismo nivel. Los demás indicadores de la mezcla de caucho, en especial la resistencia a la tracción y la rigidez, permanecen en un mismo nivel, o incluso se mejoran parcialmente.

A continuación se describen más detalladamente los componentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención. Todas las realizaciones se consideran también para el neumático para automóvil según la invención, que presenta la mezcla de caucho según la invención en al menos un componente.

35 En este caso, el dato phr (partes por cien partes de caucho en peso) empleado en este documento es el dato cuantitativo habitual para recetas de mezcla. En este documento, la dosificación de las partes en peso de sustancias individuales se refiere a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla. Las resinas de hidrocarburo citadas anteriormente no se consideran como caucho en el ámbito de esta invención.

40 La mezcla de caucho según la invención contiene al menos una resina de hidrocarburo que está constituida en un 50 a un 100 % en peso (porcentaje en peso referido a la masa total de la resina de hidrocarburo) por monómeros C₅ alifáticos y en un 0 a un 50 % en peso por otros monómeros. En este caso es concebible que la resina de hidrocarburo está constituida por uno o varios monómeros C₅ alifáticos diferentes, así como por uno o varios monómeros diferentes adicionales. Además, por ejemplo también es concebible que la mezcla de caucho según la invención contenga una mezcla de diversas resinas de hidrocarburo con las citadas características. La resina de hidrocarburo está constituida en un 55 a un 100 % en peso por monómeros C₅ alifáticos. Según Römpp Online Lexikon, versión 3.36, "compuestos alifáticos" es una "denominación genérica [...] para compuestos orgánicos funcionalizados o no funcionalizados, que no contienen sistema de anillo aromático".

50 La proporción de monómeros C₅ alifáticos respecto a otros monómeros en la resina de hidrocarburo se efectúa por medio de conversión a partir del respectivo espectro de ¹H-NMR de la resina de hidrocarburo. Esto se describe más abajo de manera ejemplar para una resina de hidrocarburo constituida por monómeros C₅ alifáticos y monómeros aromáticos. En este caso, los datos de % en peso se refieren a la naturaleza química de monómeros antes de la polimerización para dar la resina de hidrocarburo, contando por consiguiente, una molécula como alfa-metilestireno como monómero aromático, a pesar de las cadenas laterales alifáticas. Por lo tanto, una resina de hidrocarburo que

está constituida solo por monómeros de alfa-metilestireno (véase ejemplo comparativo) está constituida por monómeros aromáticos en un 100 % en peso.

5 En el caso de los monómeros C₅ alifáticos se trata de monómeros de la fracción de petróleo C₅, por ejemplo isopreno y/o monómeros de terpenos y/o cicloolefinas y/u olefinas, como por ejemplo penteno. Se debe entender por C₅ que estos monómeros están constituidos por cinco átomos de carbono. Además, es sabido por el especialista que la fracción de petróleo C₅ puede contener, aparte de monómeros alifáticos con cinco átomos de carbono, otros monómeros alifáticos (componentes), por ejemplo con cuatro, es decir, monómeros C₄, o seis átomos de carbono, monómeros C₆. Para mayor simplicidad, éstos monómeros, es decir, por ejemplo C₄ y C₆ se citan entre los otros monómeros y se denominan monómeros C₄ alifáticos insaturados, o bien C₆ monómeros alifáticos insaturados, en el ámbito de la presente invención.

10 El monómero o los monómeros C₅ alifáticos se seleccionan a partir del grupo que contiene isopreno y/o trans-1,3-pentadieno y/o cis-1,3-pentadieno y/o 2-metil-2-buteno y/o 1-penteno y/o 2-penteno.

15 Según un perfeccionamiento preferente de la invención, el monómero o los monómeros C₅ alifáticos se seleccionan a partir del grupo constituido por isopreno y/o trans-1,3-pentadieno y/o cis-1,3-pentadieno y/o 2-metil-2-buteno y/o 1-penteno y/o 2-penteno.

20 El monómero o los monómeros adicionales se seleccionan a partir del grupo de compuestos insaturados, que se pueden polimerizar catiónicamente, que contienen compuestos aromáticos y/o terpenos y/o alquenos y/o cicloalquenos, correspondiendo igualmente a los otros monómeros los monómeros alifáticos con más o menos de cinco átomos de carbono contenidos en la fracción de petróleo C₅ descrita anteriormente. En el caso de los compuestos aromáticos (monómeros aromáticos) se puede tratar, a modo de ejemplo, de alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona y/o fenol. Por lo tanto, según Römpp Online Lexikon, versión 3.36, el concepto "olefinas" es la "denominación de grupo para hidrocarburos alifáticos acíclicos y cíclicos con uno o varios dobles enlaces C,C reactivos en la molécula, que se denominan actualmente alquenos, o bien cicloalquenos de modo más conveniente, en un sentido más amplio también la denominación para sus derivados sustituidos...". Por lo tanto, en el ámbito de la presente invención, bajo el concepto genérico olefinas se reúnen terpenos, alquenos y cicloalquenos insaturados.

30 En el caso de los alquenos se puede tratar, a modo de ejemplo, de 1-buteno y/o 2-buteno y/o butadieno. Por consiguiente, el monómero o los monómeros adicionales se seleccionan a partir del grupo que contiene alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona y/o fenol y/u olefinas, como terpenos y alquenos insaturados, como por ejemplo 1-buteno y/o 2-buteno y/o butadieno, y/o dicitopentadieno. El monómero o los monómeros adicionales se seleccionan preferentemente a partir del grupo constituido por alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona y/o fenol y/u olefinas, como por ejemplo 1-buteno y/o 2-buteno y/o butadieno, y/o dicitopentadieno. Según una forma preferente de realización de la invención, el monómero o los monómeros adicionales se seleccionan a partir del grupo constituido por alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona y/o fenol y/o monómeros C₄ alifáticos insaturados, como por ejemplo 1-buteno y/o 2-buteno y/o butadieno, y/o monómeros C₆ alifáticos insaturados.

En el caso de viniltolueno (también ar-metilestireno) se puede tratar de p-viniltolueno y/o m-viniltolueno y/u o-viniltolueno.

40 Según otra forma preferente de realización de la invención, uno de los monómeros adicionales es dicitopentadieno. La resina de hidrocarburo está constituida preferentemente en un 0 a un 14 % en peso. Según una forma de realización preferente, la resina de hidrocarburo está constituida por dicitopentadieno en un 0,1 a un 14 % en peso, de modo especialmente en un 1 a un 14 % en peso.

45 La resina de hidrocarburo puede ser un homopolímero o un copolímero. En la presente solicitud, se entiende por homopolímero un polímero que "se produce a partir de monómeros de un solo tipo" según Römpp Online versión 3.28.

En el ámbito de la presente invención, se entiende por copolímero un polímero que está constituido por varios, es decir, dos o más monómeros diferentes. Por lo tanto, en el ámbito de la presente invención, la resina de hidrocarburo puede ser, por ejemplo, también un copolímero constituido por tres monómeros diferentes.

50 En una forma preferente de realización de la invención, la resina de hidrocarburo está constituida por monómeros C₅ alifáticos en un 55 a un 65 % en peso, preferentemente un 58 a un 62 % en peso, y por otros monómeros, preferentemente monómeros alifáticos, en un 35 a un 45 % en peso, preferentemente un 38 a un 42 % en peso. Con

al menos una resina de hidrocarburo de tal naturaleza, en la mezcla de caucho según la invención se obtienen propiedades especialmente buenas respecto al comportamiento de abrasión y a la tracción sobre nieve, permaneciendo en el mismo nivel, o incluso mejorando igualmente los indicadores de resistencia a la rodadura.

5 La proporción de monómeros C₅ alifáticos respecto a monómeros aromáticos de las resinas de hidrocarburo empleadas se determinó con el siguiente método. En primer lugar se registró un espectro de ¹H-NMR (espectrómetro Avance 360; frecuencia 360 MHz; cabeza de muestra 10 mm BBO; disolvente cloroformo-d CDCl₃) de la resina a caracterizar, y se integró a través de las señales de protón. La integral se dividió entonces en dos zonas:

- zona aromática (9.0 - 5.8 ppm)
- 10 • zona alifática/olefínica (5.8 - 0 ppm)

Resina	Integral ¹ H-NMR [%]: 9.0-5.8 ppm (zona aromática)	Integral ¹ H-NMR [%]: 5.8 - 0 ppm (zona alifática/olefínica)
Piccotac 6095-E	14	86

El cálculo de la composición se efectuó respecto a un espectro teórico de ¹H-NMR de una resina de alfa-metilestireno. Tal resina presenta cinco protones aromáticos, así como cinco protones alifáticos, tras la polimerización.

15 Por consiguiente, con esta suposición, un 28 % de señales (2*14) proceden de monómeros aromáticos y un 72 % de monómeros C₅ alifáticos. Para el cálculo adicional se supuso una fórmula molecular C₅H₁₀ para los monómeros C₅. Por consiguiente, los monómeros C₅ alifáticos presentan el mismo número de resonancias en el espectro de ¹H-NMR. Bajo consideración de los respectivos pesos moleculares (118 g/mol para alfa-metilestireno y 70 g/mol para un monómero C₅ de la fórmula molecular C₅H₁₀) se calcula una composición de un 60 % en peso de monómeros C₅ alifáticos y un 40 % en peso de monómeros aromáticos para Piccotac 6095-E.

20 En otra forma preferente de realización de la invención, la resina de hidrocarburo está constituida por monómeros C₅ en un 95 a un 100 % en peso, preferentemente un 100 % en peso, y por monómeros C₄ o C₆ contenidos en la fracción de petróleo en un 0 a un 5 % en peso. Con al menos una resina de hidrocarburo de tal naturaleza, en la mezcla de caucho según la invención se obtienen propiedades especialmente buenas respecto al comportamiento de abrasión y a la tracción sobre nieve, permaneciendo en el mismo nivel, o incluso mejorándose asimismo los indicadores de resistencia a la rodadura.

25 La resina de hidrocarburo contenida en la mezcla de caucho según la invención presenta un punto de reblandecimiento según ASTM E 28 (anillo y bola) de 60 a 200°C, preferentemente 60 a 150°C, de modo especialmente preferente 60 a 120°C, de modo muy especialmente preferente 60 a 99°C, y a su vez de modo muy especialmente preferente 80 a 99°C, y a su vez de modo especialmente preferente de 90 a 99°C.

Además, la resina de hidrocarburo contenida en la mezcla de caucho según la invención presenta preferentemente un peso molecular M_w (media ponderal) de 500 a 4000 g/mol, de modo especialmente preferente 1000 a 3000 g/mol, de modo muy especialmente preferente 1300 a 2500 g/mol, a su vez de modo especialmente preferente 1500 a 2200 g/mol, a su vez de modo muy especialmente preferente 1500 a 1900 g/mol.

35 Además, la resina de hidrocarburo contenida en la mezcla de caucho según la invención presenta un peso molecular M_z (valor medio de centrifugado) de 2500 a 10000 g/mol, de modo especialmente preferente 2500 a 5000 g/mol, de modo muy especialmente preferente 3000 a 4500 g/mol, a su vez de modo especialmente preferente 3200 a 4300 g/mol, a su vez de modo muy especialmente preferente 3400 a 4100 g/mol.

40 La determinación del peso molecular (media ponderal M_w y valor medio de centrifugado M_z) se efectúa por medio de cromatografía de permeación en gel según la norma DIN 55672-1 (GPC con tetrahidrofurano como agente eluyente, patrón de poliestireno; cromatografía de exclusión por tamaños; en inglés SEC = size exclusion chromatography).

45 Según un perfeccionamiento preferente de la invención, la resina de hidrocarburo está constituida por monómeros C₅ alifáticos en un 95 a un 100 % en peso, preferentemente un 100 % en peso, y por monómeros C₄ o C₆ contenidos en la fracción de petróleo en un 0 a un 5 % en peso, y presenta un M_w de 1500 a 2200 g/mol, a su vez de modo muy especialmente preferente 1500 a 1900 g/mol, así como un M_z de 3200 a 4300 g/mol, a su vez de modo muy especialmente preferente de 3400 a 4100 g/mol. Con al menos una resina de hidrocarburo de tal naturaleza, en la

mezcla de caucho se obtienen propiedades especialmente buenas respecto al comportamiento de abrasión y a la tracción sobre nieve.

La resina de hidrocarburo contenida en la mezcla de caucho según la invención presenta un punto de reblandecimiento lo más elevado posible con un valor medio de centrifugado M_z de peso molecular lo más reducido posible. Esto se expresa en un cociente Q según la fórmula I)

$$I) \quad Q = \text{punto de reblandecimiento } [^{\circ}\text{C}]/\text{valor medio de centrifugado } M_z \text{ [g/mol]}$$

es decir, Q igual a punto de reblandecimiento dividido por valor medio de centrifugado,

de este modo, Q asciende a 0,015 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$] hasta 0,050 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$],

preferentemente a 0,020 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$] hasta 0,040 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$],

10 de modo especialmente preferente a 0,020 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$] hasta 0,035 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$],

de modo muy especialmente preferente a 0,022 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$] hasta 0,030 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$], y a su vez de modo muy especialmente preferente a 0,024 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$] hasta 0,028 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$].

Se ha puesto de manifiesto que, con una resina de hidrocarburo que cumple estas condiciones y que está constituida por monómeros C_5 alifáticos en un 50 a un 100 % en peso, y por otros monómeros en un 0 a un 50 % en peso, se obtiene una mejora sorprendentemente conveniente de la mezcla de caucho respecto a la resistencia a la abrasión y a la tracción sobre nieve en comparación con el estado de la técnica. Según una forma preferente de realización de la invención, la resina de hidrocarburo presenta un Q de 0,020 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$] a 0,035 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$], resultando las citadas ventajas frente a una resina de hidrocarburo con un Q de más de 0,035 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$]. Sorprendentemente, las citadas mejoras también se consiguen con cantidades muy elevadas de resina de hidrocarburo, de 25 phr a 300 phr, preferentemente 25 a 100 phr, de modo especialmente preferente 30 a 70 phr, de modo muy especialmente preferente 30 a 50 phr. En este caso, la resina de hidrocarburo presenta un punto de reblandecimiento de 80 a 99 $^{\circ}\text{C}$, a su vez de modo especialmente preferente de 85 a 99 $^{\circ}\text{C}$, a su vez de modo especialmente preferente de 90 a 99 $^{\circ}\text{C}$. En este caso, la resina de hidrocarburo presenta un valor medio de centrifugado M_z de 2500 a 10000 g/mol, de modo especialmente preferente de 2500 a 5000 g/mol, a su vez de modo especialmente preferente de 3000 a 4500 g/mol, a su vez de modo especialmente preferente de 3200 a 4300 g/mol, a su vez de modo especialmente preferente de 3400 a 4100 g/mol. Tales resinas de hidrocarburo se encuentran disponibles, por ejemplo, bajo los nombres comerciales PiccotacTM 1095-N (punto de reblandecimiento = 94 $^{\circ}\text{C}$, valor medio de centrifugado M_z = 3500 g/mol, Q = 0,0269 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$]) o PiccotacTM 6095-E (punto de reblandecimiento = 98 $^{\circ}\text{C}$, valor medio de centrifugado M_z = 4000 g/mol, Q = 0,0245 [$^{\circ}\text{C}\cdot\text{mol/g}$]) de la firma Eastman Chemical Company. La mezcla de caucho según la invención contiene al menos un caucho diénico polimerizado en disolución.

En el caso del caucho diénico polimerizado en disolución se trata preferentemente de caucho de estireno-butadieno (SSBR) polimerizado en disolución y/o caucho de butadieno polimerizado en disolución (BR, polibutadieno), pudiéndose emplear también una mezcla de al menos un SSBR y al menos un BR.

35 Según una forma preferente de realización de la invención, en el caso del caucho diénico polimerizado en disolución se trata al menos de un caucho de estireno-butadieno (SSBR) polimerizado en disolución.

Según otra forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un caucho de estireno-butadieno (SSBR) polimerizado en disolución y al menos un caucho de butadieno polimerizado en disolución, ascendiendo a 100 phr la cantidad total de SSBR polimerizado en disolución y BR polimerizado en disolución en esta forma de realización. Por consiguiente se obtienen propiedades de abrasión especialmente buenas en la mezcla de caucho según la invención.

Los conceptos "caucho de estireno-butadieno" y "copolímero de estireno-butadieno" se emplean como sinónimos en el ámbito de la presente invención. En cualquier caso, son preferentes copolímeros de estireno-butadieno con una M_w de 100000 a 600000 g/mol (cien mil a seiscientos mil gramos por mol). El copolímero o los copolímeros de estireno-butadieno empleado(s) puede/pueden estar modificados en grupos terminales y/o funcionalizados a lo largo de las cadenas de polímero con modificación y funcionalizaciones. En el caso de la modificación se puede tratar de aquellas con grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxi y/o grupos ftalocianina y/o grupos silano-sulfuro. No obstante, también entran en consideración otras modificaciones conocidas por la persona experta, también denominadas funcionalizaciones. Los átomos metálicos pueden ser componente de tales funcionalizaciones.

En el caso del caucho diénico polimerizado en disolución se trata preferentemente de al menos un caucho de estireno-butadieno (SSBR) polimerizado en disolución, de lo cual resulta un perfil de propiedades especialmente bueno de la mezcla de caucho respecto a los requisitos en la aplicación en neumáticos para vehículos, en especial en la banda de rodadura. En este caso, además de la mejora de la tracción sobre nieve y de la resistencia a la abrasión se obtienen en especial buenas propiedades respecto al comportamiento de resistencia a la rodadura y del frenado en húmedo y en seco, lo que es identificable especialmente en indicadores como las elasticidades de rebote a 70°C, o bien a temperatura ambiente. En el caso del caucho de butadieno (= BR, polibutadieno) se puede tratar de todos los tipos conocidos por el especialista, que se producen polimerizados en disolución. A éstos corresponden, entre otros, los tipos denominados high-cis y low-cis, denominándose tipo high-cis polibutadieno con una proporción cis mayor o igual a un 90 % en peso, y tipo low-cis polibutadieno con una proporción cis menor que un 90 % en peso. Un polibutadieno low-cis es, por ejemplo, Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con una proporción cis de un 20 a un 50 % en peso. Con un BR high-cis se obtienen propiedades de abrasión especialmente buenas. A modo de ejemplo, en el caso del caucho de butadieno polimerizado en disolución se puede tratar de un high-cis-BR, como se describe en el documento EP 2098540 B1. El polibutadieno empleado puede estar modificado en grupos terminales y/o funcionalizado a lo largo de las cadenas de polímero con las modificaciones y funcionalizaciones citadas anteriormente en el caso de caucho de estireno-butadieno. La mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención contiene 50 a 100 phr de al menos un caucho diénico polimerizado en disolución, pudiéndose emplear uno o varios de los cauchos de estireno-butadieno polimerizados en disolución descritos anteriormente y/o uno o varios de los cauchos de butadieno descritos anteriormente.

Según una forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene 75 a 100, preferentemente 75 a 95 phr de al menos un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución y/o caucho de butadieno polimerizado en disolución. Por consiguiente, se soluciona de modo especialmente conveniente la tarea que motiva la invención, en especial respecto a la resistencia a la abrasión y a la tracción mejorada sobre nieve, con comportamiento de resistencia a la rodadura constante.

La mezcla de caucho según la invención, si contiene menos de 100 phr de caucho diénico polimerizado en disolución de los tipos citados anteriormente (SSBR y BR), contiene al menos otro caucho diénico, preferentemente en cantidades de 0,1 a 50 phr, preferentemente 5 a 50 phr, de modo especialmente preferente 5 a 40 phr, muy preferentemente 5 a 30 phr, a su vez de modo muy especialmente preferente 5 a 25 phr.

Se denominan cauchos diénicos cauchos que se producen mediante polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y, por consiguiente, presentan dobles enlaces en la cadena principal o en los grupos laterales C=C.

En este caso, el otro caucho diénico, al menos uno, se selecciona a partir del grupo constituido por poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR) y/o cauchos líquidos con un peso molecular Mw de más de 200000 g/mol y/o caucho diénico de etileno-propileno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado y/o copolímero de isopreno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado, pudiendo estar modificados los cauchos. En el caso de la modificación se puede tratar de aquellas con grupos hidroxilo 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. No obstante, también entran en consideración otras modificaciones conocidas por la persona experta, también denominadas funcionalizaciones. Los átomos metálicos pueden ser componente de tales funcionalizaciones.

En la producción de artículos de goma técnicos, como cinturones, correas y mangueras, se emplean en especial caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho diénico de etileno-propileno.

En el caso del poliisopreno natural y/o sintético se puede tratar tanto de cis-1,4-poliisopreno como también de 3,4-poliisopreno. Sin embargo, es preferente el empleo de cis-1,4-poliisoprenos con una proporción cis 1,4 > 90 % en peso. Por una parte, tal poliisopreno se puede obtener mediante polimerización estereoespecífica en disolución con catalizadores de Ziegler-Natta, o bajo empleo de alquileno de litio finamente distribuido. Por otra parte, en el caso de caucho natural (NR) se trata de tal cis-1,4-poliisopreno, la proporción cis-1,4 en el caucho natural es mayor que un 99 % en peso. Además, también es concebible una mezcla de uno o varios poliisoprenos naturales con uno o varios poliisoprenos sintéticos.

Según una forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene como al menos otro caucho diénico al menos un poliisopreno natural y/o al menos un poliisopreno sintético, ascendiendo la cantidad total de poliisopreno natural y/o sintético preferentemente a 0,1 hasta 50 phr, de modo especialmente preferente 0,1 a 40

phr, de modo muy especialmente preferente 0,1 a 30 phr, a su vez preferentemente 5 a 30 phr, a su vez de modo especialmente preferente 5 a 25 phr.

5 La mezcla de caucho según la invención contiene además al menos una carga, en especial para la aplicación en el neumático para vehículo. Ésta contiene preferentemente 10 a 300 phr, preferentemente 30 a 300 phr, de modo especialmente preferente 30 a 150 phr de al menos una carga. En este caso se puede tratar de todas las cargas conocidas por el especialista, como hollín, nanotubos de carbono, o también cargas claras, como ácido silícico, alumosilicatos, silicatos estratificados, como caolín, carbonato de calcio (creta), almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho. En el ámbito de la presente invención, óxido de cinc no cuenta entre las cargas claras.

10 La mezcla de caucho contiene preferentemente al menos un ácido silícico como carga, preferentemente en cantidades de 30 a 200 phr, de modo especialmente preferente 50 a 200 phr, de modo muy especialmente preferente 90 a 200 phr, a su vez de modo muy especialmente preferente 100 a 200 phr.

15 Según otra forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención contiene como al menos una carga al menos 0 a 0,1 phr de al menos un hollín. En esta forma de realización, la mezcla de caucho según la invención contiene como carga al menos una carga clara, como ácido silícico, alumosilicatos, filosilicatos, como caolín, carbonato de calcio (creta), almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio, preferentemente en cantidades de 10 a 60 phr, de modo especialmente preferente 20 a 60 phr, de modo muy especialmente preferente 30 a 60 phr, a su vez de modo muy especialmente preferente 40 a 50 phr.

20 Según otra forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene como carga, al menos una, al menos 0,1 a 200 phr, preferentemente 20 a 200 phr, de modo especialmente preferente 40 a 200 phr, de modo muy especialmente preferente 50 a 180 phr, de al menos una de las cargas claras citadas anteriormente, preferentemente al menos un ácido silícico.

Las citadas cargas se pueden emplear también en combinación entre sí en las citadas cantidades.

25 En el caso de los ácidos silícicos se puede tratar de los ácidos silícicos conocidos por el especialista, que son apropiados como carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, es especialmente preferente emplear un ácido silícico finamente distribuido, precipitado, que presenta una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (según la norma DIN ISO 9277 y la norma DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferentemente de 35 a 260 m²/g, de modo especialmente preferente de 100 a 260 m²/g, y de modo muy especialmente preferente de 115 a 235 m²/g, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferentemente de 30 a 250 m²/g, de modo especialmente preferente de 80 a 250 m²/g, y de modo muy especialmente preferente de 80 a 230 m²/g.
30 Tales ácidos silícicos conducen a propiedades físicas de los vulcanizados especialmente convenientes, por ejemplo en mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos. En este caso se pueden producir además ventajas en la elaboración de la mezcla mediante una reducción del tiempo de mezclado con propiedades de producto constantes, que conducen a una productividad mejorada. Por consiguiente, como ácidos silícicos se pueden emplear, por ejemplo, tanto aquellos del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la firma Evonik como también
35 ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo Zeosil® 1165 MP de la firma Rhodia).

40 Si la mezcla de caucho según la invención contiene hollín, son concebibles todos los tipos de hollín conocidos por el especialista. No obstante, preferentemente se emplea un hollín que presenta un índice de adsorción de yodo según ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, preferentemente 30 a 130 g/kg, y un índice DPB según ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferentemente 100 a 200 ml/100g, de modo especialmente preferente 100 a 180 ml/100g. De este modo, para la aplicación en neumáticos para vehículos se obtienen indicadores de resistencia a la rodadura especialmente buenos (elasticidad de rebote a 70°C) y propiedades de abrasión y/o desgarró especialmente buenas.

45 Además son concebibles nanotubos de carbono (carbon nanotubes (CNT), incluyendo CNTs discretos, las denominadas hollow carbon fibers (HCF) y CNT modificados, que contienen uno o varios grupos funcionales, como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo). También son concebibles como carga grafito y grafenos, así como los denominados "carbon-silica dual-phase filler".

50 Para la mejora de la elaborabilidad y para el enlace del ácido silícico y otras cargas polares, presentes en caso dado en el caucho diénico, se pueden emplear agentes de copulación de silano en mezclas de caucho. En este caso se pueden emplear uno o varios agentes de copulación de silano diferentes en combinación entre sí. Por consiguiente, la mezcla de caucho puede contener una mezcla de diversos silanos. Los reactivos de copulación de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el mezclado de caucho, o bien de la mezcla de caucho (in situ), o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). En este caso se pueden emplear como agentes de copulación de silano

5 todos los agentes de copulación de silano conocidos por el especialista para el empleo en mezclas de caucho. Tales agentes de copulación conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales, que poseen en el átomo de silicio al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo saliente, y presentan como funcionalidad adicional un grupo que puede reaccionar químicamente con los dobles enlaces del polímero tras disociación. En el caso del grupo citado en último lugar se puede tratar, por ejemplo, de los siguientes grupos químicos:

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

10 De este modo, como agentes de copulación de silano se pueden emplear, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxosilano, 3-tiocianatopropiltrimetóxosilano o 3,3'-bis(trietóxosililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre, como por ejemplo tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietóxosililpropilo) (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD), o también mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de carbono con diferentes contenidos en los diversos sulfuros. A modo de ejemplo, TESPT se puede añadir también como mezcla con hollín industrial (nombre comercial X50S® de la firma Evonik).

15 Preferentemente se emplea una mezcla de silanos que contiene disulfuros en un 40 a un 100 % en peso, de modo especialmente preferente un 55 a un 85 % en peso de disulfuros, y de modo muy especialmente preferente un 60 a un 80 % en peso de disulfuros. Tal mezcla se encuentra disponible, por ejemplo, bajo el nombre comercial Si 261® de la firma Evonik, que se describe, por ejemplo, en el documento DE 102006004062 A1. También se pueden emplear como agente de copulación de silano mercaptosilanos bloqueados, como son conocidos, por ejemplo, por el documento WO 99/09036. También se pueden emplear silanos como los descritos en el documento WO 2008/083241 A1, el documento WO 2008/083242 A1, el documento WO 2008/083243 A1 y el documento WO 2008/083244 A1. Por ejemplo son empleables silanos que se distribuyen bajo el nombre NXT en diversas variantes de la firma Momentive, USA, o aquellos que se distribuyen bajo el nombre VP Si 363® de la firma Evonik Industries. Además es concebible emplear uno o varios de los mercaptosilanos citados anteriormente, en especial 3-mercaptopropiltrióxosilano, en combinación con agentes auxiliares de elaboración (que se indican más abajo), en especial carboxilatos PEG. Según una forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene una combinación de 3-mercaptopropiltrióxosilano y carboxilatos PEG, mediante lo cual se producen propiedades especialmente buenas, y precisamente respecto a la tarea técnica a solucionar, así como en suma un buen nivel de propiedades respecto a las demás propiedades. La mezcla de caucho puede contener además otros activadores y/o agentes para el enlace de cargas, en especial hollín. En este caso se puede tratar, por ejemplo, del compuesto dado a conocer en el documento EP 2589619 A1 ácido S-(3-aminopropil)tiósulfúrico y/o sus sales metálicas, mediante lo cual se producen muy buenas propiedades físicas de la mezcla de caucho, en especial en combinación con al menos un hollín como carga.

Los citados silanos y activadores se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado básico en la producción de la mezcla de caucho.

35 Además es ventajoso que la mezcla de caucho según la invención contenga al menos un plastificante, ascendiendo la cantidad total de plastificante preferentemente a 5 hasta 100 phr, preferentemente 5 a 50 phr. De este modo, en especial en combinación con los componentes citados anteriormente, resulta una procesabilidad de la mezcla de caucho especialmente conveniente, y en especial de un producto de extrusión producido a partir de la misma. En especial mediante una cantidad de plastificante relativamente elevada de 15 a 100 phr, preferentemente 20 a 100 phr, de modo especialmente preferente 24 a 100 phr, se puede mezclar convenientemente la mezcla de caucho aún no vulcanizada, en especial con un contenido en carga relativamente elevado de 50 a 300 phr, mediante lo cual se posibilita una distribución homogénea de todos los componentes. A los plastificantes empleados en el ámbito de la presente invención pertenecen todos los plastificantes conocidos por el especialista, como plastificantes de aceite mineral aromáticos, nafténicos o parafínicos, como por ejemplo MES (mild extraction solvate) o RAE (Residual Aromatic Extract) o TDAE (treated distillate aromatic extract), o aceites vegetales, como en especial aceite de colza, o aceites Rubber-to-Liquid (RTL) o aceites Biomass-to-Liquid (BTL) preferentemente con un contenido en compuestos aromáticos policíclicos de menos de un 3 % en peso según el método IP 346 o cauchos facticios o polímeros líquidos (como BR líquido), cuyo peso molecular medio (determinación por GPC = gel permeation chromatography, en ajuste a la norma BS ISO 11344:2004) se sitúa entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se emplean polímeros líquidos adicionales como plastificante, éstos tampoco entran en el cálculo de la composición de la matriz polimérica como caucho. El plastificante se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por los plastificantes citados anteriormente. Según una forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un aceite mineral como plastificante. En el caso de empleo de aceite mineral, éste se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por DAE (Distillated Aromatic Extracts) y/o RAE (Residual Aromatic Extract) y/o TDAE (Treated Distillated Aromatic Extracts) y/o MES (Mild Extracted Solvents) y/o aceites nafténicos.

Según otra forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un aceite vegetal, en especial aceite de colza, como plastificante.

5 Según otra forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un BR líquido como plastificante. En el ámbito de la presente invención, los BR líquidos cuyo peso molecular (determinación por medio de GPC = gel permeation chromatography, en ajuste a la norma BS ISO 11344:2004) se sitúa entre 500 y 20000 g/mol, no cuentan formalmente entre los cauchos diénicos polimerizados en disolución y, por lo tanto, como se describe anteriormente, no entran en las cien partes de caucho en el cálculo de phr como caucho.

También es concebible que en la mezcla de caucho según la invención esté contenida una mezcla de los citados plastificantes, en especial de los plastificantes citados en las formas de realización preferentes. El plastificante o los plastificantes se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado básico en la producción de la mezcla de caucho según la invención.

10 Por lo demás, la mezcla de caucho puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales, que se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado básico en su producción. Entre estos aditivos cuentan:

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

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

c) ceras,

d) otras resinas, en especial resinas adhesivas, que no corresponden a las resinas de hidrocarburo citadas anteriormente,

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

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

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

25 La proporción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos asciende a 3 hasta 150 phr, preferentemente 3 a 100 phr, y de modo especialmente preferente 5 a 80 phr. En la proporción cuantitativa total de los demás aditivos se encuentran aún 0,1 a 10 phr, preferentemente 0,2 a 8 phr, de modo especialmente preferente 0,2 a 4 phr de óxido de cinc (ZnO). En este caso se puede tratar de todos los tipos de óxido de cinc conocidos por el especialista, como por ejemplo granulado o polvo de ZnO. Por regla general, el óxido de circonio empleado convencionalmente
30 presenta una superficie según BET de menos de 10 m²/g aúf. No obstante, también se puede emplear un óxido de cinc con una superficie según BET de 10 a 100 m²/g, como por ejemplo los denominados "óxidos de cinc nano". Es habitual añadir óxido de cinc como activador, en la mayor parte de los casos en combinación con ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico), a una mezcla de caucho para la reticulación con azufre con aceleradores de vulcanización. El azufre se activa entonces para la vulcanización mediante complejación.

35 La vulcanización de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención se lleva a cabo en presencia de azufre y/o donadores de azufre con ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de vulcanización simultáneamente como donadores de azufre. En este caso, el acelerador se selecciona a partir del grupo constituido por aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o
40 aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiosulfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina. Es preferente el empleo de un acelerador de sulfenamida, que se selecciona a partir del grupo constituido por N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

45 En este caso se pueden emplear como sustancia donadora de azufre todas las sustancias donadoras de azufre conocidas por el especialista. Si la mezcla de caucho contiene una sustancia donadora de azufre, ésta se selecciona preferentemente a partir del grupo que contiene, por ejemplo, tiuramdisulfuros, como por ejemplo tetrabenciltiuramdisulfuro (TBzTD) y/o tetrametiltiuramdisulfuro (TMTD) y/o tetraetiltiuramdisulfuro (TETD), y/o tiuramtetrasulfuros, como por ejemplo dipentametiltiuramtetrasulfuro (DPTT) y/o ditiosulfatos, como por ejemplo

DipDis (bis-(diisopropil)tiófosforildisulfuro) y/o bis(O,O-2-etilhexil-tiófosforil)polisulfuro (por ejemplo Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o dicloriditiófosfato de cinc (por ejemplo Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiófosfato de cinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuros y/o dialquilpolisulfuros.

5 En la mezcla de caucho también se pueden emplear otros sistemas reticulantes, como los que se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas reticulantes como los que se describen en el documento WO 2010/049216 A2. Este sistema contiene un agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad mayor que cuatro, y al menos un acelerador de vulcanización. A modo de ejemplo, el agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad mayor que cuatro, tiene la fórmula general A):

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

siendo G un grupo hidrocarburo cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarburo polivalente y/o un grupo siloxano polivalente, que contiene 1 a 100 átomos; seleccionándose cada Y independientemente a partir de un grupo activo como caucho, que contiene funcionalidades que comprenden azufre; y siendo a, b y c números enteros para los que se considera independientemente: a es igual a 0 a 6; b es igual a 0 a 8; y c es igual a 3 a 5. El grupo activo como
15 caucho se selecciona preferentemente a partir de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarburo y un grupo tiosulfonato sódico (grupo de sales de Bunte). Por consiguiente, se obtienen muy buenas propiedades de abrasión y desgarro de la mezcla de caucho según la invención. En el ámbito de la presente invención, azufre y donadores de azufre, incluyendo silanos donadores de azufre, como TESPT, y aceleradores de vulcanización como los descritos anteriormente y agentes de vulcanización
20 que reticulan con una funcionalidad mayor que cuatro, como se describen en el documento WO 2010/049216 A2, como por ejemplo un agente de vulcanización de la fórmula A), así como los sistemas citados anteriormente Vulkuren®, Duralink® y Perkalink®, se agrupan conceptualmente como agentes de vulcanización.

En su producción, a la mezcla de caucho según la invención se añade preferentemente al menos un agente de vulcanización seleccionado a partir del grupo que contiene, de modo especialmente preferente constituido por azufre y/o donadores de azufre y/o aceleradores de vulcanización y/o agentes de vulcanización, que reticulan con una funcionalidad mayor que cuatro, en la etapa de producción de la mezcla acabada. De este modo, a partir de la mezcla acabada mixta se puede producir una mezcla de caucho reticulada con azufre mediante vulcanización, en especial para la aplicación en neumáticos para vehículos.
25

Según un perfeccionamiento preferente de la invención se añaden varios aceleradores a la mezcla de caucho.

30 Es especialmente preferente el empleo de los aceleradores TBBS y/o CBS y/o difenilguanidina (DPG).

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

La mezcla de caucho descrita anteriormente según la invención es especialmente apropiada para el empleo en neumáticos para vehículos, en especial neumáticos para aviones. En este caso, en principio es concebible la aplicación en todos los componentes del neumático, como la banda de rodadura y/o la pared lateral y/o en al menos un componente interno.
35

En este caso se denominan mezcla de masa las mezclas de caucho para los componentes internos de un neumático. Se denominan componentes de neumáticos internos esencialmente escobillas, pared lateral, nervio interno (capa interna), perfil central, cinturón, hombro, perfil de cinturón, carcasa, refuerzo de borde, perfil de borde, perfil de saliente y vendaje. No obstante, la mezcla de caucho según la invención se emplea preferentemente en bandas de rodadura de neumáticos para vehículos, en este caso preferentemente al menos en la cubierta de bandas de rodadura con construcción cubierta/base.
40

Para el empleo en neumáticos para vehículos, la mezcla se lleva preferentemente a la forma de una banda de rodadura, preferentemente al menos a la forma de una cubierta de banda de rodadura, como mezcla acabada antes de la vulcanización, y se aplica como es sabido en la producción de la pieza bruta para neumático de automóvil. No obstante, la banda de rodadura, preferentemente al menos la cubierta de la banda de rodadura, se puede arrollar también en forma de una banda de mezcla de caucho estrecha sobre la pieza bruta para neumático. En el caso de bandas de rodadura de dos partes (parte superior: cubierta, y parte inferior: base), la mezcla de caucho según la invención se puede emplear tanto para la cubierta como también para la base. La producción de la mezcla de caucho según la invención para empleo en mezclas de masa en neumáticos para vehículos se efectúa como se ha descrito ya para la banda de rodadura. La diferencia consiste en la conformación tras el proceso de extrusión, o bien
45
50

el calandrado de la mezcla. Las formas obtenidas de la mezcla de caucho aún no vulcanizada obtenidas de este modo para una o varias mezclas de masa diferentes sirven entonces para la construcción de una pieza bruta para neumático. Para el empleo de la mezcla de caucho según la invención en correas y cinturones, en especial en cintas transportadoras, la mezcla extrusionada aún no vulcanizada se lleva a la correspondiente forma, y en este caso o a continuación se dota frecuentemente de soportes de resistencia, por ejemplo fibras sintéticas o cordal de acero. En la mayor parte de los casos, de este modo resulta una estructura de varias capas, constituida por una y/o varias capas de mezcla de caucho, una y/o varias capas de soportes de resistencia iguales y/o diferentes y una y/o varias capas adicionales de la misma y/o de una mezcla de caucho diferente. Para el empleo de la mezcla de caucho según la invención en mangueras, frecuentemente no es preferente una denominada reticulación de azufre, sino una reticulación peroxidica. La producción de las mangueras se efectúa análogamente al procedimiento descrito en el Handbuch der Kautschuktechnologie, editorial Dr. Gupta, 2001, capítulo 13.4.

La invención se explicará ahora más detalladamente por medio de ejemplos comparativos y de realización, que se reúnen en las Tablas 1, 2 y 3. Los ejemplos comparativos están caracterizados con V, los ejemplos según la invención están caracterizados con E. La producción de la mezcla se efectúa según el procedimiento habitual en la industria del caucho bajo condiciones habituales en dos etapas, en un mezclador tangencial (Tabla 1) o en un mezclador de laboratorio, en el que se mezclaron en primer lugar todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización) en la primera etapa de mezclado (etapa de mezclado básica). Mediante adición del sistema de vulcanización en la segunda etapa (etapa de producción de la mezcla acabada) se generó la mezcla acabada, mezclándose a 90 hasta 120°C. El procedimiento general para la producción de mezclas de caucho y sus vulcanizados se describe en "Rubber Technology Handbook", W. Hofmann, editorial Hanser 1994.

A partir de todas las mezclas se produjeron cuerpos de ensayo mediante vulcanización tras t_{95} (medido en el reómetro de disco móvil según la norma ASTM D 5289-12/ ISO 6502) bajo presión a 160°C, y con estos cuerpos de ensayo se determinaron las propiedades de material típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados a continuación:

- dureza Shore-A a temperatura ambiente (RT) según la norma DIN ISO 7619-1
- elasticidad de rebote a RT y 70°C según la norma DIN 53 512
- alargamiento de rotura y valores de tensión en el caso de un 50 %, así como un 300 % de alargamiento (módulo 50 y módulo 300) a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- módulo de almacenamiento dinámico E' a -15°C y un alargamiento de un 0,15 % a partir de medición dinámica-mecánica en ajuste a la norma DIN 53 513, recorrido de alargamiento (en inglés "strain sweep") con una compresión previa de un 20 %, una frecuencia de 10 Hz y un intervalo de alargamiento entre un 0,15 % y un 8 %

Ensayos en neumáticos

Los valores determinados se convirtieron en rendimiento (potencia), normalizándose la mezcla comparativa V1 a un 100 % de rendimiento en cada propiedad analizada. Todos los demás rendimientos de mezcla se refieren a esta mezcla comparativa V1. En este caso, valores < 100 % significan una reducción de las propiedades, mientras que valores > 100 % representan una mejora.

- Resistencia a la rodadura: según la norma ISO 28580
- Frenado en húmedo: frenado ABS a partir de 80 km/h, asfalto húmedo, baja μ (low μ)
- Frenado en seco: frenado ABS a partir de 100 km/h, asfalto seco, μ elevada (high μ)
- Tracción – nieve: aceleración sobre nieve y determinación de la fuerza de tracción
- Abrasión: pérdida de peso de los respectivos neumáticos después de 8800 km de circulación por carretera a una temperatura media de + 15°C

Sustancias empleadas

a) Caucho natural TSR

b) SBR: Sprintan™ SLR 3402, firma Styron

ES 2 718 033 T3

c) Ácido silícico Zeosil® 1165 MP, firma Rhodia

d) Plastificante LLBR-307, firma Kuraray

e) Resina de hidrocarburo: Sylvares® SA 85, Fa. Arizona Chemical, 100 % en peso de resina de hidrocarburo aromática, $M_w = 1200$ g/mol, $M_z = 1900$ g/mol; EP = 85°C; Q = 0,039 [°C·mol/g]

5 f) Resina de hidrocarburo: Piccotac™ 1095-N, firma Eastman Chemical Company, resina alifática de hidrocarburo C₅, 0 % en peso de monómeros aromáticos $M_w = 1700$ g/mol, $M_z = 3500$ g/mol; EP = 94°C; Q = 0,0269 [°C·mol/g]

g) Resina de hidrocarburo: Piccotac™ 6095-E, firma Eastman Chemical Company, 60 % en peso de monómeros C₅ alifáticos, 40 % en peso de monómeros aromáticos; $M_w = 1700$ g/mol, $M_z = 4000$ g/mol; EP = 98°C; Q = 0,0245 [°C·mol/g]

10 h) Otros aditivos: agentes antienviejamiento 6PPD, óxido de cinc, ácido esteárico, agentes de copulación de silano

i) Azufre y acelerador CBS

j) Plastificante: Vivatex C500, firma Thai Base Public Company Ltd.

k) ESBR: Intol 1739, firma Eni

15 Como se puede identificar en la Tabla 1, las mezclas de caucho E1 y E2 según la invención conducen a una mejora del comportamiento en la tracción sobre nieve, así como una resistencia a la abrasión acrecentada (mejorada) en bandas de rodadura de neumáticos para vehículos en comparación con la mezcla comparativa V1, que contiene una resina de hidrocarburo diferente a la de la reivindicación 1.

20 Como se puede identificar en las Tablas 2 y 3, las mezclas de caucho E3 a E7 según la invención presentan un módulo de almacenamiento dinámico E' reducido a -15°C en comparación con sus respectivas mezclas comparativas (respectivamente con el mismo sistema polimérico) V2, V3, o bien V4. Cuanto menor es E' a -15°C de una mezcla de caucho, tanto mejor es el comportamiento a esperar en la tracción sobre nieve, en especial en bandas de rodadura de neumáticos para vehículos. Por consiguiente, las mezclas de caucho según la invención muestran indicadores mejorados para el comportamiento en la banda de rodadura de neumáticos para vehículos bajo condiciones invernales, con otras propiedades físicas comparables.

25

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	E1	E2
NR ^{a)}	phr	10	10	10
SSBR ^{b)}	phr	90	90	90
Ácido silícico ^{c)}	phr	125	125	125
Hollín N 399	phr	4,7	4,7	4,7
Plastificante ^{j)}	phr	27	27	27
Resina de hidrocarburo ^{e)}	phr	30	-	-
Resina de hidrocarburo ^{f)}	phr	-	30	-
Resina de hidrocarburo ^{g)}	phr	-	-	30
Otros aditivos ^{h)}	phr	26	26	26
S y acelerador ⁱ⁾	phr	5,2	5,2	5,2
Propiedades físicas				
Dureza Shore A a RT	Shore A	58	59	58
Rebote a RT	%	28	28	28
Rebote a 70°C	%	46	46	45
Alargamiento de rotura	%	522	552	536

ES 2 718 033 T3

Componentes	Unidad	V1	E1	E2
Módulo 50	MPa	1,1	1,1	1,1
Módulo 300	MPa	7,8	7,4	7,0
Resultados en neumáticos				
Resistencia a la rodadura	%	100	100	100
Frenado en húmedo	%	100	100	100
Frenado en seco	%	100	100	100
Tracción – nieve	%	100	102	103
Resistencia a la abrasión	%	100	106	106

Tabla 2

Componentes	Unidad	V2	E3	E4
NR ^{a)}	phr	25	25	25
SSBR ^{b)}	phr	75	75	75
Ácido silícico ^{c)}	phr	125	125	125
Hollín N 399	phr	4,7	4,7	4,7
Plastificante ^{d)}	phr	27	27	27
Resina de hidrocarburo ^{e)}	phr	30	-	-
Resina de hidrocarburo ^{f)}	phr	-	30	-
Resina de hidrocarburo ^{g)}	phr	-	-	30
Otros aditivos ^{h)}	phr	26	26	26
S y acelerador ⁱ⁾	phr	5,2	5,2	5,2
Propiedades físicas				
Dureza Shore A a RT	Shore A	62	61	60
Rebote a RT	%	28	27	29
Rebote a 70°C	%	50	49	51
Alargamiento de rotura	%	458	496	474
Módulo 50	MPa	1,2	1,1	1,1
Módulo 300	MPa	10,5	9,3	9,4
E' a -15°C	MPa	59,7	52,1	51,8

Tabla 3

Componentes	Unidad	V3	E5	V4	E6	E7
NR ^{a)}	phr	10	10	50	50	50
SSBR ^{b)}	phr	50	50	50	50	50
ESBR ^{k)}	phr	55	55	-	-	-
Ácido silícico ^{c)}	phr	125	125	125	125	125
Hollín N 399	phr	4,7	4,7	4,7	4,7	4,7
Plastificante ^{d)}	phr	12	12	27	27	27
Resina de hidrocarburo ^{e)}	phr	30	-	30	-	-
Resina de hidrocarburo ^{f)}	phr	-	-	-	-	30
Resina de hidrocarburo ^{g)}	phr	-	30	-	30	-
Otros aditivos ^{h)}	phr	26	26	26	26	26
S y acelerador ⁱ⁾	phr	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2

ES 2 718 033 T3

Propiedades físicas						
Dureza Shore A a RT	Shore A	64	63	61	63	61
Rebote a RT	%	24	22	24	25	24
Rebote a 70°C	%	47	46	47	46	45
Alargamiento de rotura	%	484	479	506	486	553
Módulo 50	MPa	1,3	1,2	1,1	1,1	1,0
Módulo 300	MPa	10,0	9,8	8,9	9,1	8,1
E' a -15°C	MPa	75,5	55,8	66,4	48,7	58,6

REIVINDICACIONES

- 1.- Mezcla de caucho reticulado con azufre que contiene al menos los siguientes componentes:
- 25 a 300 phr de al menos una resina de hidrocarburo, que está constituida en un 50 a un 100 % en peso por monómeros C₅ alifáticos y en un 0 a un 50 % en peso por otros monómeros, presentando la resina de hidrocarburo según la fórmula I) un Q de 0,015 [°C·mol/g] a 0,050 [°C·mol/g]:
- 5
- I) $Q = \text{punto de reblandecimiento [°C]} / \text{valor medio de centrifugado } M_z \text{ [g/mol]}$, y presentando la resina de hidrocarburo un Mz de 2500 a 10000 g/mol, efectuándose la determinación del valor medio de centrifugado Mz por medio de cromatografía de permeación en gel según la norma DIN 55672-1, y
- 50 a 100 phr de al menos un caucho diénico polimerizado en disolución.
- 10
- 2.- Mezcla de caucho reticulado con azufre según la reivindicación 1, caracterizada por que contiene 75 a 95 phr de al menos un caucho diénico polimerizado en disolución.
- 3.- Mezcla de caucho reticulado con azufre según la reivindicación 2, caracterizada por que, en el caso del caucho diénico polimerizado en disolución, se trata de al menos un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución.
- 15
- 4.- Mezcla de caucho reticulado con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el monómero o los monómeros adicionales de la resina de hidrocarburo es o son seleccionados a partir del grupo de compuestos insaturados que se pueden polimerizar catiónicamente, que contienen compuestos aromáticos y/o terpenos insaturados y/o alquenos y/o cicloalquenos.
- 20
- 5.- Mezcla de caucho reticulado con azufre según la reivindicación 4, caracterizada por que el monómero o los monómeros adicionales es o son seleccionados a partir del grupo constituido por alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona y/o fenol y/o dicitopentadieno y/u olefinas.
- 6.- Mezcla de caucho reticulado con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 25 a 100 phr de resina de hidrocarburo.
- 25
- 7.- Mezcla de caucho reticulado con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina de hidrocarburo presenta un peso molecular M_w (media ponderal) de 500 a 4000 g/mol y un valor medio de centrifugado M_z de 2500 a 10000 g/mol.
- 8.- Mezcla de caucho reticulado con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la resina de hidrocarburo presenta un punto de reblandecimiento según la norma ASTM E 28 (anillo y bola) de 60 a 99°C.
- 30
- 9.- Mezcla de caucho reticulado con azufre según la reivindicación 5, caracterizada por que la resina de hidrocarburo está constituida por dicitopentadieno en un 0 a un 14 % en peso.
- 10.- Neumático para vehículo, caracterizado por que presenta al menos una mezcla de caucho reticulado con azufre según una de las reivindicaciones 1 a 9 en al menos un componente.
- 35
- 11.- Neumático para vehículo según la reivindicación 10, caracterizado por que presenta la mezcla de caucho al menos en la banda de rodadura.