

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 745 311**

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 15187357 (7)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **26.06.2019** EP 3150403

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
28.02.2020

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 2 745 311 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla de cauchos y neumático de vehículo

La invención se refiere a una mezcla de cauchos reticulable con azufre, en particular para bandas de rodadura de neumáticos de vehículo y a un neumático de vehículo.

5 La composición del caucho de la banda de rodadura determina en gran medida las propiedades de marcha de un neumático de vehículo, en particular de un neumático de aire de vehículo. Asimismo, las mezclas de cauchos que encuentran aplicación en correas, mangueras y cinturones, ante todo en los puntos fuertemente solicitados mecánicamente, son las responsables esencialmente de la estabilidad y larga vida de estos artículos de caucho vulcanizado. Por lo tanto, a estas mezclas de cauchos para neumáticos de vehículo, cinturones, correas y mangueras se les imponen muy altos requisitos.

10 Mediante el reemplazo parcial o completo de la carga negro de carbono por ácido silícico en mezclas de cauchos, en los últimos años se elevaron en conjunto a un nivel mayor, p. ej., las propiedades de marcha de un neumático. Los conflictos diana conocidos de las propiedades de los neumáticos que se comportan antagónicamente, siguen existiendo, no obstante, también en el caso de mezclas para bandas de rodadura con contenido en ácido silícico. Así, una mejora del agarre sobre mojado y del frenado sobre seco continúa conllevando, por norma general, un empeoramiento de la resistencia a la rodadura, de las propiedades del invierno y del comportamiento a la abrasión. Estas propiedades son también en el caso de artículos de caucho vulcanizado técnicos, tales como cinturones, correas y mangueras, un criterio de calidad importante.

15 En particular, en el caso de neumáticos de vehículo se realizaron múltiples ensayos para influir positivamente en las propiedades del neumático mediante la variación de los componentes poliméricos, de las cargas y de los demás aditivos, ante todo en la mezcla para la banda de rodadura. Aquí están en el foco, ante todo, las propiedades resistencia a la rodadura y la abrasión. En este caso, se ha de tener en cuenta que una mejora en una de las propiedades del neumático conlleva a menudo un empeoramiento de otra propiedad. En un sistema de mezcla dado existen, por ejemplo, diferentes posibilidades conocidas para optimizar la resistencia a la rodadura. Aquí se pueden mencionar la reducción de la temperatura de transición vítrea de la mezcla de cauchos, la reducción del grado de carga y el cambio del sistema polimérico. Todas las medidas mencionadas conducen en este caso forzosamente a un empeoramiento de al menos una de las otras propiedades del neumático, tal como el comportamiento a la abrasión y/o el agarre sobre mojado y/o las propiedades de desgarro y/o el comportamiento de manipulación de la mezcla dada.

20 Para la optimización del comportamiento de la resistencia a la rodadura o una optimización de diversas otras propiedades relevantes para el empleo en neumáticos de mezclas de cauchos sin un empeoramiento del comportamiento de la resistencia a la rodadura, es conocido funcionalizar el caucho de dieno empleado de manera que tenga lugar una unión a la o las cargas.

25 Así, por ejemplo, en el documento EP 2357211 A1 se da a conocer una mezcla de cauchos que contiene al menos una resina hidrocarbonada alifática y/o aromática, al menos una carga y al menos un caucho de dieno funcionalizado, cuya funcionalización está presente a lo largo de la cadena polimérica y/o en el extremo y posibilita una unión a cargas. Como funcionalizaciones se dan a conocer grupos hidroxí en la Tabla 1 para una unión de los polímeros a ácido silícico. Como se desprende de los Ejemplos, para la mejora deseada del comportamiento a la abrasión y de las propiedades de agarre sobre mojado son necesarias 20 phr de una resina hidrocarbonada como plastificante, empeorándose el comportamiento de la resistencia a la rodadura.

30 También en el documento EP 0806452 A1 se describe una mezcla de cauchos que contiene un caucho de dieno funcionalizado que, para la unión a ácido silícico, porta como grupos funcionales, entre otros, grupos hidroxí.

35 En el documento EP 1457501 A1 se da a conocer un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado que por cada cadena de copolímero de estireno-butadieno porta como grupos funcionales un grupo amino primario y un grupo alcoxisililo. Además, en el documento EP 1457501 A1 se dan a conocer mezclas de cauchos con este copolímero de estireno-butadieno, así como neumáticos, cuyas bandas de rodadura se componen de esta mezcla de cauchos. Los neumáticos deben distinguirse por un buen equilibrio entre resistencia a la abrasión, durabilidad, pérdida de histéresis y comportamiento de agarre sobre mojado.

40 También, del documento EP 1837370 A1 se desprende una mezcla de cauchos, en el que se da a conocer un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado, que por cada cadena de copolímero de estireno-butadieno porta como grupos funcionales un grupo amino primario y un grupo alcoxisililo, está contenido. En este caso, la mezcla de cauchos muestra, en combinación con un determinado tipo de negro de carbono, propiedades del neumático mejoradas, tales como frenado sobre mojado, abrasión y comportamiento en la resistencia a la rodadura.

45 También en el documento EP 2098384 B1 se da a conocer una mezcla de cauchos que contiene un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución que como grupos funcionales porta un grupo amino y un grupo

alcoxisililo (grupo amino-siloxano). Con ello se consigue una mejora en el frenado sobre seco, la manipulación, el frenado sobre mojado y el comportamiento de abrasión, no dándose a conocer la influencia sobre la resistencia a la rodadura en el conflicto diana.

5 En el documento US 20070185267 A1 se da a conocer una mezcla de cauchos que puede contener un copolímero basado en dieno conjugado, que puede estar funcionalizado con un grupo alcoxisililo y dos grupos amino.

10 En el documento DE 102013105193 A1 se describe una mezcla de cauchos que se distingue por una mejora adicional en el comportamiento en la resistencia a la rodadura, manteniéndose las otras propiedades físicas al mismo nivel o bien optimizándose adicionalmente asimismo, en particular, el comportamiento a la abrasión y/o las propiedades de agarre sobre mojado. Para ello, la mezcla de cauchos contiene un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado que por cada cadena polimérica está funcionalizado en al menos un extremo de la cadena con un grupo alcoxisililo con contenido en grupos amino y al menos uno o más grupos amino adicionales y/o al menos uno o más grupos alcoxisililo adicionales y/o al menos uno o más grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino.

15 Partiendo del estado de la técnica mencionado, la presente invención tiene entonces por misión proporcionar una mezcla de cauchos, en particular para neumáticos de vehículo, cinturones, correas y mangueras, cuyo vulcanizado presente, frente al estado de la técnica, una mejora adicional de los indicadores de la resistencia a la rodadura.

Este problema se resuelve mediante una mezcla de cauchos reticulable con azufre, que contiene:

- 20 - 20 a 100 phr de al menos un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A, en donde el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado está funcionalizado por cada cadena polimérica en al menos un extremo de la cadena con un grupo alcoxisililo con contenido en grupos amino y al menos otro u otros grupos alcoxisililo y/o al menos uno u otros grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino, y
- 25 - 7 a 15 phf de al menos un mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado, presentando los mercaptosilanos bloqueados un grupo S-SG y, con ello, un grupo protector SG en el átomo de azufre, siendo los grupos protectores grupos acilo, y
- 20 a 300 phr de ácido silícico y/o negro de carbono.

30 Sorprendentemente, se encontró que la combinación de al menos un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) con las características arriba mencionadas con al menos un mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado y 20 a 300 phr de ácido silícico y/o negro de carbono en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención determina una mejora adicional de los indicadores de la resistencia a la rodadura.

Otro objeto de la presente invención es un neumático de vehículo que presenta, al menos en una parte componente, en particular al menos en la banda de rodadura, al menos un vulcanizado de al menos una mezcla de cauchos reticulable con azufre con las características arriba mencionadas. En el caso de las bandas de rodadura con una construcción de cubierta/base se trata preferiblemente de al menos la cubierta.

35 Neumáticos de vehículo que contienen la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención al menos en la banda de rodadura, presentan una resistencia a la rodadura menor y, con ello, mejorada.

Por neumáticos de vehículo se entienden en el marco de la presente invención todos los neumáticos de vehículo conocidos por el experto en la materia tales como, en particular, neumáticos de aire de vehículos y neumáticos de caucho macizo, incluidos neumáticos para vehículos industriales y de obras, neumáticos de camiones, turismos, así como de bicicletas.

40 La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención es adecuada, además, también para otras partes componentes de neumáticos de vehículo, tales como, p. ej., en particular la pared lateral, el perfil del borde, así como partes componentes internas del neumático.

45 La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención es adecuada, también, para otros artículos de caucho vulcanizado técnicos, tales como fuelles, cintas transportadoras, muelles neumáticos, cinturones, correas o mangueras, así como suelas de calzado, en donde, en virtud del perfil exigido es particularmente adecuada para cintas transportadoras.

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

El dato phr (partes por cien partes de caucho en peso) utilizado en este documento es en este caso el dato cuantitativo habitual en la industria del caucho para recetas de mezclas. La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere en este documento a 100 partes en peso de la masa completa de todos los cauchos

de alto peso molecular (media ponderal Mw del peso molecular conforme a GPC de 250000 a 5000000 g/mol) y, con ello, sólidos, presentes en la mezcla.

El dato phf (partes por cada cien partes de carga en peso) utilizado en este documento es en este caso el dato cuantitativo habitual en la industria del caucho para agentes de acoplamiento para cargas.

5 En el marco de la presente invención, phf se refiere al ácido silícico presente, es decir, que otras cargas eventualmente presentes, tales como negro de carbono, no se incluyen en el cálculo de la cantidad de silano.

Por la expresión "copolímero de estireno-butadieno funcionalizado" se entiende en el marco de la presente invención que el grado de funcionalización de la cantidad completa de copolímero de estireno-butadieno asciende a 30 a 100 % en moles, es decir, que 30 a 100 % en moles, preferiblemente 70 a 100 % en moles de las cadenas poliméricas está funcionalizado.

10 De manera esencial para la invención, el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado está funcionalizado por cada cadena polimérica en al menos un extremo de la cadena con un grupo alcoxisililo con contenido en grupos amino y al menos uno o más grupos alicoxisililo y/o al menos uno o más grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino. Al grupo alcoxisililo con contenido en grupos amino forzosamente presente está enlazado, por lo tanto, al menos otro grupo funcional al extremo de la cadena del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado que puede interactuar, en particular, con ácido silícico.

15 En este caso, son imaginables todas las posibles combinaciones de los grupos funcionales mencionados. De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, adicionalmente al grupo alcoxisililo con contenido en grupos amino forzosamente presente está enlazado otro grupo elegido del grupo consistente en grupos alcoxisililo y grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino en el extremo de la cadena en cada caso de una cadena polimérica del caucho de estireno-butadieno funcionalizado.

20 De acuerdo con otro perfeccionamiento preferido de la invención, al grupo alcoxisililo con contenido en grupos amino forzosamente presente están enlazados dos grupos adicionales, elegidos de grupos alcoxisililo y grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino, al extremo de la cadena en cada caso de una cadena polimérica del caucho de estireno-butadieno funcionalizado.

25 Los grupos funcionales del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado pueden ser, por lo tanto, un grupo o grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino y un grupo o grupos alcoxisililo. Todos los grupos amino del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado pueden estar unidos con o sin espaciadores al extremo de la cadena polimérica. La unión con espaciador significa que entre el átomo de carbono del extremo de la cadena de la cadena polimérica y el átomo de nitrógeno del grupo amino no existe enlace directo alguno, sino que entremedias está dispuesto un grupo de uno o varios átomos. Por ejemplo, un grupo orgánico, que también porta el grupo alcoxisililo, podría funcionar como espaciador entre el extremo de la cadena polimérica y el grupo amino.

30 El o los grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino, así como el o los grupos alcoxisililo pueden portar, además, grupos protectores.

35 Copolímeros de estireno-butadieno funcionalizados de este tipo se obtienen mediante el siguiente procedimiento:

- polimerización aniónica de monómeros de estireno y butadieno para formar una cadena de copolímero de estireno-butadieno mediante un metal alcalino o alcalinotérreo y
- reacción del extremo de la cadena polimérica vivo, activado a través de metal alcalino o alcalinotérreo, con un alcoxisilano, en donde al menos un grupo alcoxisililo del alcoxisilano está protegido con un grupo protector con contenido en grupos amino, y
- 40 - reacción de la cadena polimérica funcionalizada con alcoxisililo con otro alcoxisilano para formar una cadena polimérica que está funcionalizada con un grupo alcoxisililo con contenido en grupos amino y al menos un grupo alcoxisililo adicional.

45 En el caso de este procedimiento de preparación del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado, el grupo alcoxisililo adicional puede portar, por ejemplo, asimismo un grupo protector con contenido en grupos amino, de modo que el polímero está funcionalizado en este caso con dos grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino. Los grupos amino pueden portar asimismo grupos protectores.

El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A puede ser polimerizado en solución o polimerizado en emulsión. Preferiblemente, se trata de un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución (SSBR).

50 El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado se denomina en el marco de la presente invención también "caucho de estireno-butadieno funcionalizado A". En el caso del copolímero o bien caucho mencionado se trata de caucho de dieno.

El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta preferiblemente una media ponderal M_w del peso molecular conforme a GPC de 300000 a 500000 g/mol, de manera particularmente preferida de 300000 a 400000 g/mol y, con ello, puede denominarse también un caucho sólido al menos a la temperatura ambiente.

5 El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado presenta, en estado no vulcanizado, preferiblemente un contenido en estireno de 5 a 45 % en peso, de manera particularmente preferida, un contenido en estireno de 5 a 30 % en peso y una porción de vinilo, referida a la porción de butadieno de 5 a 80 % en peso, de manera particularmente preferida una porción de vinilo de 10 a 70 % en peso. La temperatura de transición vítrea T_g del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado asciende, en estado no vulcanizado, preferiblemente a -10 °C hasta -80 °C, de manera particularmente preferida a -15 hasta -70 °C. De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta preferiblemente un contenido en estireno de 5 a 15 % en peso y una porción de vinilo de 30 a 50 % en peso, así como una T_g de -50 °C a -70 °C. Con una microestructura del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado preferida y, especialmente, particularmente preferida de este tipo se pueden alcanzar las ventajas en las mezclas de cauchos de acuerdo con la invención frente al estado de la técnica en relación con el conflicto diana a base de comportamiento en la resistencia a la rodadura y agarre sobre mojado, así como los predictores de manipulación.

La determinación del contenido en estireno y de la porción de vinilo de los polímeros comentados en el marco de la presente invención tiene lugar mediante ^{13}C -RMN (disolvente deuterocloroformo CDCl_3 ; NMR: *en inglés "nuclear magnetic resonance"*) y comparación con datos de la espectrometría infrarroja (IR; espectrómetro de FT-IR de la razón social Nicolet, ventana de KBr 25 mm de diámetro x 5 mm, muestra de 80 mg en 5 mL de 1,2-diclorobenceno).
20 La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) tiene lugar con ayuda de la calorimetría diferencial de barrido (en inglés Dynamic Scanning Calorimetry, DSC de acuerdo con la Norma DIN 53765: 1994-03 o bien la Norma ISO 11357-2: 1999-03, DSC calibrada con dispositivo de temperatura baja, calibrado según el tipo de aparato y datos del fabricante, muestra en el crisol de aluminio con tapa de aluminio, enfriamiento hasta temperaturas menores que -120 °C con 10 °C/min.

25 El copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) está contenido en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención en cantidades de 20 a 100 phr.

Por consiguiente, en las formas de realización en las que la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contenga menos de 100 phr del copolímero de estireno-butadieno A, está contenido al menos otro caucho de dieno con una media ponderal del peso molecular M_w conforme a GPC de 250000 a 5000000 g/mol.

30 De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de cauchos reticulable con azufre contiene al menos otro caucho de dieno.

Como cauchos de dieno se denominan cauchos que se forman por polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y, por consiguiente, presentan en la cadena principal o en los grupos laterales dobles enlaces $\text{C}=\text{C}$.

35 En el caso del caucho de dieno adicional puede tratarse de un poliisopreno natural y/o un poliisopreno sintético y/o un poliisopreno epoxidado y/o caucho de butadieno (BR, polibutadieno) y/o caucho de estireno-butadieno no funcionalizado y/o caucho de estireno-isopreno y/o caucho de halobutilo y/o polinorborno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor, y/o caucho de silicona, y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o caucho de terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado y/o caucho de butadieno-isopreno.

40 En particular caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno pasan a emplearse en la producción de artículos de caucho vulcanizado técnicos tales como cinturones, correas y mangueras, y/o suelas de calzado.

45 Preferiblemente, el caucho de dieno adicional se elige del grupo consistente en poliisopreno natural, poliisopreno sintético y caucho de butadieno. De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, el caucho de dieno adicional se elige del grupo consistente en poliisopreno natural y poliisopreno sintético. De manera particularmente preferida, el caucho de dieno adicional es poliisopreno natural. De manera particularmente preferida, la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contiene 3 a 30 phr de poliisopreno natural.

50 Con ello resulta una capacidad de procesado optimizada de la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención, en particular una relación de mezcla optimizada, una resistencia verde mejorada y un comportamiento de extrusión mejorado.

55 En el caso del poliisopreno natural y/o sintético de todas las formas de realización puede tratarse tanto de cis-1,4-poliisopreno como de 3,4-poliisopreno. No obstante, se prefiere el uso de cis-1,4-poliisopreno con una porción cis-1,4 > 90 % en peso. Por una parte, un poliisopreno de este tipo puede obtenerse mediante polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores de Ziegler-Natta o utilizando litio-alquileo finamente distribuido. Por

otra parte, en el caso de caucho natural (NR) se trata de un cis-1,4-poliisopreno de este tipo, la porción de cis-1,4 en el caucho natural es mayor que 99 % en peso.

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

5 En el caso en que en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención esté contenido un caucho de butadieno (= BR, polibutadieno), puede tratarse de todos los tipos conocidos por el experto en la materia. A ellos pertenecen, entre otros, los denominados tipos de alto-cis y de bajo-cis, designándose polibutadieno con una porción cis mayor que o igual a 90 % en peso como tipo de alto-cis y designándose polibutadieno con una porción cis menor que 90 %
10 en peso como tipo de bajo-cis. Un polibutadieno de bajo-cis es, p. ej., Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con una porción cis de 20 a 50 % en peso. Con un BR de alto-cis se alcanzan propiedades de abrasión particularmente buenas, así como una baja histéresis de la mezcla de cauchos.

15 El o los polibutadienos empleados puede/pueden estar funcionalizados con modificaciones y funcionalizaciones modificadas en los grupos extremos y/o a lo largo de las cadenas poliméricas. En el caso de la modificación se puede tratar de aquellas con grupos hidroxilo y/o 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 sulfuro de silano. Sin embargo, también entran en consideración otras modificaciones, como también funcionalizaciones conocidas por la persona experta. Componente de funcionalizaciones de este tipo pueden ser átomos de metales.

20 En una forma de realización preferida de la invención, el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención está contenido en cantidades de 40 a 100 phr, preferiblemente de 50 a 100 phr, de manera particularmente preferida 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 cauchos de acuerdo con la invención en cantidades de 40 a 97 phr, preferiblemente de 50 a 97 phr, de manera particularmente preferida de 70 a 90 phr, y el al menos otro caucho de dieno está contenido en cantidades de 3 a 60 phr, preferiblemente de 3 a 50 phr, de manera particularmente preferida de 10 a 30 phr, siendo imaginable también una
25 mezcla de varios cauchos de dieno adicionales. Preferiblemente, el caucho de dieno adicional es también en esta forma de realización al menos un poliisopreno natural con las ventajas arriba mencionadas.

De nuevo, en una forma de realización muy particularmente preferida de la invención, la cantidad del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) contenido en la mezcla de cauchos asciende a 70 a 90 phr y la cantidad de poliisopreno natural contenido asciende a 10 a 30 phr.

30 La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contiene 20 a 300 phr de ácido silícico y/o negro de carbono. Preferiblemente, la mezcla de cauchos contiene al menos un ácido silícico.

La expresión "ácido silícico" y el término "sílice" se utilizan de manera sinónima en el marco de la presente invención, como es también habitual en los medios competentes.

35 La mezcla de cauchos puede contener 0 a 270 phr, preferiblemente 0 a 200 phr, de manera particularmente preferida 0 a 150 phr de ácido silícico.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de cauchos contiene, sin embargo, al menos 0,1 phr, de manera particularmente preferida, sin embargo, al menos 0,5 phr de ácido silícico. De manera particularmente preferida, la mezcla de cauchos contiene en esta forma de realización 20 a 150 phr, de manera muy particularmente preferida 60 a 150 phr de ácido silícico, de nuevo de manera particularmente preferida 70 a 90 phr
40 de ácido silícico. Con ello, resultan propiedades de resistencia a la rodadura particularmente buenas con propiedades de la abrasión al mismo tiempo buenas. En esta forma de realización preferida están contenidas preferiblemente 2 a 20 phr, de manera particularmente preferida 10 a 17 phr de negro de carbono en la mezcla de cauchos.

45 En el caso de los ácidos silícicos se puede tratar de los ácidos silícicos conocidos por el experto en la materia que son adecuados como carga para mezclas de cauchos de neumáticos. No obstante, es particularmente preferido utilizar un ácido silícico precipitado y finalmente dividido que presente una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (conforme a las Normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 400 m²/g, preferiblemente de 60 a 350 m²/g, de manera particularmente preferida de 120 a 320 m²/g, y una superficie según CTAB (conforme a la Norma ASTM D 3765) de 30 a 380 m²/g, preferiblemente de 50 a 330 m²/g, de manera particularmente preferida de 110 a 300 m²/g.

50 Ácidos silícicos de este tipo conducen, p. ej., en mezclas de cauchos para bandas de rodadura de neumáticos, a propiedades físicas particularmente buenas de los vulcanizados. Además, en este caso pueden resultar ventajas en el tratamiento de la mezcla mediante una reducción del tiempo de mezcladura, manteniéndose las propiedades del producto que conducen a una productividad mejorada. Como ácidos silícicos pueden pasar a emplearse, por consiguiente, p. ej., tanto aquellos del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la razón social Evonik, como

también ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (p. ej., Zeosil® 1165 MP de la razón social Solvay).

En el marco de la presente invención son imaginables todos los tipos de negro de carbono conocidos por el experto en la materia. Sin embargo, preferiblemente se emplea un negro de carbono que presenta un índice de adsorción de yodo conforme a la Norma ASTM D 1510 de 20 a 180 g/kg, de manera particularmente preferida de 30 a 140 kg/g y un índice DBP conforme a la Norma ASTM D 2414 de 30 a 200 ml/100 g, preferiblemente de 90 a 180 ml/100 g, de manera particularmente preferida de 90 a 150 ml/100 g. Un negro de carbono particularmente adecuado en el marco de la presente invención es, por ejemplo, un negro de carbono del tipo ASTM N339 con un índice de adsorción de yodo de 90 g/kg y un índice DBP de 120 ml/100 g. Con ello, para la aplicación en neumáticos de vehículo, en particular en la banda de rodadura, se alcanzan propiedades particularmente buenas en relación con el problema técnico.

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención puede contener, preferiblemente en la medida de lo posible, pequeñas cantidades, es decir, preferiblemente de 0 a 2 phr de cargas adicionales. A las cargas adicionales (no de refuerzo) pertenecen, en el marco de la presente invención, aluminosilicatos, caolín, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho, así como fibras (tales como, por ejemplo, fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa).

Otras cargas eventualmente de refuerzo son, p. ej., nanotubitos de carbono (carbon nanotubes (CNT). incluidos CNT discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales, tales como grupos hidroxí, carboxi y carbonilo), grafito y grafeno y las denominadas "cargas de fase dual de carbono-sílice".

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

De acuerdo con la invención, la mezcla de cauchos contiene 7 a 15 phf, preferiblemente 9 a 15 phf de al menos un mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado.

Por mercaptosilanos no bloqueados se han de entender silanos que presentan un grupo -S-H, es decir, un átomo de hidrógeno en el átomo de azufre. Por mercaptosilanos bloqueados se han de entender silanos que presentan un grupo S-SG, en donde SG es la abreviatura de un grupo protector en el átomo de azufre, en donde los grupos protectores son grupos acilo.

La expresión "mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado" significa que en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención puede estar contenido un silano tanto bloqueado como un silano no bloqueado como una mezcla a base de silano bloqueado y no bloqueado. Resulta claro para el experto en la materia que este dato se refiere al estado de inicio de los componentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre y durante el proceso de mezclado y/o la vulcanización pueden separarse los grupos protectores y reaccionar químicamente los átomos de azufre respectivos.

Preferiblemente, el mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado presenta la siguiente fórmula sumatoria general I):

I) $(R^4)_3\text{-Si-Z-S-R}^5$

en donde los radicales R^4 dentro de una molécula pueden ser iguales o diferentes entre sí y son grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono y/o grupos alquilpoliéter de la forma $-\text{O}-((\text{CH}_2)_n\text{-O})_m\text{R}^6$, con $m = 2$ a 9 y $n = 2$ a 9, en donde los radicales R^6 dentro de una molécula pueden ser iguales o diferentes y son grupos alquilo con 10 a 25 átomos de carbono, y

en donde R^5 es un grupo acilo con 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno (H), y

en donde Z es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

S es la abreviatura para azufre y Si para silicio y O para oxígeno.

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, se trata de al menos un mercaptosilano bloqueado. De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de esta forma de realización de la invención, la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención no contiene mercaptosilano no bloqueado alguno, es decir, 0 phf, es decir, en esta forma de realización está exenta de mercaptosilano no bloqueado.

Los mercaptosilanos bloqueados portan en el átomo de azufre un grupo protector, en el presente caso en la fórmula I) el grupo R^5 , por lo que también se denominan "mercaptosilanos protegidos".

De acuerdo con una forma de realización preferida del mercaptosilano bloqueado, todos los grupos R^4 son grupos alcoxi. De manera particularmente preferida, al menos uno de los tres grupos R^4 es un grupo etoxi. De manera muy particularmente preferida, en el caso de los tres grupos R^4 se trata en cada caso de un grupo etoxi (abreviado con OEt).

De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, en el caso del mercaptosilano bloqueado se trata de 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano, con lo que en la fórmula I) arriba mencionada todos los radicales R^4 son etoxi (OEt) y Z es un grupo propilo y R^5 es un grupo octanoilo.

5 Sorprendentemente, a partir de la combinación del copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) arriba descrito con un mercaptosilano bloqueado, en particular 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano, resulta una cooperación sinérgica en relación con una mejora adicional de los indicadores de la resistencia a la rodadura.

De acuerdo con otra forma de realización preferida de la invención, se trata de al menos un mercaptosilano no bloqueado. De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de esta forma de realización de la invención, la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención no contiene mercaptosilano bloqueado alguno, es decir, 0 phr, es decir, en esta forma de realización, está exenta de mercaptosilano bloqueado.

10 Mercaptosilanos no bloqueados portan en el átomo de azufre un átomo de hidrógeno tal como se describe arriba. De acuerdo con una forma de realización preferida del mercaptosilano no bloqueado, uno de los grupos R^4 es un grupo alcoxi, de manera particularmente preferida un grupo etoxi.

15 En este caso, los otros dos grupos R^4 del mercaptosilano no bloqueado son preferiblemente grupos alquilpoliéter de la forma $-O-(CH_2)_n-O-$ mR^6 arriba descrita.

De acuerdo con una forma de realización preferida del mercaptosilano no bloqueado, los dos grupos alquilpoliéter son iguales y $n = 2$ y $m = 5$ y R^6 es un grupo alquilo alifático no ramificado con 13 átomos de carbono.

Preferiblemente, Z en esta forma de realización es un grupo propilo.

20 Con un silano de este tipo se alcanza, sorprendentemente, en combinación con el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado (A) arriba descrito, una cooperación sinérgica en relación con una mejora adicional de los indicadores de la resistencia a la rodadura y, adicionalmente, una mejora de la resistencia a la tracción y, con ello, de las propiedades de desgarro. Un silano de este tipo se puede obtener, por ejemplo, bajo el nombre comercial Si363[®] de la razón social Evonik.

25 Junto a las formas de realización y los perfeccionamientos arriba mencionados es también imaginable que la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contenga una mezcla a base de mercaptosilano bloqueado, preferiblemente y en particular 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano y mercaptosilano no bloqueado, preferiblemente de acuerdo con la forma de realización arriba descrita.

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención puede contener, además, otros silanos conocidos en el estado de la técnica, tales como TESP (disulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) o TESPT (tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) u octiltrietoxisilanos (p. ej., Si208[®], razón social Evonik).

30 Preferiblemente, no contiene sin embargo, además del mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado, silano adicional alguno, es decir, está preferiblemente exenta de otros silanos, tales como TESP (disulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) o TESPT (tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) u octiltrietoxisilanos (p. ej., Si208[®], razón social Evonik).

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

40 Los silanos y activadores mencionados se añaden en la preparación de la mezcla de cauchos preferiblemente en una etapa de mezclado base.

De acuerdo con una forma de realización preferida, la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contiene al menos un plastificante, en donde la cantidad total de plastificante asciende preferiblemente a 1 hasta 50 phr, de manera particularmente preferida a 10 hasta 50 phr. Con ello resulta, en particular en combinación con los componentes arriba mencionados, una capacidad de procesamiento particularmente buena de la mezcla de cauchos, en particular de los productos extrudidos antes de la reticulación, con indicadores de la resistencia a la rodadura simultáneamente buenos y una buena (y con ello, escasa) acumulación de calor.

45 A los plastificantes utilizados en el marco de la presente invención pertenecen todos los plastificantes conocidos por el experto en la materia, tales como plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, tales como, p. ej., MES (siglas inglesas de solvato de extracción suave) o RAE (siglas inglesas de extracto aromático residual) o TDAE (siglas inglesas de extracto aromático de destilado tratado) o aceites de caucho-a-líquido (RTL) o aceites de biomasa-a-líquido (BTL), preferiblemente con un contenido en compuestos aromáticos policíclicos menor que 3 % en peso conforme al método IP 346, o aceite de colza o cauchos a base de aceite o resinas plastificantes o polímeros líquidos, cuyo peso molecular medio (determinación según GPC = cromatografía de permeación en gel, en base a la Norma BS ISO 11344:2004) se encuentre entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de cauchos de

acuerdo con la invención se emplean polímeros líquidos adicionales como plastificantes, entonces estos no entran como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

En particular y de manera preferida, en el caso de las resinas plastificantes no se trata de resinas fenólicas modificadas.

5 El plastificante se elige preferiblemente del grupo consistente en los plastificantes arriba mencionados.

Los aceites minerales son particularmente preferidos como plastificantes.

En el caso de utilizar aceite mineral, éste se elige preferiblemente del grupo consistente en DAE (siglas inglesas de extractos aromáticos destilados) y/o RAE (extracto aromático residual) y/o TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (disolventes extraídos suaves) y/o aceites nafténicos.

10 De acuerdo con una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de cauchos contiene al menos un plastificante de aceite mineral, preferiblemente al menos TDAE y/o RAE como plastificante. Con ello, resultan capacidades de procesamiento particularmente buenas, en particular una buena capacidad de mezclado de la mezcla de cauchos.

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

Además, la mezcla de cauchos puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales que se añaden en la preparación, preferiblemente en al menos una etapa de mezclado base. A estos aditivos pertenecen

20 a) agentes protectores del envejecimiento, tales como, p. ej., N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),

b) activadores, tales como, p. ej., óxido de zinc y ácidos grasos (p. ej., ácido esteárico) y/u otros activadores, tales como complejos de zinc, tales como, p. ej., etilhexanoato de zinc,

c) ceras,

d) resinas,

25 e) coadyuvantes de la masticación, tales como, p. ej., disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD) y

f) coadyuvantes del proceso, tales como, en particular, ésteres de ácidos grasos y jabones de metales, tales como, p. ej., jabones de zinc y/o jabones de calcio.

La proporción cuantitativa de la cantidad global de aditivos adicionales asciende a 3 hasta 150 phr, preferiblemente a 3 hasta 100 phr y de manera particularmente preferida a 5 hasta 80 phr.

30 En la proporción cuantitativa global de los aditivos adicionales, óxido de zinc (ZnO) puede estar contenido en las cantidades arriba mencionadas.

En este caso, se puede tratar de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por el experto en la materia, tales como, p. ej., granulado o polvo de ZnO. El óxido de zinc utilizado habitualmente presenta por norma general una superficie según BET menor que 10 m²/g. Sin embargo, también se puede utilizar un óxido de zinc con una superficie según BET de 10 a 100 m²/g, tal como, p. ej., los denominados "nano-óxidos de zinc".

40 La vulcanización de la mezcla de cauchos reticulable con azufre de acuerdo con la invención se lleva a cabo en presencia de azufre y/o donantes de azufre con ayuda de aceleradores de la vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de la vulcanización al mismo tiempo como donantes de azufre. En este caso, el acelerador se elige del grupo consiste en aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina.

Se prefiere el uso de un acelerador de sulfenamida que se elige del grupo consistente en N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenmorfolida (MBS) y/o N-terc.-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

45 Como sustancia donante de azufre pueden utilizarse en este caso todas las sustancias donantes de azufre conocidas por el experto en la materia. Si la mezcla de cauchos contiene una sustancia donante de azufre, ésta se elige preferiblemente del grupo que contiene, p. ej., disulfuros de tiuram, tales como, p. ej., disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y/o disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y/o disulfuro de tetraetiltiuram (TETD), y/o tetrasulfuros de tiuram, tales como, p. ej., tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT), y/o ditiofosfatos, tales como, 50 p. ej., dipdis (disulfuro de bis-(diisopropil)tiofosforilo) y/o polisulfuro de bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforilo) (p. ej., Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o dicloriditiofosfato de zinc (p. ej., Rhenocure ZDT/S® Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de zinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o polisulfuros de diarilo y/o polisulfuros de dialquilo.

55 También pueden emplearse en la mezcla de cauchos sistemas formadores de redes adicionales, tales como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas formadores de redes tal como 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 la vulcanización. El agente de vulcanización que reticula con una funcionalidad mayor que cuatro tiene, por ejemplo, la siguiente fórmula D):



5 en donde G es un grupo hidrocarbonado cíclico polivalente y/o un grupo heterocarbonado polivalente y/o un grupo siloxano polivalente que contiene 1 a 100 átomos; en donde cada uno de los Y, independientemente, se eligen de un grupo con actividad de caucho, contiene funcionalidades con contenido en azufre; y en donde a, b y c son números enteros para los que se cumple, independientemente: a igual 0 a 6; b igual 0 a 8; y c igual 3 a 5.

10 El grupo con actividad de caucho se elige preferiblemente de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarbonado y un grupo tiosulfonato de sodio (grupo de sales de Bunte). Con ello se consiguen muy buenas propiedades de abrasión y de desgarrado de la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención.

15 En el marco de la presente invención se reúnen bajo la expresión agente de vulcanización azufre y donantes de azufre, incluidos silanos donantes de azufre, tales como TESPT, y aceleradores de la vulcanización tal como se describen arriba y agentes de vulcanización que reticulan con una funcionalidad mayor que cuatro, tal como se describen en el documento WO 2010/049216 A2, tales como, p. ej., un agente de vulcanización de la fórmula D), así como los sistemas Vulkuren®, Duralink® y Perkalink® arriba mencionados.

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

25 Particularmente preferido es el uso de los aceleradores TBBS y/o CBS y/o difenilguanidina (DPG). Además, en la mezcla de cauchos pueden estar presentes retardantes de la vulcanización.

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

De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, durante la preparación de la mezcla de cauchos reticulable con azufre se añaden en la etapa de mezcla final varios aceleradores.

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

40 La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención arriba descrita es particularmente adecuada para el uso en neumáticos de vehículo, en particular neumáticos de aire de vehículo. En este caso, en principio es imaginable la aplicación en todas las partes componentes del neumático, en particular en una banda de rodadura, en particular en la cubierta de una banda de rodadura con una construcción de cubierta/base. La cubierta es en este caso la parte de la banda de rodadura del neumático de vehículo que entra en contacto con la calzada, mientras que la base es la parte interna de la banda de rodadura que se encuentra radialmente por debajo, que no entra en contacto con la calzada.

45 Para uso en neumáticos de vehículo, la mezcla se lleva, en forma de mezcla final, antes de la vulcanización, preferiblemente a la forma de una banda de rodadura y, durante la preparación de la pieza en bruto del neumático de vehículo se aplica de manera conocida.

50 La preparación de la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención para uso como mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículo tiene lugar como ya se ha descrito. La diferencia estriba en la conformación después del proceso de extrusión o bien del calandrado de la mezcla. Las formas obtenidas de esta manera de la mezcla de cauchos todavía no vulcanizada para una o varias mezclas de cuerpo diferentes sirven entonces para la constitución de una pieza en bruto del neumático.

55 Como mezcla de cuerpo se designan en este caso las mezclas de cauchos para las demás partes componentes externas así como internas de un neumático, tales como esencialmente rasqueta, pared lateral, alma interna (capa interna), perfil del núcleo, cinturón, hombro, perfil del cinturón, carcasa, refuerzo del talón, perfil del talón, perfil del borde y aro.

ES 2 745 311 T3

Para el uso de la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención en correas y cinturones, en particular en cintas transportadoras, la mezcla extrudida todavía no vulcanizada se lleva a la forma correspondiente y en este caso o posteriormente se provee a menudo de soportes de resistencia p. ej., fibras sintéticas o cordones de acero. La mayoría de las veces resulta de esta forma una estructura multicapa compuesta de una y/o varias capas de mezcla de cauchos, una o varias capas de soportes de resistencia iguales y/o diferentes y una o varias capas adicionales de los mismos y/o de otra mezcla de cauchos.

La invención se ha de explicar ahora con mayor detalle con ayuda de Ejemplos comparativos y de realización que están recopilados en las Tablas 1 y 2.

Las mezclas comparativas se designan con V, las mezclas de acuerdo con la invención se designan con E.

La preparación de la mezcla tuvo lugar según el procedimiento habitual en la industria del caucho bajo condiciones habituales en tres etapas en un mezclador de laboratorio, en el que primeramente, en la primera etapa de mezclado (etapa de mezclado base), se mezclan todos los componentes, a excepción del sistema de vulcanización (azufre) y sustancias que influyen en la vulcanización. En la segunda etapa de mezclado se mezcló de nuevo a fondo la mezcla base. Mediante la adición del sistema de vulcanización en la tercera etapa (etapa de mezcla final) se generó la mezcla final, realizándose la mezclado a 90 hasta 120 °C.

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

- dureza Shore-A a temperatura ambiente (TA) conforme a la Norma DIN ISO 7619-1 y dureza Shore-A acondicionada basándose en la Norma DIN ISO 7619-1, diez veces preacondicionada con 5 MPa y, a continuación, examinada según la Norma ISO 868.
- elasticidad de rebote a 70 °C conforme a la Norma ISO 4662 o ASTM D 1054
- resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y valor de tensión a un alargamiento de 300 % (M300) a la temperatura ambiente conforme a la Norma DIN 53504
- factor de pérdida $\tan \delta$ máximo (máx) (tangente delta, $\tan \delta$ máx), así como módulo de almacenamiento dinámico medio E' a partir de la medición dinámica-mecánica a 55 °C conforme a la Norma DIN 53513, barrido de deformación (en inglés "strain sweep") a una precompresión de 20 % con una frecuencia de 10 Hz y un intervalo de alargamiento de 0,1 % a 12%.
- valor de relación entre la constante de la tasa de conversión K30 y K90 (K30/K90) como medida de la velocidad de reticulación (K30 = constante a 30 % de conversión y K90 = constante a 90 % de conversión conforme a la Norma DIN 53529 o bien ASTM D5289 e ISO 6502

Sustancias utilizadas:

- a) SBR: SSBR, Nipol NS 612
- b) SBR: SSBR HPR 840, razón social JSR Corporation: copolímero de estireno-butadieno funcionalizado, polimerizado en solución, que por cada cadena polimérica está funcionalizado en al menos un extremo de la cadena con un grupo alcoxisililo con contenido en grupos amino y un grupo funcional adicional elegido del grupo consistente en grupos alcoxisililo y grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino; contenido en estireno: 10 % en peso, porción de vinilo aprox. 40 %, $T_g = -60$ °C
- c) ácido silícico VN3, razón social Evonik
- d) TDAE
- e) coadyuvante del proceso: ésteres de ácidos grasos y jabones de zinc
- f) silano 75 % S₂-silano, Si75®, razón social Evonik
- g) mercaptosilano no bloqueado Si363®, razón social Evonik
- h) agente de protección del envejecimiento: 6 PPD, cera de protección del ozono
- i) acelerador de la vulcanización: CBS, MBT (2-mercaptobenzotiazol), así como DPG
- j) mercaptosilano bloqueado: NXT, 3-(octanoiltio)-1-propil-trietoxisilano, razón social Momentive

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
Negro de carbono N339	phr	14	14	14	14
Ácido silícico ^{c)}	phr	85	85	85	85

ES 2 745 311 T3

Componentes	Unidad	V1	V2	V3	E1
Aceite ^{d)}	phr	48	48	48	48
ZnO	phr	3	3	3	3
Ácido esteárico	phr	2	2	2	2
Coadyuvante del proceso ^{e)}	phr	5	5	5	5
Silano ^{f)}	phf	7,1	7,1	-	-
Silano ^{g)}	phf	-	-	12	12
Protección del envejecimiento ^{h)}	phr	4	4	4	4
Acelerador ⁱ⁾	phr	3,8	3,8	3,8	3,8
Azufre	phr	2,1	2,1	2,1	2,1
Propiedades Físicas					
Dureza Shore A	Shore A	56	57	50	52
Sh A cond.	Shore A	54	55	48	51
Rebote 70 °C	%	51	55	45	52
Resistencia a la tracción	MPa	15	15	12	14
Alargamiento de rotura	%	630	600	789	676
M300	MPa	6,0	6,6	3,7	4,9
E' (media)	MPa	6,2	6,0	5,7	5,4
tan d max.		0,1797	0,1488	0,201	0,1578
K30/K90	1/min	0,191	0,1133	0,0474	0,0496

Tabla 2

Componentes	Unidad	V4	V5	V6	E2
NR TSR	phr	20	20	20	20
SBR ^{a)}	phr	80	-	80	-
SBR ^{b)}	phr	-	80	-	80
Negro de carbono 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
Coadyuvante del proceso ^{e)}	phr	5	5	5	5
Silano ^{f)}	phf	7,1	7,1	-	-
Silano ^{g)}	phf	-	-	10,2	10,2
Protección del envejecimiento ^{h)}	phr	4	4	4	4
Acelerador ⁱ⁾	phr	3,8	3,8	3,8	3,8
Azufre	phr	2,1	2,1	2,1	2,1
Propiedades Físicas					
Dureza Shore A	Shore A	56	57	56	57
Sh A cond.	Shore A	54	55	54	56
Rebote 70 °C	%	51	55	52	58
Resistencia a la tracción	MPa	15	15	14	15

ES 2 745 311 T3

Componentes	Unidad	V4	V5	V6	E2
Alargamiento de rotura	%	630	600	582	534
M300	MPa	6,0	6,6	6,4	7,5
E' (media)	MPa	6,2	6,0	5,7	5,4

Como se puede reconocer de la Tabla 1, con la mezcla de cauchos E1 de acuerdo con la invención se alcanza una mejora de la velocidad de reticulación (K30/K90), mientras que se mejora asimismo la elasticidad de rebote a 70 °C como indicador de la resistencia a la rodadura y la resistencia a la tracción frente a V1.

5 Como se puede reconocer de la Tabla 2, con la mezcla de cauchos E2 de acuerdo con la invención se alcanza una mejora del indicador de la resistencia a la rodadura elasticidad de rebote a 70 °C con una resistencia a la tracción constante.

10 Un neumático de vehículo que presenta la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención en al menos una parte componente, preferiblemente en al menos en la banda de rodadura y, en este caso, al menos en la cubierta en el caso de una construcción de cubierta/base, presenta, en comparación con el estado de la técnica, una resistencia a la rodadura menor y, con ello, optimizada con propiedades por lo demás buenas.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de cauchos reticulado con azufre, que contiene:
- 20 a 100 phr de al menos un copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A, en donde el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado está funcionalizado por cada cadena polimérica en al menos un extremo de la cadena con un grupo alcoxisililo con contenido en grupos amino y al menos otro u otros grupos alcoxisililo y/o al menos uno u otros grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino, y
 - 7 a 15 phf de al menos un mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado, presentando los mercaptosilanos bloqueados un grupo S-SG y, con ello, un grupo protector SG en el átomo de azufre, siendo los grupos protectores grupos acilo, y
 - 20 a 300 phr de ácido silícico y/o negro de carbono.
2. Mezcla de cauchos 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 cauchos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta un contenido en estireno de 5 a 30 % en peso.
4. Mezcla de cauchos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta una temperatura de transición vítrea de -15 a -70 °C.
5. Mezcla de cauchos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el copolímero de estireno-butadieno funcionalizado A presenta un grupo adicional elegido del grupo consistente en grupos alcoxisililo y grupos alcoxisililo con contenido en grupos amino.
6. Mezcla de cauchos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 3 a 30 phr de poliisopreno natural.
7. Mezcla de cauchos según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado presenta la fórmula sumatoria general I):
- I) $(R^4)_3-Si-Z-S-R^5$
- en donde los radicales R^4 dentro de una molécula pueden ser iguales o diferentes entre sí y son grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono y/o grupos alquilpoliéter de la forma $-O-((CH_2)_n-O)_mR^6$, con $m = 2$ a 9 y $n = 2$ a 9 , en donde los radicales R^6 dentro de una molécula pueden ser iguales o diferentes y son grupos alquilo con 10 a 25 átomos de carbono, y
- en donde R^5 es un grupo acilo con 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno (H), y en donde Z es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.
8. Mezcla de cauchos según la reivindicación 7, caracterizada por que en el caso del mercaptosilano bloqueado se trata de 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano.
9. Mezcla de cauchos según la reivindicación 7, caracterizada por que en el caso del mercaptosilano no bloqueado se trata de una molécula conforme a la Fórmula I), en la que uno de los grupos R^4 es un grupo etoxi, y los otros dos grupos R^4 son iguales y son grupos alquilpoliéter de la forma $-O-((CH_2)_n-O)_mR^6$ arriba descrita, con $n = 2$ y $m = 5$, en donde R^6 es un grupo alquilo alifático no ramificado con 13 átomos de carbono, y Z es un grupo propilo.
10. Neumático de vehículo, que en al menos una parte componente presenta un vulcanizado de al menos una mezcla de cauchos reticulado con azufre según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9.
11. Neumático de vehículo según la reivindicación 10, caracterizado por que en el caso de la parte componente se trata al menos de la banda de rodadura.