(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 767 927**

(51) Int. Cl.:

C08L 7/00	(2006.01)
B60C 1/00	(2006.01)
C08K 3/34	(2006.01)
C08L 9/00	(2006.01)
C08K 3/36	(2006.01)
C08K 5/548	(2006.01)
C08L 15/00	(2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.10.2016** **PCT/EP2016/074831**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **03.08.2017** **WO17129276**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.10.2016** **E 16782059 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.12.2019** **EP 3408323**

(54) Título: **Mezcla de caucho y neumático para vehículo**

(30) Prioridad:

26.01.2016 DE 102016201053

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.06.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

RAJAN, VIPIN;
FRANCKE, MARTIN;
SCHELLENBERG, MARION y
SÁ, CATARINA

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 767 927 T3

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

DESCRIPCIÓN

Mezcla de caucho y neumático para vehículo

La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulable con azufre, en especial para la pared lateral de neumáticos para vehículos, y a un neumático para vehículo cuya pared lateral está constituida al menos en parte por la mezcla de caucho reticulada con azufre.

Es habitual que las paredes laterales de un neumático para vehículo se basen en una mezcla de caucho que contiene hollín. Esta proporción de hollín en las paredes laterales provoca una baja resistencia eléctrica de la pared lateral y asegura la derivación de cargas electrostáticas que se producen en la conducción de la llanta a través de las paredes laterales y partes de la banda de rodadura hacia la calzada.

No obstante, la reducción de la resistencia a la rodadura de neumáticos adquiere cada vez mayor significado. En este caso es conocido dotar al neumático de mezclas pobres en histéresis y, de este modo, pobres en resistencia a la rodadura, en especial en la banda de rodadura. A las medidas que se emplean para la reducción de la resistencia a la rodadura de una mezcla de caucho pertenece el empleo de cargas poco activas, el empleo de una cantidad reducida de carga activa o el empleo de ácido silícico en lugar de hollín como carga.

Por el documento EP 1 419 195 B1 son conocidas, por ejemplo, mezclas de banda de rodadura que contienen ácidos silícicos con baja superficie específica (low surface area) para la mejora de las propiedades del neumático. La superficie según BET de estos ácidos silícicos es menor que 130 m^2/g.

No obstante, las medidas para la reducción de la resistencia a la rodadura citadas anteriormente conducen a un aumento de la resistencia eléctrica de las mezclas, de modo que se deben adoptar alternativas para la derivación de carga en el neumático.

Si la banda de rodadura se produce a partir de una mezcla pobre en resistencia a la rodadura y altamente cargadas con ácido silícico, por ejemplo es conocido incorporar una denominada barra central de carbono constituida por una mezcla altamente cargada con hollín en las bandas de rodadura.

Para reducir adicionalmente la resistencia a la rodadura, ahora se debe proceder también a diseñar las mezclas básicas del neumático, es decir, las paredes lateriales o las mezclas del engomado, con baja resistencia a la rodadura. La rutas para la derivación de la carga eléctrica se deben efectuar entonces a través de vías diferentes a la mezcla de pared lateral o mezclas de engomado.

Para asegurar la derivación de carga en tal caso, a modo de ejemplo por el documento DE 10 2010 037 004 A1 es conocido un neumático para vehículo, cuyas paredes laterales están constituidas por un material de goma eléctrico no conductivo. En este caso, las paredes laterales están envueltas en espiral por un elemento conductivo eléctricamente de tipo hilo, hebra o banda. El elemento conductivo eléctricamente es un filamento metálico, un cordón compuesto de éste, o una banda elaborada a partir de una mezcla de caucho conductiva eléctricamente.

La presente invención toma ahora como base la tarea de poner a disposicion una mezcla de caucho reticulable con azufre, que presenta una histéresis reducida y, de este modo, conduce a una baja resistencia a la rodadura en el caso de empleo como mezcla de pared lateral.

Esta tarea se soluciona mediante una mezcla de caucho reticulable con azufre, que contiene

- 20 a 80 phr de caucho natural y/o poliisopreno sintético,

- 20 a 80 phr de al menos un polibutadieno funcionalizado para el enlace con ácido silícico, que está modificado en grupos terminales con un sulfuro de silano, y

- 20 a 50 phr de al menos un ácido silícico con una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 50 a 130 m^2/g y una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (según la norma DIN ISO 9277 y la norma DIN 66132) de 60 a 140 m^2/g.

La mezcla de caucho según la invención presenta preferentemente una histéresis claramente reducida debido a la combinación especial de componentes en las cantidades indicadas, lo que conduce a una resistencia a la rodadura reducida en el caso de empleo en el neumático.

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, y de este modo a cauchos sólidos.

La mezcla de caucho según la invención contiene 20 a 80 phr de caucho natural y/o poliisopreno sintético. En el caso de poliisopreno 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. Tal poliisopreno se puede obtener mediante polimerización estereoespecífica en disolución con catalizadores de Ziegler-Natta o bajo empleo de alquileno de litio finamente distribuido. En el caso de caucho natural (NR) se trata igualmente de tal cis-1,4-poliisopreno; la proporción cis-1,4 en el caucho natural es mayor que 99 % en peso. Además, también es concebible una mezcla de caucho natural con uno o varios poliisoprenos sintéticos.

La mezcla de caucho contiene además 20 a 80 phr de al menos un polibutadieno funcionalizado para el enlace con ácido silícico. En el caso de un polibutadieno se puede tratar de todos los tipos conocidos por el especialista con un M_w de 250000 a 5000000 g/mol. A éstos corresponden, entre otros, los tipos denominados alto-cis y bajo-cis, denominándose tipo alto-cis polibutadieno con una proporción cis mayor o igual a 90 % en peso, y tipo bajo-cis polibutadieno con una proporción cis menor que un 90 % en peso. Un polibutadieno bajo-cis es, por ejemplo, Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con una proporción cis de 20 a 50 % en peso. El polibutadieno alto-cis se puede producir, por ejemplo, con neodimio como catalizador, y provoca una baja histéresis de la mezcla de caucho. El polibutadieno está funcionalizado para el enlace con ácido silícico, es decir, presenta un grupo que permite un enlace con los grupos polares del ácido silícico a través de grupos polares.

El polibutadieno puede estar funcionalizado a lo largo de la cadena polimérica con tales grupos. Sin embargo, es especialmente ventajoso que el polibutadieno esté modificado en los extremos del polímero con tales grupos.

Preferentemente, el polibutadieno está modificado en grupos terminales con un sulfuro de silano. Con tal modificación se pudieron obtener los mejores resultados respecto a la reducción de histéresis. Tales polibutadienos son, por ejemplo, aquellos que están modificados en grupos terminales con sulfuros de silano de la siguiente estructura:

$$(RO)_x(R)_ySi\text{-}R'\text{-}S\text{-}SiR_3$$

significando Si silicio, S azufre y O oxígeno,

seleccionándose x a partir de 1, 2 y 3 y seleccionándose y a partir de 0, 1 y 2 con x+y=3,

siendo R iguales o diferentes y seleccionándose a partir de restos C_1- a C_{16}-alquilo, y

seleccionándose R' a partir de restos arilo, alquilarilo y C_1- a C_{16}-alquilo.

Tales polibutadienos y su producción se describen, a modo de ejemplo, en el documento WO 2007/047943 A2.

Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, la mezcla de caucho contiene 20 a 60 phr de caucho natural y/o poliisopreno sintético y 40 a 80 phr de al menos un polibutadieno funcionalizado para el enlace con ácido silícico. Con estas proporciones se pudieron obtener valores de resistencia a la rodadura en el neumático especialmente buenos, permaneciendo las demás propiedades del neumático en un buen nivel.

La mezcla de caucho puede contener también otros cauchos diénicos hasta una cantidad como máximo de 10 phr. En este caso, se denominan cauchos diénicos cauchos que se producen mediante polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y, por consiguiente, presentan dobles enlaces C=C en la cadena lateral, o bien en los grupos laterales. Los otros cauchos diénicos son, a modo de ejemplo, (caucho de estireno-butadieno) y/o poliisopreno epoxidado y/o caucho de estireno-isopreno y/o caucho de halobutilo y/o polinorborneno 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 terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado.

No obstante, en el caso del otro o los otros caucho(s) diénicos se trata de copolímeros de estireno-butadieno (SBR, caucho de estireno-butadieno), que pueden estar modificados también con grupos funcionales.

La mezcla de caucho contiene 20 a 50 phr de al menos un ácido silícico con una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 50 a 130 m^2/g, preferentemente 70 a 120 m^2/g y una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (según la norma DIN ISO 9277 y la norma DIN 66132) de 60 a 140 m^2/g, preferentemente 80 a 125 m^2/g. Estos ácidos silícicos se denominan también ácidos silícicos de “área superficial baja“. También se pueden emplear varios ácidos silícicos con tal característica superficial en mezcla. Los conceptos “ácido silícico“ y “sílice“ se emplean en el ámbito de la presente invención como habitualmente en el mundo técnico. Por ejemplo, se pueden emplear Zeosil®1085 o Zeosil®1115 de la firma Solvay, Francia.

Para reducir adicionalmente la resistencia a la rodadura en el empleo de la mezcla de caucho en una pared lateral de un neumático de vehículo se ha mostrado ventajoso que la mezcla de caucho contenga 4 a 11 phf de al menos un mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado.

En este caso, el dato phf (parts per hundred parts of filler by weight) empleado en este documento es el dato cuantitativo común en la industria del caucho para agentes de copulación para cargas. En el ámbito de la presente solicitud, phf se refiere al ácido silícico presente, o bien a los ácidos silícicos presentes, es decir, otras cargas presentes eventualmente, como hollín, no se consideran en el cálculo de la cantidad de mercaptosilano.

Los mercaptosilanos bloqueados y/o no bloqueados sirven como agentes de copulación de silano. Éstos sirven para la mejora de la elaborabilidad y el enlace de la carga polar con el caucho en mezclas que contienen ácido silícico. Los agentes de copulación de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el mezclado de caucho, o bien 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, los agentes de copulación de silano se pueden añadir también como mezcla con hollín industrial. Por ejemplo, son empleables mercaptosilanos que se distribuyen bajo el nombre NXT® en diversas variantes de la firma Momentive, USA. Los denominados NXT® Silane se proponen por la firma Momentive, USA, en combinación con ácidos silícicos con superficie específica elevada y polímeros funcionalizados, para obtener una fácil elaborabilidad de mezclas de alto rendimiento.

Se entiende por mercaptosilanos no bloqueados silanos que presentan un grupo -S-H, es decir, un átomo de hidrógeno en el átomo de azufre. Se debe entender por mercaptosilanos bloqueados silanos que presentan un grupo S-SG, siendo SG la abreviatura de un grupo protector en el átomo de azufre. Los grupos protectores preferentes, como se indica más abajo, son grupos acilo.

La expresión “mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado“ significa que en la mezcla de caucho según la invención puede estar contenido tanto un silano bloqueado como también no bloqueado como también una mezcla de silano bloqueado o no bloqueado. Para el especialista es claro que este dato se refiere al estado inicial de los componentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre, y durante el proceso de mezclado y/o la vulcanización se disocian los grupos protectores y los respectivos átomos de azufre reaccionan químicamente.

El mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado presenta preferentemente la Fórmula molecular general I):

I) $(R^4)_3Si\text{-}Z\text{-}S\text{-}R^5$,

pudiendo ser iguales o diferentes los restos R^4 dentro de una molécula, y siendo grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono,

siendo R^5 un grupo acilo con 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y

siendo Z un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

S es la abreviatura de azufre y Si la abreviatura de silicio.

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

Según una forma preferente de realización de la invención, en el caso del mercaptosilano se trata del mercaptosilano bloqueado 3-octanoil-1-propiltrietoxisilano, siendo etoxi (OEt) todos los restos R^4 en la fórmula I) citada anteriormente, siendo Z un grupo propilo y R^5 un grupo octanoilo. Con este mercaptosilano se pudieron obtener resultados especialmente buenos respecto al comportamiento de elaboración y las propiedades del neumático.

Además de los componentes esenciales para la invención ya explicados detalladamente, la mezcla de caucho puede contener otros componentes habituales en la industria del caucho. Tales componentes se explican a continuación:

La mezcla de caucho puede contener como otra carga hollín en cantidades hasta 10 phr. 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 la norma ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, preferentemente 30 a 130 kg/g, y un índice de DBP según la norma ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferentemente 100 a 200 ml/100g, de modo especialmente preferente 100 a 180 ml/100 g. Por consiguiente, para la aplicación en neumático de vehículo se obtienen indicadores de resistencia a la rodadura (elasticidad de rebote a 70ºC) especialmente buenos, con otras buenas propiedades de neumático.

La mezcla de caucho según la invención puede contener, además del ácido silícico de “baja área superficial“ y hollín, otras cargas polares y/o apolares conocidas, como otros ácidos silícicos, alumosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho. 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 hidroxi, carboxi y carbonilo).

También son concebibles como carga grafito y grafenos, así como los denominados “carbon-silica dual-phase filler".

Óxido de cinc no pertenece a las cargas en el ámbito de la presente invención.

La mezcla de caucho según la invención puede contener otros silanos conocidos en el estado de la técnica, como TESPD (3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfuro) o TESPT (3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro) u octiltrietoxisilanos (por ejemplo Si208®, firma Evonik). Además del mercaptosilano, ésta no contiene preferentemente ningún otro silano, es decir, está preferentemente exenta de otros silanos, como TESPD (3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfuro) o TESPT (3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro) u octiltrietoxisilanos (por ejemplo Si208®, firma Evonik).

En la mezcla de caucho pueden estar contenidos plastificantes en cantidades de 1 a 50 phr. En relación con una procesabilidad especialmente buena de la mezcla de caucho, en especial de los productos de extrusión antes de la reticulación, se añaden cantidades reducidas de plastificante, mientras que para el ajuste de la dureza de la mezcla sirven cantidades elevadas de plastificantes en el sector de neumaticos de automóvil.

A modo de plastificantes se pueden emplear 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 Rubber-to-Liquid (RTL) o aceites Biomass-to-Liquid (BTL) preferentemente con un contenido en compuestos aromáticos policíclicos de menos de 3 % en peso según el método IP 346 o aceite de colza o cauchos facticios o resinas plastificantes o polímeros líquidos, como polibutadieno líquido – también en forma modificada –. El plastificante o los plastificantes se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado básica en la producción de la mezcla de caucho según la invención.

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 básica en su producción. Entre estos aditivos cuentan

a) agentes antienvejecimiento, 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,N’-di-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (77PD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),

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

c) ceras,

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

e) 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.

La proporción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos asciende a 3 hasta 100 phr, preferentemente 5 a 80 phr.

En la proporción cuantitativa total de los otros aditivos se encuentran también 0,1 a 10 phr, preferentemente 1 a 8 phr, de modo especialmente preferente 1,5 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. El óxido de cinc empleado convencionalmente presenta por regla general una superficie BET de menos de 10 m^2/g. No obstante, también se pueden emplear óxidos de cinc con una superficie según BET de 10 a 100 m^2/g, como por ejemplo los denominados "nano-óxidos de cinc".

Para la reticulación de azufre con aceleradores de vulcanización es habitual añadir a una mezcla de caucho óxido de cinc como activador, generalmente en combinación con ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico). El azufre se activa entonces para la vulcanización mediante complejación.

La mezcla de caucho puede contener también sistemas adhesivos, como por ejemplo sales de cobalto y resinas de refuerzo (por ejemplo resorcina-HMMM/HMT).

La vulcanización de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención se realiza 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 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. 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) y/o difenilguanidina (DPG).

La mezcla de caucho puede contener además retardantes de vulcanización.

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 dipentametilentiuramtetrasulfuro (DPTT) y/o ditiofosfatos, como por ejemplo DipDis (bis-(diisopropil)tiofosforildisulfuro) y/o bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforil)polisulfuro (por ejemplo Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o diclorilditiofosfato de cinc (por ejemplo Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de cinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuros y/o dialquilpolisulfuros.

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. El último sistema contiene un agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad mayor que cuatro y al menos un acelerador de vulcanización.

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 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.

En el ámbito de la presente invención, los conceptos "vulcanizado" y "reticulado" se emplean como sinónimos.

La producción de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención se efectúa según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que en primer lugar se produce una mezcla básica con todos los componentes, excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización) en una o varias etapas de mezclado. Mediante adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se genera la mezcla

acabada. La mezcla acabada se elabora posteriormente, por ejemplo, mediante un proceso de extrusión, y se lleva a la forma correspondiente. A continuación se efectúa una elaboración posterior mediante vulcanización, teniendo lugar una reticulación de azufre debido al sistema de vulcanización añadido en el ámbito de la presente invención.

La mezcla de caucho se puede emplear para diversos artículos de goma.

No obstante, la mezcla de caucho se aplica preferentemente como pared lateral en neumáticos para vehículos, debiéndose entender por éstos neumáticos de vehículos para vehículos industriales y de construcción, neumáticos LKW, PKW, así como para vehículos de dos ruedas.

Se obtiene un neumático para vehículo con resistencia a la rodadura mejorada si la pared lateral está constituida al menos en parte por la mezcla de caucho reticulada con azufre.

Para el empleo como pared lateral en neumáticos para vehículos, la mezcla se lleva a la forma de una pared lateral como mezcla acabada antes de la vulcanización, y se aplica como es sabido en la producción del neumático para vehículo. No obstante, la pared lateral se puede arrollar sobre una pieza bruta para neumático también en forma de una banda de mezcla de caucho.

La invención se explicará ahora más detalladamente por medio de ejemplos comparativos y de realización, que se reúnen en la Tabla 1.

Las mezclas comparativas están caracterizadas en este caso con V, las mezclas según la invención están caracterizadas con E.

La producción de la mezcla se efectuó según los procedimientos habituales en la industria del caucho bajo condiciones habituales en tres etapas en un mezclador de laboratorio, en el que se mezclaron en primer lugar, en la primera etapa de mezclado (etapa de mezclado básico), todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización). En la segunda etapa de mezclado se entremezcló de nuevo la mezcla básica. Mediante adición del sistema de vulcanización en la tercera etapa (etapa de mezcla acabada) se generó la mezcla acabada, mezclándose a 90 hasta 120°C.

A partir de todas las muestras se produjeron cuerpos de ensayo mediante vulcanización durante 20 min bajo presión a 160ºC, y con estos cuerpos de ensayo se determinaron propiedades de material habituales para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados a continuación:

- dureza Shore-A a temperatura ambiente (TA) según la norma DIN ISO 7619-1

- elasticidad de rebote (reb.) a TA y 70°C según la norma DIN 53 512
- valor de tensión en un 300 % de extensión a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- módulo de almacenamiento dinámico E‘ a 55ºC a partir de medición dinámico-mecánica según la norma DIN 53 513, recorrido de alargamiento (en inglés "strain sweep") en un 0,15 %, así como un 8 % de extensión

- factor de pérdida máximo (max) tan δ (tangente delta) a partir de medición dinámico-mecánica a 55ºC según la norma DIN 53 513, recorrido de alargamiento (en inglés "strain sweep")

Tabla 1

Componentes	Unidad	1(V)	2(V)	3(V)	4(E)	5(E)
Caucho natural	phr	30	70	30	30	30
BR 1[a]	phr	70	30	-	-	-
BR 2[b]	phr	-	-	70	70	70
Ácido silícico A[c]	phr	35	35	35	-	-
Ácido silícico B[d]	phr	-	-	-	35	35

Componentes	Unidad	1(V)	2(V)	3(V)	4(E)	5(E)
Agente de copulación de silano[e]	phr	2,5	2,5	2,5	1,4	-
Mercaptosilano bloq.[f]	phr	-	-	-	-	2,0
Plastificante, agente antienvejecimiento, cera de protección frente a ozono	phr	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Agente auxiliar de vulcanización	phr	4	4	4	4	4
Azufre, acelerador de sulfenamida y guanidina	phr	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Propiedades						
Dureza Shore A a TA	ShoreA	50,8	45,55	51,05	52,35	51,7
Dureza Shore A a 70°C	ShoreA	48,9	42,65	49,	51,25	50,45
Elasticidad de rebote a TA	%	65,19	61,83	70,65	73,01	72,45
Elasticidad de rebote 70°C	%	68,8	70,25	1,2	77,625	78,035
Valor de tensión 300 %	MPa	3,201	3,191	3,589	4,137	4,031
E' (a 55°C, 0,15 % de extensión)	MPa	4,73	3,49	4,64	4,38	4,24
E' (a 55 °C, 8 % de extensión)	MPa	4,15	3,12	4,39	4,15	4,04
max. tan δ a 55°C	-	0,0747	0,0736	0,0716	0,0433	0,0443

a) Caucho de Nd-polibutadieno
b) para el enlace en ácido silícico con polibutadieno funcionalizado en grupos terminales con sulfuro de silano, con un grado de funcionalización de 80 a 100 %, 0 % de contenido en estireno, 10 % de contenido en vinilo, T_g = -95 °C
c) Ultrasil® VN 3 GR, CTAB 167 m^2/g, BET 180 m^2/g, firma Evonik Industries
d) Zeosil® 1085 GR, CTAB 80 m^2/g, BET 90 m^2/g, firma Solvay
e) S_2-silano: TESPD
f) mercaptosilano bloqueado: 3-(octanoiltio)-1-propil-trietoxisilano, firma Momentive

De la Tabla 1 se desprende que solo las mezclas 4(E) y 5(E) con la combinación especial de polímeros con el ácido silícico especial conducen a histéresis claramente reducida (valores de tan δ reducidos, grandes elasticidades de rebote a 70ºC). Este efecto no es alcanzable mediante el empleo exclusivo del polímero BR 2, como se representa en la mezcla 3(V). En el caso de empleo como mezcla de pared lateral en neumáticos para vehículos, valores de tan δ menores y elasticidades de rebote mayores a 70ºC se correlacionan con una resistencia a la rodadura reducida.

La elasticidad de rebote a 70ºC se puede aumentar adicionalmente respecto a una reducción posterior de la resistencia a la rodadura, empleándose un mercaptosilano en la mezcla (véase 5(E)).

REIVINDICACIONES

1.- Neumáticos para vehículos, cuya pared lateral está constituida al menos en parte por una mezcla de caucho reticulada con azufre, que contiene

- 20 a 80 phr de caucho natural y/o poliisopreno sintético,
- 20 a 80 phr de al menos un polibutadieno funcionalizado para el enlace con ácido silícico, que está modificado en grupos terminales con un sulfuro de silano, y
- 20 a 50 phr de al menos un ácido silícico con una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 50 a 130 m^2/g y una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (según la norma DIN ISO 9277 y la norma DIN 66132) de 60 a 140 m^2/g.

2.- Neumáticos para vehículo según la reivindicación 1, caracterizados por que la mezcla de caucho contiene 20 a 60 phr de caucho natural y/o poliisopreno sintético y 40 a 80 phr de al menos un polibutadieno funcionalizado para el enlace con ácido silícico.

3.- Neumáticos para vehículo según la reivindicación 1 o 2, caracterizados por que el ácido silícico presenta una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 70 a 120 m^2/g y una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (según la norma DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 80 a 125 m^2/g.

4.- Neumáticos para vehículo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que la mezcla de caucho contiene 4 a 11 phf de al menos un mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado.

5.- Neumáticos para vehículo según la reivindicación 4, caracterizados por que el mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado presenta la Fórmula molecular general I):

I) $(R^4)_3Si\text{-}Z\text{-}S\text{-}R^5$,

pudiendo ser iguales o diferentes los restos R^4 dentro de una molécula, y siendo grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono,

siendo R^5 un grupo acilo con 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y

siendo Z un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

6.- Neumáticos para vehículo según la reivindicación 5, caracterizados por que, en el caso del mercaptosilano, se trata del mercaptosilano bloqueado 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano.

7.- Neumáticos para vehículo según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizados por que la mezcla de caucho contiene menos de 10 phr de al menos un hollín.