(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 777 885**

(51) Int. Cl.:
C08L 21/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.05.2009** **PCT/EP2009/055914**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **10.12.2009** **WO09147006**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.05.2009** **E 09757389 (3)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **19.02.2020** **EP 2288653**

(54) Título: **Mezcla de caucho con abrasión mejorada**

(30) Prioridad:

05.06.2008 US 156803

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
06.08.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

RECKER, CARLA;
HERZOG, KATHARINA;
YORK, WILLIAM MICHAEL;
MERGELL, BORIS;
TKACHENKO, VIKTORIYA;
MUELLER, NORBERT y
WAGEMANN, JÜRGEN

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 777 885 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 con abrasión mejorada

La invención se refiere a una mezcla de caucho con comportamiento de abrasión mejorado, en particular para neumáticos de vehículo.

Para influir en las propiedades de la mezcla y del vulcanizado se añaden a las mezclas los más diversos aditivos y/o se usan polímeros especiales. Como aditivos se mencionan a modo de ejemplo en este punto cargas (por ejemplo, negro de carbón), plastificantes, agentes antienvejecimiento y sistemas de reticulación a partir de azufre, acelerador y activador. Si mediante la variación de la mezcla se mejora una propiedad, sin embargo esto va asociado con frecuencia con un empeoramiento de otra propiedad, de modo que existen ciertos conflictos de objetivos. En las mezclas para bandas de rodadura de neumáticos de vehículo, tales conflictos de objetivos existen, por ejemplo, en cuanto al comportamiento de abrasión y la generación de calor aumentada, que condiciona una peor resiliencia, por consiguiente una peor resistencia a la rodadura. Para solucionar estos conflictos de objetivos se recurre sobre todo a variaciones en la composición de la mezcla, en particular también la variación o adaptación de aditivos, para conseguir un nivel mejorado de las propiedades que se comportan habitualmente de manera contraria.

Un grupo de aditivos importante, que influye sobre la velocidad de vulcanización y las propiedades físicas de los vulcanizados es el grupo de los aceleradores de la vulcanización. Para la vulcanización de mezclas de caucho, que se usan para la producción de neumáticos de vehículo, están disponibles diferentes grupos de aceleradores de la vulcanización conocidos por el experto en la técnica, que también pueden utilizarse en combinación entre sí, pudiendo obtenerse efectos sinérgicos.

A este respecto, los aceleradores de la vulcanización sirven para la activación del azufre utilizado como agente de vulcanización. A este respecto, la dosificación de azufre y aceleradores de la vulcanización se adapta individualmente a las propiedades que deben conseguirse de la mezcla de caucho para neumáticos. Estas propiedades que deben conseguirse se condicionan mediante la red que se produce durante la vulcanización, por ejemplo, entre el polímero y las cargas, de modo que al tipo y al grado de reticulación se les puede dar mucha importancia en cuanto a las propiedades físicas de los vulcanizados.

El estado de la técnica con respecto a un sistema de vulcanización o de agente de reticulación se describirá ahora más detalladamente mediante las siguientes publicaciones:

El documento DE 25 36 674 A1 describe una mezcla de caucho reticulable que contiene cargas de silicato y un procedimiento de reticulación. A este respecto, de manera muy general se reivindica una mezcla de caucho reticulable, que contiene al menos de 1 a 300 partes en peso de una carga de silicato, de 0 a 300 partes en peso de negro de carbón y al menos un acelerador de la vulcanización en sí conocido para la vulcanización de caucho en cantidades de desde 0,02 hasta 10 partes en peso y al menos un organosilano. No se reivindica ningún sistema de polímero definido, al igual que tampoco se hace ninguna indicación específica sobre las cargas que deben usarse.

Por el documento DE 603 03 203 T2 se conocen un polisulfuro-siloxano que puede usarse como agente de reticulación y su procedimiento de producción. A este respecto, el sistema de reticulación comprende el polisulfuro-siloxano descrito y al menos un acelerador de la vulcanización primario. El polisulfuro-siloxano se usa en una composición a base de un elastómero de dieno y de una carga de refuerzo. Como elastómero de dieno se reivindican diferentes componentes y como cargas en particular ácido silícico y negro de carbón, refiriéndose los ejemplos de realización dados a conocer en cada caso a una mezcla de caucho de caucho natural como único polímero y negro de carbón como única carga.

Los documentos DE 42 07 028 A1, DE 40 36 420 A1 y DE 40 37 756 A1 dan a conocer vulcanizados para cámaras de aire, juntas, anillos de rodadura y artículos de goma técnicos adicionales sin toxicidad de nitrosaminas, que contienen preferiblemente agentes de vulcanización de tiuram y/o de mercapto especiales, necesitándose a pesar de ello para la vulcanización o reticulación todavía en la mayoría de los casos cantidades reducidas de azufre elemental.

Por el documento EP 0 530 590 B1 se conoce un procedimiento para la producción de vulcanizados de caucho de dieno con estabilidad frente al envejecimiento y resistencia a la reversión muy altas. A este respecto, los vulcanizados de caucho de dieno contienen de 1 a 2,5 partes de acelerador de mercapto o de 0,2 a 0,8 partes de acelerador de sulfenamida o de 0,3 a 2,5 partes acelerador de mercapto y de 0,1 a 0,8 partes acelerador de sulfenamida. Por 100 partes de caucho, preferiblemente de un caucho de dieno enriquecido con aceite, se utilizan todavía de 0,1 a 0,2 partes de azufre.

El documento EP 1 000 968 A se encarga, al igual que la presente invención, de mezclas de caucho, que presentan una resistencia a la abrasión mejorada. Para ello, la mezcla de caucho contiene de 20 a 90 partes en peso de SSBR y/o ESBR, de 10 a 50 partes en peso de BR, de 0 a 40 partes en peso de NR y/o IR, de 40 a 90 partes en peso de ácido silícico en combinación con un activador de carga y aditivos habituales e igualmente un sistema de vulcanización a partir de α) de 0,5 a 3,5 partes en peso de un compuesto (I), que proporciona puentes de ditioalcanodiilo C_6, β) de

0,3 a 1,5 partes en peso de azufre, γ) de 1 a 3 partes en peso de benzotiacil-2-ciclohexilsulfenamida y/o N-terc-butil-2-benzotiacilsulfenamida y δ) de 0,5 a 4 partes en peso de N,N'-difenilguanidina (DPG). Como activador de carga se da a conocer TESPT.

El documento EP 1 533 336 A describe mezclas de caucho, que contienen mercaptosilanos, que presentan un tiempo de incubación similar al de los organosilanos polisulfurados y por consiguiente deben garantizar una procesabilidad segura de la mezcla de caucho. Para ello, la mezcla de caucho contiene un caucho o una mezcla de cauchos, una carga, un organosilano de fórmula general I, un acelerador de tiuram y un coactivador que contiene nitrógeno.

Por tanto, la invención se basa en el objetivo de proporcionar una mezcla de caucho, que solucione el conflicto de objetivos mencionado anteriormente o al menos lo reduzca, concretamente porque mejore el comportamiento de abrasión con propiedades físicas adicionales prácticamente constantes mediante un sistema de vulcanización optimizado.

Este objetivo se alcanza mediante una mezcla de caucho para aplicaciones en la banda de rodadura de turismos con la siguiente composición:

- de 30 a 100 phr de al menos un caucho de dieno;
- de 45 a 200 phr de al menos una carga, estando presente ácido silícico como carga en cantidades de desde 45 hasta 150 phr;
- de 0 a 200 phr de aditivos adicionales;
- un sistema de vulcanización con azufre que contiene azufre libre, donador de azufre y silano, teniendo el silano una relación de S:Si menor de 1,6 y siendo el número de átomos de Si mayor de o igual a 1 y presentando una relación de Mw por átomo de Si menor de 390 g/mol, con una concentración de azufre conseguida mediante estos componentes de entre 0,035 y 0,07 mhr, ascendiendo el porcentaje de azufre libre a del 20 al 50% y el porcentaje del donador de azufre a del 5 al 20% y el porcentaje de silano a del 50 al 70% y
- de 0,1 a 10 phr de al menos un acelerador de la vulcanización.

Resulta igualmente ventajoso añadir óxido de cinc y ácido esteárico como activadores de vulcanización.

A este respecto, la indicación usada en este documento phr (partes por cien partes de caucho en peso) es la indicación de cantidad habitual en la industria del caucho para formulaciones de mezcla. A este respecto, la dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales se refiere siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla. La indicación usada mhr se refiere correspondientemente a indicaciones de moles (moles por cien partes de caucho en peso).

Sorprendentemente se ha descubierto que aparecen resultados mejorados cuando el sistema de vulcanización presenta las características principales mencionadas anteriormente, concretamente la cantidad total de azufre suministrada mediante azufre libre, silano y donador de azufre y la relación de azufre especial condicionada por estas tres fuentes de azufre. El estado de la técnica, por ejemplo, para contenidos de azufre reducidos, se indica de manera representativa para adicionales en los ejemplos comparativos, pero estas formulaciones por regla general no contienen o solo contienen contenidos reducidos de donador de azufre. Mediante la adición de la composición de azufre de la manera según la invención puede conseguirse un rendimiento de abrasión sorprendentemente bueno, mientras que otras propiedades físicas se mantienen al mismo nivel.

De este modo es posible desacoplar el conflicto de objetivos entre, por ejemplo, la resistencia a la rodadura y la abrasión. Esto es válido no solo para la banda de rodadura de vehículo, sino también para componentes de neumático adicionales, tal como, por ejemplo, la pared lateral. Las mezclas de caucho para los componentes de neumático adicionales se resumen a continuación, y tal como es habitual en la tecnología de los neumáticos, también se denominan compuestos de cuerpo o mezclas de cuerpo.

Al menos un caucho de dieno se selecciona del grupo compuesto por poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o polibutadieno y/o copolímero de estireno-butadieno y/o copolímero de estireno-butadieno polimerizado en disolución y/o copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o copolímero de butadieno-isopreno y/o caucho de butilo y/o caucho de halobutilo y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de cloropreno y/o copolímero de butadieno-acrilonitrilo y/o (co)polímeros de dieno parcialmente hidrogenados. Los polímeros pueden estar no funcionalizados o funcionalizados, siendo posibles igualmente mezclas de polímeros funcionalizados y no funcionalizados.

Diferentes aplicaciones en el neumático (superficie de rodadura/cuerpo, turismos/camiones) están asociadas con en cada caso diferentes composiciones de caucho preferidas:

Banda de rodadura de turismos:

La mezcla de caucho contiene preferiblemente al menos un caucho de estireno-butadieno (SBR, preferiblemente un caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR)).

Banda de rodadura de camiones:

La mezcla de caucho contiene preferiblemente de 40 a 100 phr de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético, de 0 a 50 phr de caucho de butadieno, de 0 a 60 phr de caucho de estireno-butadieno, preferiblemente caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución.

Cuerpo:

La mezcla de caucho contiene preferiblemente de 20 a 100 phr de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético, de 0 a 80 phr de caucho de butadieno, de 0 a 50 phr de caucho de estireno-butadieno.

La mezcla de caucho contiene de 45 a 200 phr de al menos una carga, estando presente ácido silícico como carga en cantidades de desde 45 hasta 150 phr.

Si la mezcla de caucho se usa en la banda de rodadura de turismos, entonces la cantidad de carga asciende preferiblemente a de 50 a 200 phr, de manera especialmente preferible a de 60 a 150 phr, de manera muy especialmente preferible a de 45 a 150 phr. En el caso del uso en bandas de rodadura de camiones, la cantidad de carga asciende preferiblemente a de 40 a 70 phr y de manera especialmente preferible a de 40 a 55 phr, de manera muy especialmente preferible a de 20 a 60 phr, mientras que la carga para aplicaciones en mezclas de cuerpo asciende preferiblemente a de 30 a 80 phr, preferiblemente a de 10 a 50 phr.

En una forma de realización especial, al menos 10 phr de la carga deberían presentar grupos reactivos con silano en su superficie, tales como grupos OH. Esta carga puede seleccionarse de las cargas conocidas, tales como ácido silícico amorfo, otras cargas minerales o microgeles poliméricos modificados, por ejemplo, Nanoprene® de la empresa LanXess.

Los ácidos silícicos amorfos utilizados en la industria de los neumáticos son por regla general ácidos silícicos precipitados, que se caracterizan en particular según su superficie. A este respecto, para la caracterización se indica la superficie de nitrógeno (BET) según las normas DIN 66131 y DIN 66132 como medida para la superficie de carga interna y externa en m^2/g.

Si se usa ácido silícico como carga principal, entonces se utilizan según la invención ácidos silícicos con una superficie de nitrógeno (BET) de entre 100 y 300 m^2/g, preferiblemente de entre 120 y 250 m^2/g y de manera especialmente preferible de entre 140 y 220 m^2/g.

Si se usa negro de carbón como carga principal, entonces se utilizan según la invención negros de carbón con un índice de absorción de yodo, según la norma ASTM D 1510, de desde 80 hasta 300 g/kg y un índice de DPB de desde 115 hasta 200 $cm^3/100$ g. El índice de DPB según la norma ASTM D 2414 determina el volumen de absorción específico de un negro de carbón o de una carga clara por medio de ftalato de dibutilo.

Sin embargo, también es posible usar una combinación de ácido silícico con dichas propiedades y negro de carbón con dichas propiedades como componente de carga esencial.

La mezcla de caucho puede contener además de ácido silícico y negro de carbón también todavía cargas adicionales tales como hidróxido de aluminio, filosilicatos, cal, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio, geles de caucho, fibras cortas, etc. en cualquier combinación.

Los silanos convenientes como parte del sistema de vulcanización y su clasificación son tal como sigue:

Los silanos usados habitualmente en la industria del caucho pueden clasificarse mediante la relación de S:Si en la molécula, el número absoluto de átomos de Si en la molécula y la relación de ‘Mw por átomo de Si’:

Clase 1:

- S:Si > 1,6 y
- número de átomos de Si > 1 y
- relación de Mw por átomo de Si < 390 g/mol;

- contiene, por ejemplo, organosilanos, que se describen en el documento DE 25 36 674 A1 para x > 3 y que se describen, por ejemplo, mediante Si69® (TESPT) de la empresa Evonik o mediante silanos, que se describen en los documentos US 11/617 683, US 11/617 649, US 11/617 663 o US 11/617 659, preferiblemente silanos con núcleos de hidrocarburos ramificados, que se describen en el documento US 11/617 663 (en inglés “silated core silanes”).

Clase 2:

- S:Si < 1,6 y
- número de átomos de Si ≥ 1 y
- relación de Mw por átomo de Si < 390 g/mol;
- contiene, por ejemplo, organosilanos, que se describen en el documento DE 25 36 674 A1 para x < 3 y que se describen, por ejemplo, mediante Si75® (TESPD) de la empresa Evonik o mediante silanos, que se describen en los documentos US 11/617 683, US 11/617 649, US 11/617 663, US 11/617 659, o NXT, NXT con contenido de VOC reducido o tipos NXT-Z de Momentive Performance Materials Inc.

Clase 3:

- S:Si abierta, es decir la relación puede adoptar cualquier valor positivo, y
- número absoluto de átomos de Si ≥ 1 y
- relación de Mw por átomo de Si > 390 g/mol;
- contiene, por ejemplo, silanos, que se describen en los documentos US20060161015, WO2008009514, US 11/617 678 y que pueden obtenerse, por ejemplo, con el nombre comercial Si363® de la empresa Evonik.

Los silanos, que se seleccionan de la clase 2, se utilizan en el sistema de vulcanización de la mezcla de caucho según la invención.

Los donadores de azufre, que contienen agentes de reticulación, que ceden azufre a la red, los conoce el experto o se describen, por ejemplo, en Hofmann & Gupta: Handbuch der Kautschuktechnologie, Gupta-Verlag (2001), capítulo 7.

Se prefieren disulfuros de tiuram, preferiblemente TBzTD, o ditiofosfatos, tales como, por ejemplo, DipDis (disulfuro de bis-(diisopropil)tiofosforilo), SDT (por ejemplo, Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH), dicloriloditiofosfato de cinc (ZDT) (por ejemplo, Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH).

La proporción de cantidad de acelerador de la vulcanización asciende a de 0,1 a 10 phr, preferiblemente a de 1 a 6 phr, seleccionándose al menos un acelerador de la vulcanización del grupo compuesto por acelerador de tiazol, acelerador de mercapto, acelerador de sulfenamida, acelerador de guanidina, acelerador de tiuram, acelerador de ditiocarbamato, acelerador de amina, tioureas y/u otros aceleradores, excluyéndose aquellos que sirven como donadores de azufre.

Preferiblemente, al menos un acelerador se selecciona del grupo de los aceleradores de sulfenamida, usándose preferiblemente N-terc-butil-2-benzotiazolsulfenamida (TBBS) o ciclohexilbenzotiazolsulfenamida (CBS).

Se prefiere una relación molar de donador de azufre/sulfenamida de desde 0,35 hasta 0,6, preferiblemente desde 0,45 hasta 0,55.

Además se añade azufre libre tal como se define.

Los aditivos adicionales presentan habitualmente una proporción de cantidad total de desde 0 hasta 200 phr. Los aditivos adicionales contienen, por ejemplo, agentes auxiliares de vulcanización adicionales, aparte de aceleradores, donadores de azufre y azufre, que conoce el experto en este campo, tales como, por ejemplo, ZnO, ácido esteárico, resinas, etc. Aditivos adicionales incluye una o varias sustancias auxiliares de procesamiento, uno o varios plastificantes, uno o varios agentes de protección de ozono y uno o varios agentes antienvejecimiento. Dado el caso pueden añadirse además aditivos adicionales, que corresponden al estado general de la tecnología de las mezclas de caucho.

En los aditivos están contenidas además de 0 a 120 phr de al menos un aceite plastificante, siendo el aceite plastificante un aceite mineral, que se selecciona del grupo compuesto por DAE (extractos aromáticos destilados) y/o

RAE (extracto aromático residual) y/o TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (solventes extraídos suaves) y/o aceites nafténicos.

En la mezcla de caucho pueden estar presentes además 0 - 80 phr de al menos otro plastificante adicional. Este plastificante adicional puede ser un plastificante sintético y/o un ácido graso y/o un derivado de ácido graso y/o una resina y/o un facticio y/o un polímero con peso molecular reducido y/o un aceite vegetal.

La mezcla de caucho según la invención se usa para la producción de un neumático. Este puede ser un neumático completamente de goma, pero también un neumático con cámara de aire de vehículo. El énfasis de utilización especial es en este caso el uso en la banda de rodadura de un neumático con cámara de aire de vehículo y en una mezcla de cuerpo de un neumático con cámara de aire de vehículo. A este respecto, el término mezcla de cuerpo incluye pared lateral, revestimiento interno, ápice, cinturón, hombro, perfil de cinturón, escobilla, carcasa, refuerzo de reborde y/o zuncho.

La mezcla de caucho según la invención se aplica no solo en las diferentes zonas dentro de un neumático, sino también para cámaras de aire, resortes neumáticos, amortiguadores de goma, correas y cintas.

La producción de la mezcla de caucho tiene lugar según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que en primer lugar en una o varias etapas de mezclado se produce una mezcla básica con todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que incluyen en la vulcanización). Mediante la adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se genera la mezcla acabada. La mezcla acabada se procesa adicionalmente, por ejemplo, mediante una operación de extrusión y se lleva a la forma correspondiente.

Para el uso en neumáticos con cámara de aire de vehículo se lleva la mezcla preferiblemente a la forma de una banda de rodadura y se aplica durante la producción de la pieza bruta de neumático de vehículo tal como se conoce. Sin embargo, la banda de rodadura, que puede estar dividida en dos partes, también puede enrollarse en forma de una tira de mezcla de caucho estrecha sobre una pieza bruta de neumático. La producción de la mezcla de caucho según la invención para el uso como mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículo tiene lugar tal como se describe ya para la banda de rodadura. La diferencia radica en la conformación tras la operación de extrusión. Las formas así obtenidas de la mezcla de caucho según la invención para una o varias mezclas de cuerpo diferentes sirven entonces para la construcción de una pieza bruta de neumático. Para el uso de la mezcla de caucho según la invención en correas y cintas, en particular en cintas de transporte, se lleva la mezcla extruida a la forma correspondiente y a este respecto o después se dota con frecuencia de soportes de resistencia, por ejemplo, fibras sintéticas o cordones de acero. En su mayoría se obtiene así una construcción de múltiples capas, compuesta 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/u otra mezcla de caucho.

La invención pretende explicarse ahora más detalladamente mediante ejemplos comparativos y de realización, que se resumen en las tablas 1 a 11. Las tablas están divididas en cada caso al menos en tres partes. La primera parte expone la respectiva composición de mezcla, mientras que la segunda parte describe más detalladamente las fuentes de azufre y en la tercera parte se exponen los resultados de prueba en probetas. Los ejemplos con la letra inicial C son en cada caso ejemplos comparativos, mientras que los ejemplos con la letra inicial E exponen ejemplos según la invención. Las tablas 1 y 2 contienen en una cuarta parte adicional resultados de pruebas de neumáticos.

Todos los ejemplos de mezcla se mezclaron en una mezcladora “OOC” BANBURY® (Farrell Corp.) con un volumen de cámara de 158 pulgadas^3 (2600 cm^3) en un procedimiento de tres etapas.

De todas las mezclas se produjeron probetas mediante una vulcanización de 20 minutos a 160ºC y con estas probetas se determinaron las propiedades de material típicas para la industria del caucho.

Para las pruebas descritas anteriormente en probetas se emplearon los siguientes procedimientos de prueba:

- dureza Shore A a temperatura ambiente y 70ºC según la norma DIN 53 505
- resiliencia a temperatura ambiente y 70ºC según la norma DIN 53 512
- resistencia a la tracción a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- elongación de rotura a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- valores de tensión (módulo) al 50%, al 100% y al 300% de elongación estática a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- valores de abrasión según la norma DIN 53 516

- grado de reticulación relativo del 10%, del 40%, del 90% y del 95% por medio de vulcámetro sin rotor (MDR = reómetro de disco móvil) según la norma DIN 53 529

- viscosidad de Mooney según la norma ASTM D1646

El valor para la abrasión se indica a escala de laboratorio en valores relativos (%) o absolutos (mm^3), representando este la pérdida de peso durante la prueba. Por tanto, valores menores significan una mejora del comportamiento de abrasión.

Además se produjeron neumáticos con cámara de aire de vehículo de dimensión 205/55 R16 con una banda de rodadura a partir de las respectivas mezclas y se realizaron con los neumáticos ensayos para el frenado en mojado sobre asfalto (bajo μ) y hormigón (alto μ) así como para el *aquaplaning* así como para la resistencia a la rodadura. Además se midió la abrasión. Las propiedades de neumático del neumático con las mezclas C1 o C2 se igualaron a 100, valores mayores de 100 significan para las mezclas según la invención una mejora en la propiedad correspondiente.

Los ejemplos comparativos y de realización tienen en cuenta diferentes composiciones de mezcla en función de la clase de silano y de la respectiva aplicación en el neumático.

Composición cuantitativa:

- de 30 a 100 phr de caucho insaturado (por ejemplo, para superficie de rodadura de neumático de camión: SBR/BR 0-50 phr; NR de 0 a 50 phr, preferiblemente de 0 a 30 phr, de manera especialmente preferible de 0 a 20 phr);

- pueden usarse todas las cargas adicionales sin grupos OH (por ejemplo, de 0 a 100 phr, preferiblemente de 0 a 80 phr, de manera especialmente preferible de 0 a 5 phr, de negro de carbón);

- de 0 a 120 phr de plastificantes, preferiblemente de 0 a 90 phr, de manera especialmente preferible de 0 a 80 phr;

- de 0 a 60 phr de aditivos adicionales, preferiblemente 0-40 phr (ceras de protección de ozono, resinas, ZnO, agentes antienvejecimiento, etc.).

Características adicionales:

- La mezcla de caucho contiene además un acelerador de sulfenamida, preferiblemente CBS o TBBS, de manera especialmente preferible en una relación molar de donador de azufre con respecto a acelerador de sulfenamida de desde 0,35 hasta 0,6, preferiblemente de 0,45 a 0,55;

- los donadores de azufre son disulfuros de tiuram o tiofosfatos, preferiblemente TBzTD o SDT o DipDis o ZDT;

- los silanos son TESPT o TESPD, tales como, por ejemplo, Si69® y Si75®, que pueden obtenerse de Evonik Industries AG, o mercaptosilanos, que pueden estar bloqueados o no bloqueados, tal como, por ejemplo, Si363® de Evonik Industries AG o silanos del tipo NXT, silanos del tipo NXT-Z, silanos del tipo NXT con contenido de VOC reducido (que pueden obtenerse todos de Momentive Performance Materials Inc.) o silanos con núcleos de hidrocarburos ramificados.

- Al menos una carga, que presenta preferiblemente grupos OH en la superficie de carga, tal como ácido silícico, otros óxidos de metal o microgeles tal como Nanoprene®, presentando la carga de manera especialmente preferible 1-6 grupos OH por nm^2;

- el elastómero insaturado contiene SBR, BR, NR, IR, SIR, SIBR, IBR, EPDM o mezclas de los mismos.

- El plastificante contiene aceites minerales, aceites vegetales, ésteres, polímeros líquidos con peso molecular reducido o mezclas de los mismos.

Ejemplos de aplicaciones de banda de rodadura de turismos son:

Ejemplos E1, E2, E4 a E11, E16, E20 a E23:

concentración de azufre: de 0,05 a 0,075 mhr y
azufre libre: del 0 al 10%, preferiblemente del 0 al 2% y
donador de azufre: del 5 al 13%, preferiblemente del 7 al 13% y
silano de la clase 1: del 75 al 90% y
ácido silícico: preferiblemente de 45 a 150 phr.

Ejemplos según la invención E3, E12 a E15, E17, E24 a E26:

concentración de azufre: de 0,035 a 0,07 mhr y
azufre libre: del 20 al 50%, preferiblemente del 24 al 45% y
donador de azufre: del 5 al 20%, preferiblemente hasta el 18% y
silano de la clase 2: del 50 al 70% y
ácido silícico: preferiblemente de 45 a 150 phr.

Ejemplos E18 y E19:

concentración de azufre: de 0,025 a 0,05 mhr y
azufre libre: del 20 al 60%, preferiblemente del 25 al 50% y
donador de azufre: del 10 al 30%, preferiblemente del 15 al 28% y
silano de la clase 3: del 25 al 70% y ácido silícico: preferiblemente de 45 a 150 phr.

Ejemplos de aplicaciones de pared lateral de neumático son:

Ejemplos E27 a E28:

concentración de azufre: del 0,025 a 0,05 mhr y
azufre libre: del 0 al 55% y
donador de azufre: del 8 al 20% y
silano de la clase 1: del 40 al 95%
ácido silícico: preferiblemente de 10 a 50 phr.

Ejemplos de aplicaciones de banda de rodadura de camiones son:

Ejemplos E31 a E38:

concentración de azufre de 0,025 a 0,05 mhr y
azufre libre del 0 al 55% y
donador de azufre del 8 al 15% y
silano de la clase 1: del 40 al 95% y
ácido silícico: preferiblemente de 20 a 70 phr.

TABLA 1

Composición		**C1**	**E1**
NR	phr	20,000	20,000
BR	phr	35,000	35,000
SSBR	phr	45,000	45,000
ácido silícico (VN3)	phr	85,000	85,000
plastificante	phr	45,000	45,000
6PPD	phr	2,000	2,000
TMQ	phr	2,000	2,000
cera de protección de ozono	phr	2,000	2,000
ZnO	phr	2,500	2,500
ácido esteárico	phr	2,500	2,500
silano-TESPT	phr	6,754	6,754
TBZTD	phr	-	2,000
DPG	phr	2,000	-
TBBS	phr	-	1,810
CBS	phr	2,000	-
azufre	phr	1,500	-

Fuente de azufre		**C1**	**E1**
azufre total	mmol/phr	97,8	58,1
azufre libre	por ciento	48,3	0,0

Fuente de azufre		**C1**	**E1**
donador de azufre	por ciento	0,0	12,8
silano	por ciento	51,7	87,2

Propiedades físicas		**C1**	**E1**
T-010	min	2,85	2,09
T-040	min	6,02	3,94
T-090	min	13,65	9,78
T-095	min	18,07	12,70
Δ momento de giro	dNm	14,49	16,22
viscosidad Mooney a 100ºC	unidades Mooney	43	43,1
dureza a TA	Shore A	56	58
dureza a 70ºC	Shore A	53	56
módulo 50%	MPa	0,89	1,03
módulo 100%	MPa	1,54	1,91
módulo 300%	MPa	5,84	7,73
resistencia a la tracción	MPa	14,9	14,5
elongación de rotura	por ciento	640	500
rebote a TA	por ciento	37	43
rebote a 70ºC	por ciento	51	55
Δ rebote	por ciento	14	13
abrasión	mm^3	85,52	45,97

Prueba de neumático	**Diferencia crítica [%]**	**C1**	**E1**
ABS - frenado en mojado (alto μ)	1	100	99,5
rendimiento de frenado en seco	1	100	100,7
gestión en seco	0,5	100	102,4
aquaplaning	3,7	100	100
resistencia a la rodadura	3,12	100	102,2
abrasión	5	100	137

TABLA 2

Clase de silano		**C2**	**E2 Clase 1**	**E3 Clase 2**	**E4 Clase 1**	**C3**
Composición						
NR	phr	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
SSBR	phr	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
negro de carbón, N339	phr	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
ácido silícico (VN3)	phr	86,00	86,00	86,00	86,00	86,00
plastificante	phr	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
agente antienvejecimiento	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
cera de protección de ozono	phr	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
óxido de cinc	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
ácido esteárico	phr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
éster de ácido graso y jabones de Zn	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TESPT-silano	phr	-	8,34	-	-	-
TESPD-silano	phr	8,00	-	8,00	-	8,00
silano con núcleo de hidrocarburo ramificado	phr				7,70	

Clase de silano		C2	E2 Clase 1	E3 Clase 2	E4 Clase 1	C3
Composición						
TBZTD	phr	-	1,75	1,75	1,75	-
DPG	phr	2,00	-	-	-	2,00
TBBS	phr	-	1,58	1,58	1,58	-
CBS	phr	2,00	-	-	-	4,00
azufre	phr	1,70	0,03	0,42	0,03	0,85

Propiedades físicas		C2	E2	E3	E4	C3
T-010	min	2,75	1,40	1,18	1,46	0,68
T-040	min	5,42	4,35	4,32	4,32	3,29
T-090	min	14,76	19,26	20,20	19,29	18,46
T-095	min	19,74	23,52	24,36	23,59	23,22
Δ momento de giro	dNm	20,73	21,01	18,92	20,44	18,03
viscosidad Mooney a 100ºC	unidades Mooney	56	74	62	76	54
dureza a TA	Shore A	69	70	68	70	71
dureza a 70ºC	Shore A	62	62	57	61	61
módulo 50%	MPa	1,40	1,45	1,18	1,31	1.32
módulo 100%	MPa	2,48	2,58	1,82	2,22	2,27
módulo 300%	MPa	10,39	11,44	7,18	9,82	9,59
resistencia a la tracción	MPa	15,3	14,1	13,0	14,3	16,5
elongación de rotura	por ciento	441	382	501	431	501
rebote a TA	por ciento	24	26	23	26	24
rebote a 70ºC	por ciento	47	49	42	47	44

Fuente de azufre		C2	E2	E3	E4	C3
azufre total	mmol/phr	86,5	70,1	52,9	70,1	59,9
azufre libre	por ciento	61,1	1,4	24,6	1,4	44,0
donador de azufre	por ciento	0,0	9,3	12,1	9,3	0,0
silano	por ciento	38,9	89,4	63,3	89,4	56,0

Prueba de neumático		C2	E2	E3	E4	C3
ABS en mojado, asfalto con bajo μ	dif. crít. 1,0%	100	99,7	105,1	102,9	103,8
clasificación de gestión	un n.º menor es mejor	4	5	3	1	2
ABS frenado en seco	dif. crít. 1,6%	100	98,8	99,6	99,7	100,3
RR (90 km/h)	dif. crít. 3,03%	100	103,5	101,5	104,0	95,0
abrasión (ABC), delante	$T_{(media)}$ = 17ºC	100	127	140	140	112
abrasión (ABC), detrás	$T_{(media)}$ = 17ºC	100	150	170	176	122

TABLA 3

Composición		**C2**	**E8**	**E5**	**E6**	**E7**
NR	phr	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
SSBR	phr	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
negro de carbón, N 339	phr	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
ácido silícico (VN3)	phr	86,00	86,00	86,00	86,00	86,00
plastificante	phr	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
agente antienvejecimiento	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
cera de protección de ozono	phr	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
óxido de cinc	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
ácido esteárico	phr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
éster de ácido graso y jabones de Zn	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TESPT-silano	phr	-	8,34	7,80	7,25	6,71
TESPD-silano	phr	8,00	-	-	-	-
TBZTD	phr	-	2,00	2,00	2,00	2,00
DPG	phr	2,00	-	-	-	-
TBBS	phr	-	1,81	1,81	1,81	1,81
CBS	phr	2,00	-	-	-	-
azufre	phr	1,70	-	0,06	0,13	0,19

Fuente de azufre		**C2**	**E8**	**E5**	**E6**	**E7**
azufre total	mmol/phr	86,5	70,1	67,9	65,9	63,7
azufre libre	por ciento	61,1	0,0	2,8	6,2	9,4
donador de azufre	por ciento	0,0	10,6	10,9	11,3	11,6
silano	por ciento	38,9	89,4	86,3	82,5	79,0

Propiedades físicas		**C2**	**E8**	**E5**	**E6**	**E7**
T-010	min	2,75	1,40	1,39	1,39	1,42
T-040	min	5,42	4,35	4,16	3,97	3,83
T-090	min	14,76	19,26	19,26	18,73	18,32
T-095	min	19,74	23,52	23,51	23,05	22,84
Δ momento de giro	dNm	20,73	21,01	20,51	20,26	20,19
viscosidad Mooney a 100ºC	unidades Mooney	44,4	50,9	52,9	55,3	57,5
dureza a TA	Shore A	70	72	72	72	71
dureza a 70ºC	Shore A	64	67	68	67	65
módulo 50%	MPa	1,40	1,55	1,53	1,52	1,50
módulo 100%	MPa	2,40	2,73	2,66	2,65	2,57
módulo 300%	MPa	10,25	12,19	11,94	11,77	11,62
resistencia a la tracción	MPa	14,7	12,7	13,7	15,1	13,9
elongación de rotura	por ciento	439	338	365	399	377
rebote a TA	por ciento	28	30	31	30	31
rebote a 70ºC	por ciento	43	46	46	47	46
abrasión	%	100,00	94,78	91,89	95,68	97,31

TABLA 4

Composición		**C2**	**E8**	**E9**	**E10**	**E11**
TSR	phr	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
SSBR	phr	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
negro de carbón, N 339	phr	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
ácido silícico (VN3)	phr	86,00	86,00	86,00	86,00	86,00
plastificante	phr	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
agente antienvejecimiento	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
cera de protección de ozono	phr	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
óxido de cinc	phr	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
ácido esteárico	phr	1,00	1,00	1,00	1,00	1,00
éster de ácido graso y jabones de Zn	phr	4,00	4,00	4,00	4,00	4,00
TESPT -silano	phr	-	8,34	8,34	8,34	-
TESPD-silano	phr	8,00	-	-	-	-
silano con núcleo de hidrocarburo ramificado	phr	-	-	-	-	7,70
TBZTD	phr	-	2,00	1,45	1,75	1,75
DPG	phr	2,00	-	-	-	-
TBBS	phr	-	1,81	1,31	1,58	1,58
CBS	phr	2,00	-	-	-	-
azufre	phr	1,70	-	0,07	0,03	0,03

Fuente de azufre		**C2**	**E8**	**E9**	**E10**	**E11**
azufre total	mmol/phr	86,5	70,1	70,2	70,1	70,1
azufre libre	por ciento	61,1	0,0	3,1	1,4	1,4
donador de azufre	por ciento	0,0	10,6	7,7	9,1	9,1
silano	por ciento	38,9	89,4	89,2	89,4	89,4

Propiedades físicas		**C2**	**E8**	**E9**	**E10**	**E11**
T-010	min	2,75	1,40	1,18	1,46	0,68
T-040	min	5,42	4,35	4,32	4,32	3,29
T-090	min	14,76	19,26	20,20	19,29	18,46
T-095	min	19,74	23,52	24,36	23,59	23,22
Δ momento de giro	dNm	20,73	21,01	18,92	20,44	18,03
viscosidad Mooney a 100ºC	unidades Mooney	44,4	50,9	52,9	51	53,8
dureza a TA	Shore A	70	72	70	70	71
dureza a 70ºC	Shore A	64	67	64	65	65
módulo 50%	MPa	1,40	1,55	1,39	1,47	1,43
módulo 100%	MPa	2,40	2,73	2,30	2,53	2,36
módulo 300%	MPa	10,25	12,19	10,01	11,22	10,56
resistencia a la tracción	MPa	14,73	12,67	13,51	12,34	14,03
elongación de rotura	por ciento	439	338	412	352	407
rebote a TA	por ciento	28	30	30	30	29
rebote a 70ºC	por ciento	43	46	46	47	46
abrasión	mm^3	100,00	94,89	80,29	89,30	82,86

TABLA 5

Composición		**C4**	**E12**	**E13**	**E14**	**E15**
NR	phr	30,00	30,00	30,00	30,00	30,00
SSBR	phr	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
negro de carbón, N 339	phr	5,00	5,00	5,00	5,00	5,00
ácido silícico (VN3)	phr	86,00	86,00	86,00	86,00	86,00
plastificante	phr	25,00	25,00	25,00	25,00	25,00
agente antienvejecimiento	phr	5,2	5,2	5,2	5,2	5,2
cera de protección de ozono	phr	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ZnO	phr	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
ácido esteárico	phr	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
éster de ácido graso	phr	4,0	4,0	4,0	4,0	4,0
silano-TESPD	phr	8,0	8,0	8,0	8,0	80
azufre	phr	1,7	0,85	0,85	0,42	0,42
TBzTD	phr	-	1,75	1,75	2,00	2,75
TBBS	phr	-	1,58	1,58	1,81	1,58
CBS	phr	2,0	-	-	-	-
DPG	phr	2,0	-	2,5	2,5	2,5

Fuente de azufre		**C4**	**E12**	**E13**	**E14**	**E15**
azufre total	mmol/phr	86,5	66,3	66,3	53,8	56,6
azufre libre	por ciento	61,4	40,0	40,0	24,4	23,2
donador de azufre	por ciento	0	9,7	9,7	13,7	17,9
silano	por ciento	38,5	50,3	50,3	61,9	58,9

Propiedades físicas		**C4**	**E12**	**E13**	**E14**	**E15**
T-010	min	1,98	2,77	2,29	2,48	2,15
T-040	min	3,21	4,55	3,35	4,28	3,83
T-090	min	8,40	11,94	6,84	8,66	8,10
T-095	min	11,43	16,43	9,54	11,05	10,50
Δ momento de giro	dNm	19,27	21,75	20,08	19,19	20,51
viscosidad Mooney a 100ºC	unidades Mooney	66,00	65,00	54,80	58,20	58,50
dureza a TA	Shore A	67,80	70,40	70,60	69,90	70,75
dureza a 70ºC	Shore A	64,60	67,40	68,05	66,45	68,05
módulo 50%	MPa	1,40	1,60	1,60	1,50	1,61
módulo 100%	MPa	2,48	2,82	2,93	2,64	2,92
módulo 300%	MPa	10,39	10,61	11,36	10,26	11,06
resistencia a la tracción	MPa	15,30	13,20	12,55	13,55	13,74
elongación de rotura	por ciento	441,00	388,38	353,53	405,28	388,15
rebote a TA	por ciento	24,20	24,90	25,90	25,70	25,50
rebote a 70ºC	por ciento	47,10	49,00	49,90	48,30	48,50
abrasión	mm^3	125,00	95,00	99,00	88,00	86,00

TABLA 6

Composición		**C5**	**E16**
TSR	phr	10,00	10,00
BR	phr	35,00	35,00
SSBR, extendido con aceite	phr	75,62	75,62
negro de carbón, N 339		12,00	12,00
ácido silícico (VN3)	phr	85,00	85,00
plastificante	phr	11,37	11,37
6PPD	phr	2,00	2,00
TMQ	phr	2,00	2,00
cera de protección de ozono	phr	2,50	2,50
ZnO	phr	2,50	2,50
ácido esteárico	phr	1,00	1,00
éster de ácido graso y jabones de Zn	phr	4,00	4,00
TESPD-silano	phr	6,00	-
silano con núcleo de hidrocarburo ramificado	phr	-	6,20
MBT	phr	0,10	-
TBZTD	phr	-	0,20
DPG	phr	2,00	2,00
TBBS	phr	-	2,00
CBS	phr	2,00	-
azufre	phr	2,20	1,39

Fuente de azufre		**C5**	**E16**
azufre total	mmol/phr	94	55,6
azufre libre	por ciento	73,1	46,2
donador de azufre	por ciento	0,0	0,8
silano	por ciento	26,9	53,0

Propiedades físicas		**C5**	**E16**
T-010	min	2,1	1,34
T-040	min	4,25	4,09
T-090	min	11,72	11,06
T-095	min	16,74	15,72
Δ momento de giro	dNm	18,56	18,55
viscosidad Mooney a 100ºC	unidades Mooney	68,7	72,1
dureza a TA	Shore A	69	69
dureza a 70ºC	Shore A	66	67
módulo 50%	MPa	1,45	1,47
módulo 100%	MPa	2,45	2,52
módulo 300%	MPa	10,09	11,42
resistencia a la tracción	MPa	15,1	15,4
elongación de rotura	por ciento	454	412
rebote a TA	por ciento	29	32
rebote a 70ºC	por ciento	44	47
abrasión	por ciento	100	45

TABLA 7

Composición		**C6**	**E17**	**C7**	**E18**	**E19**
NR	phr	30,000	30,000	5,000	5,000	5,000
BR	phr	-	-	15,000	15,000	15,000
SSB, funcionalizado	phr	70,000	70,000	80,000	80,000	80,000
negro de carbón	phr	5	5	5,000	5,000	5,000
ácido silícico (sílice HD)	phr	60,000	60,000	75,000	75,000	75,000
plastificante, resina	phr	12	12	10,000	10,000	10,000
Sylvares TR B115®	phr	-	-	5,000	5,000	5,000
agente antienvejecimiento	phr	5,200	5,200	5,200	5,200	5,200
cera de protección de ozono	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
ZnO	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
ácido esteárico	phr	1,000	1,000	1,000	1,000	1,000
éster de ácido graso y jabones de Zn	phr	-	-	6,000	6,000	6,000
NXT-silano con bajo VOC	phr	7,320	7,320	-	-	-
silano, SI 363® (Clase 3)	phr	-	-	9,000	9,000	9,000
MBT	phr	-	-	1,000	0,500	1,000
TBZTD	phr	-	2,000	0,250	2,000	2,000
DPG	phr	1,600	1,600	-	2,100	2,100
TBBS	phr	-	1,810	3,500	2,770	2,770
CBS	phr	2,000	-	-	-	-
AZUFRE	phr	1,700	0,420	1,700	0,440	0,440

Fuente de azufre		**C6**	**E17**	**C7**	**E18**	**E19**
azufre total	mmol/phr	73,3	40,6	63,2	30,2	30,2
azufre libre	por ciento	72,4	32,3	84,1	45,5	45,5
donador de azufre	por ciento	0	18,1	1,5	24,3	24,3
silano	por ciento	27,5	49,6	14,4	30,1	30,1

Propiedades físicas		**C6**	**E17**	**C7**	**E18**	**E19**
Mooney (ML1+4) a 100ºC	unidades Mooney	59,1	61,7	80,1	84,5	85,9
T-010	min	1,54	2,2	3,73	2,24	1,73
T-040	min	1,97	3,19	4,84	3,61	2,9
T-090	min	3,87	5,92	7,6	7,85	7,03
T-095	min	5,07	7,02	8,9	9,21	8,36
Δ momento de giro	dNm	15,39	12,62	16,68	14,2	14,48
dureza Shore A TA	Shore A	62,8	60,1	65	61,7	63,15
dureza Shore A 70’C	Shore A	61,2	58,1	62,5	59,65	60,35
resiliencia TA	por ciento	34	33,5	27	32,3	31,2
resiliencia 70ºC	por ciento	62,9	59,1	64,3	63,1	62,8
resistencia a la tracción	MPa	13,476	16,354	15,479	17,623	16,254
elongación de rotura	por ciento	333,786	450,547	318,988	372,159	341,233
tensión (módulo) - 50	MPa	1,446	1,168	1,564	1,331	1,406
tensión (módulo) - 100	MPa	2,808	2,112	3,195	2,661	2,796
tensión (módulo) - 300	MPa	13,219	10,33	15,995	14,924	15,128
abrasión	mm^3	91	52	103	66	70

TABLA 8

Composición		**C8**	**E20**	**E21**	**E22**	**E23**	**E24**	**E25**	**E26**
TSR	phr	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000	20,000
BR	phr	44,000	44,000	44,000	44,000	44,000	44,000	44,000	44,000
SSBR	phr	36,000	36,000	36,000	36,000	36,000	36,000	36,000	36,000
ácido silícico (ZEOSIL 1165 MP)	phr	95,000	95,000	95,000	95,000	95,000	95,000	95,000	95,000
plastificante	phr	45,000	45,000	45,000	45,000	45,000	45,000	45,000	45,000
6PPD	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
TMQ	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
cera de protección de ozono	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
ZnO	phr	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
ácido esteárico	phr	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
silano TESPT	phr	-	6,600	6,600	6,600	6,600	-	-	-
silano TESPD	phr	8,080	-	-	-	-	5,920	5,920	5,920
TBZTD	phr	-	1,750	-	-	-	-	-	-
DPG	phr	2,000	-	-	-	-	-	-	-
TBBS	phr	-	1,580	1,580	1,580	1,580	1,580	1,580	1,580
CBS	phr	1,600	-	-	-	-	-	-	-
Rhenogran SDT 50®	phr	-	-	4,710	-	-	4,710	-	-
DIPDIS	phr	-	-	-	-	1,370	-	-	1,370
azufre	phr	2,000	-	-	-	-	0,660	0,660	0,660
Rhenocure ZDT/s®	phr	-	-	-	3,550	-	-	3,550	-

Fuente de azufre		**C8**	**E20**	**E21**	**E22**	**E23**	**E24**	**E25**	**E26**
azufre total	mmol/phr	96,2	56,1	56,1	56,1	56,1	51,17	51,7	51,7
azufre libre	por ciento	65	0,0	0,0	0	0	39,8	39,8	39,8
donador de azufre	por ciento	11,5	11,5	0	11,5	11,5	12,4	12,4	12,4
silano	por ciento	35	49,6	88,5	88,5	88,5	47,7	47,7	47,7

Propiedades físicas		**C8**	**E20**	**E21**	**E22**	**E23**	**E24**	**E25**	**E26**
Mooney (ML 1+4)	unidades Mooney	44,9	58,7	68	59,5	59,3	96,1	60,5	68,2
T-010	min	2,37	0,63	0,51	0,63	0,5	1,63	0,62	0,62
T-040	min	6,5	2,84	2,76	2,62	2,68	2,37	4,14	3,48
T-095	min	17,6	14,67	15,72	18,3	12,83	7,65	14,19	10,27
Δ momento de giro	dNm	17,49	21,32	22,56	21,02	18,89	19	21,13	19,75
dureza Shore A TA	Shore A	61,25	63,8	64,2	63,6	62,55	67,45	64,3	64,1
dureza Shore A 70ºC	Shore A	57,35	60,5	61,25	59,35	58,7	64,2	60,85	60,75
rebote TA	por ciento	35	38,9	38,9	37,2	36,8	39,5	38	36,5
rebote 70ºC	por ciento	46,2	47,8	46,7	44,7	45,3	47	46,3	44,1
resistencia a la tracción	MPa	13,705	12,133	14,517	13,584	13,609	15,364	15,087	13,943
elongación de rotura	por ciento	698,534	486,684	556,151	559,482	581,13	624,856	585,484	602,256
tensión (módulo) - 50	MPa	0,93	1,054	1,098	1,051	1,016	1,194	1,12	1,103
tensión (módulo) - 100	MPa	1,446	1,668	1,721	1,615	1,579	1,783	1,758	1,663
tensión (módulo) - 300	MPa	4,924	6,734	6,825	6,285	6,05	6,254	6,608	5,877
densidad de energía de rotura	J/cm^3	38,794	22,645	31,513	29,657	31,083	38,241	34,484	32,944
abrasión	mm^3	74,47	29,53	30,8	29,11	32,91	40,77	30,9	32,61

TABLA 9

Composición		**C9**	**E27**	**E28**	**C10**	**E29**	**E30**
TSR	phr	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
BR	phr	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
negro de carbón, N 339	phr	15,000	13,000	13,000	45,000	45,000	45,000
ácido silícico (VN3)	phr	30,000	30,000	30,000	-	-	-
plastificante	phr	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
resinas	phr	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000	6,000
agente antienvejecimiento	phr	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
cera de protección de ozono	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
ZnO	phr	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
ácido esteárico	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
TESPT al 50% sobre negro de carbón	phr	4,000	4,000	4,000	-	6,842	6,842
Nanoprene B PM0OH VP®	phr	-	-	-	-	-	15,000
Nanoprene B M15OH VP®	phr	-	-	-	-	15,000	-
TBZTD	phr	-	1,350	1,100	-	1,632	1,632
DPG	phr	0,500	-	-	-	-	-
TBBS	phr	-	1,220	1,000			
CBS	phr	1,300	-	-	0,700	0,700	0,700
azufre	phr	1,300	0,430	0,460	1,400	-	-

Fuente de azufre		**C9**	**E27**	**E28**	**C10**	**E29**	**E30**
azufre total	mmol/phr	55,6	33,4	33,5	43,8	31,7	31,7
azufre libre	%	73,0	40,4	43,2	0,0	0,0	0,0
TBzTD	%	0,0	14,9	12,2	0,0	19,0	19,0
silano	%	27,0	44,7	44,7	100,0	81,0	81,0

Propiedades físicas		**C9**	**E27**	**E28**	**C10**	**E29**	**E30**
Mooney (ML1+4)	unid. Mooney	53,9	64,9	66,4	50,1	48,9	46
T-010	min	2,6073	2,27	2,24	3,423	1,5213	1,5598
T-040	min	4,6823	3,09	3,17	4,674	3,052	3,0893
T-095	min	8,2763	11,16	12,01	9,0702	23,6263	23,5252
Δ momento de giro	dNm	10,14	11,46	10,27	9,63	11,64	11,33
dureza TA	Shore A	50,25	54,2	51,9	52,7	57,55	57,45
dureza 70ºC	Shore A	47,9	51,8	49,25	48,35	54,5	54,65
rebote TA	%	49,9	55	52,7	45,625	47,75	43,405
rebote 70ºC	%	55,35	63,1	59,2	51,69	59,9	59,66
resistencia a la tracción	MPa	16,903	12,984	12,996	18,6567	11,8	13,5567
elongación de rotura	%	740,4	502,885	553,796	696,4333	350,1333	398,4333
tensión (módulo) - 50	MPa	0,7267	0,902	0,817	0,82	1,0933	1,1067
tensión (módulo) - 100	MPa	1,0767	4,458	1,273	1,2533	1,93	1,9667
tensión (módulo) - 300	MPa	4,2967	6,512	5,47	6,12	10,6767	10,1733
abrasión		49,57	34,95	37,35	48,01	28,99	22,4

TABLA 10

Composición		**C11**	**E31**	**E32**	**E33**	**E34**
NR	phr	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
negro de carbón, N 121	phr	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
ácido silícico ZEOSIL 1165 MP	phr	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
cera de protección de ozono	phr	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
silano TESPT	phr	5,000	4,727	4,343	4,343	3,959
silano TESPD	phr	-	-	-	-	-
agente antienvejecimiento	phr	2,500	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO	phr	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
ácido esteárico	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
agente auxiliar de procesamiento	phr	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
TBZTD	phr	-	2,067	2,067	2,067	2,067
DPG	phr	1,000	1,000	1,000	-	1,000
TBBS	phr	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900
azufre	phr	1,800	-	0,079	0,079	0,158

Fuente de azufre		**C11**	**E31**	**E32**	**E33**	**E34**
azufre total	mmol/phr	93,8	43,1	42,7	42,7	42,3
azufre libre	%	60,0	0,0	5,8	5,8	11,7
TBzTD	%	0,0	17,6	17,7	17,8	17,9
silano	%	40	82,4	76,4	76,4	70,4

Propiedades físicas		**C11**	**E31**	**E32**	**E33**	**E34**
Mooney (ML 1+4)	unidades Mooney	53,4	51,8	51,2	52,5	50,4
T-005	min	1,3748	1,5358	1,5517	1,8198	1,5935
T-040	min	2,4163	3,4834	3,2277	3,7702	3,0482
T-095	min	6,1588	15,0135	13,7017	17,7655	12,6697
Δ momento de giro	dNm	21,89	17,83	17,8	16,99	17,74
dureza Shore A TA	Shore A	67,35	63,7	63,15	61,5	63,3
dureza Shore A 70ºC	Shore A	67,1	61,1	60,35	59,15	60,75
resiliencia TA	%	56,525	52,42	51,87	52,1	51,825
resiliencia 70ºC	%	68,6	66,375	66,915	66,37	65,88
resistencia a la tracción	MPa	1,79	1,42	1,4867	1,4233	1,37
elongación de rotura	%	3,6033	2,7567	2,9067	2,78	2,6333
tensión (elongación) - 50	MPa	16,81	16,1967	17,1233	16,21	15,9233
tensión (elongación) - 100	MPa	25,4833	23,18	23,0933	23,3967	24,03
tensión (elongación) - 300	MPa	475,0333	436,8667	416,8667	439,9667	454,2
abrasión	mm^3	110	58	70	64	69

TABLA 11

Composición		**C11**	**E35**	**E36**	**E37**	**E38**
NR	phr	100,000	100,000	100,000	100,000	100,000
negro de carbón, N 121	phr	5,000	5,000	5,000	5,000	5,000
ácido silícico ZEOSIL 1165 MP	phr	50,000	50,000	50,000	50,000	50,000
cera de protección de ozono	phr	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
silano TESPT	phr	5,000	-	-	-	-
silano TESPD	phr	-	8,482	7,792	7,792	7,103
agente antienvejecimiento	phr	2,500	2,500	2,500	2,500	2,500
ZnO	phr	3,000	3,000	3,000	3,000	3,000
ácido esteárico	phr	2,000	2,000	2,000	2,000	2,000
agente auxiliar de procesamiento	phr	4,000	4,000	4,000	4,000	4,000
TBZTD	phr	-	2,067	2,067	2,067	2,067
DPG	phr	1,000	1,000	1,000	-	1,000
TBBS	phr	1,900	1,900	1,900	1,900	1,900
azufre	phr	1,800	-	0,079	0,079	0,158

Fuente de azufre		**C11**	**E35**	**E36**	**E37**	**E38**
azufre total	mmol/phr	93,8	42,9	42,8	42,5	42,1
azufre libre	%	60,0	0,0	5,800	5,800	11,700
TBzTD	%	0,0	17,7	17,900	17,900	18,000
silano	%	40	82,3	76,3	76,3	70,2

Propiedades físicas		**C11**	**E35**	**E36**	**E37**	**E38**
Mooney (ML 1+4)	unidades Mooney	53,4	45,7	46,5	49,2	47,2
T-005	min	1,3748	1,7425	1,9427	2,6123	1,997
T-040	min	2,4163	6,3567	5,1857	6,6093	4,389
T-095	min	6,1588	23,1908	21,8623	25,2527	20,7663
Δ momento de giro	dNm	21,89	16,75	18,02	15,88	18,74
dureza Shore A TA	Shore A	67,35	63,9	64,55	63,4	66,6
dureza Shore A 70ºC	Shore A	67,1	58,05	61,4	50,3	62,55
resiliencia TA	%	56,525	39,92	42,755	44,755	44,275
resiliencia 70ºC	%	68,6	51,005	55,16	59,665	57,66
resistencia a la tracción	MPa	1,79	1,3033	1,43	1,4	1,52
elongación de rotura	%	3,6033	2,1333	2,5033	2,57	2,79
tensión (elongación) - 50	MPa	16,81	11,6633	13,7267	14,7333	15,1733
tensión (elongación) - 100	MPa	25,4833	21,5433	21,57	23,2667	19,8433
tensión (elongación) - 300	MPa	475,0333	513,3667	461,3667	467,5333	402,5333
abrasión	mm^3	110	91	80	67	64

Informaciones adicionales para las tablas anteriores:

El silano usado en los ejemplos con núcleo de hidrocarburo ramificado es en cada caso igual y se describe en el documento US 11/617.663 en el ejemplo 2 del mismo.

- Tabla 1: Mezcla de banda de rodadura de turismos incluyendo prueba de neumático.

- Tabla 2: Mezcla de banda de rodadura de turismos incluyendo prueba de neumático, comparación de tres tipos de silano y comparación con un sistema de vulcanización usado habitualmente (ej. C3, contenido de azufre bajo, ningún donador de azufre).

- Tabla 3: Mezcla de banda de rodadura de turismos, variaciones de la dosis de azufre.

- Tabla 4: Mezcla de banda de rodadura de turismos, variaciones de la dosis de azufre y del tipo de silano.
- Tabla 5: Mezcla de banda de rodadura de turismos, variaciones de la dosis de azufre y de donador de azufre para silano de la clase 2.
- Tabla 6: Mezcla de banda de rodadura de turismos, silano con núcleo de hidrocarburo ramificado en diferentes composiciones de mezcla.
- Tabla 7: Mezcla de banda de rodadura de turismos, uso de silano de clase 2 y de clase 3.
- Tabla 8: Mezcla de banda de rodadura de turismos, uso de diferentes ditiofosfatos como donador de azufre.
- Tabla 9: Mezcla de pared lateral, uso de ácido silícico o microgel que contiene grupos OH como carga.
- Tabla 10: Mezcla de banda de rodadura de camiones con dos tipos de silano.
- Tabla 11: Mezcla de banda de rodadura de camiones con dos tipos de silano.

REIVINDICACIONES

1.- Mezcla de caucho para aplicaciones en la banda de rodadura de turismos que contiene:

- de 30 a 100 phr de al menos un caucho de dieno;

- de 45 a 200 phr de al menos una carga, estando presente ácido silícico como carga en cantidades de desde 45 hasta 150 phr;

- de 0 a 200 phr de aditivos adicionales;

- un sistema de vulcanización con azufre que contiene azufre libre, donador de azufre y silano, teniendo el silano una relación de S:Si menor de 1,6 y siendo el número de átomos de Si mayor de o igual a 1 y presentando una relación de Mw por átomo de Si menor de 390 g/mol, con una concentración de azufre conseguida mediante estos componentes de entre 0,035 y 0,07 mhr, ascendiendo el porcentaje de azufre libre a del 20 al 50% y el porcentaje del donador de azufre a del 5 al 20% y el porcentaje de silano a del 50 al 70% y

- de 0,1 a 10 phr de al menos un acelerador de la vulcanización.

2.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque el acelerador de la vulcanización se selecciona del grupo compuesto por aceleradores de sulfenamida y aceleradores de tiuram, que no son donadores de azufre.

3.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque el donador de azufre se selecciona del grupo compuesto por disulfuros de tiuram o tiofosfatos.

4.- Uso de una mezcla de caucho según la reivindicación 1, para la producción de un neumático.

5.- Uso de una mezcla de caucho según la reivindicación 1, para la producción de una cámara de aire, de un resorte neumático, de un amortiguador de goma, de una correa o de una cinta.