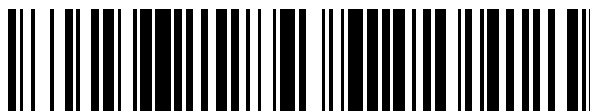


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 794 785**

51 Int. Cl.:

C08C 19/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

C08F 299/00 (2006.01)

C08L 19/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.02.2017 PCT/EP2017/053722**

87 Fecha y número de publicación internacional: **09.11.2017 WO17190859**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2017 E 17708703 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3452518**

54 Título: **Mezcla de caucho, vulcanizado de la mezcla de caucho y neumático de vehículo**

30 Prioridad:

04.05.2016 DE 102016207744

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

19.11.2020

73 Titular/es:

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

**Vahrenwalder Strasse 9
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**HERZOG, KATHARINA;
RECKER, CARLA;
GROSSE, JULIA y
PRUSS, NOA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 794 785 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, vulcanizado de la mezcla de caucho y neumático de vehículo

5 La invención se refiere a una mezcla de caucho, en particular para neumáticos de vehículos, a un vulcanizado de la mezcla de caucho y a un neumático de vehículo.

Las composiciones de caucho de los componentes individuales de neumáticos de vehículo, en particular la composición de la banda de rodadura, determinan en gran medida sus propiedades de conducción.

10 Para influir en las propiedades de la mezcla y del vulcanizado se incorporan a las mezclas los más diversos aditivos y/o se utilizan polímeros especiales. Como ejemplos de aditivos se pueden mencionar a este respecto materiales de carga (por ejemplo, negro de humo), plastificantes, agentes antienviejecimiento y sistemas de reticulación constituidos por azufre, aceleradores y activadores.

15 Mediante la reticulación de las cadenas de polímero utilizando el sistema de vulcanización se crea una red química tridimensional de malla ancha, mediante la cual la mezcla de caucho, en función de la densidad de reticulación, se vuelve, por ejemplo, más dura y más resistente a la formación de grietas, presentando, en particular una mayor resistencia al desgarre progresivo.

20 En la reticulación se forman los denominados nudos de red, en los que las cadenas de polímero se unen entre sí, concretamente, en general, a través de puentes, tales como, por ejemplo, puentes de azufre en la reticulación con azufre de cauchos de dieno.

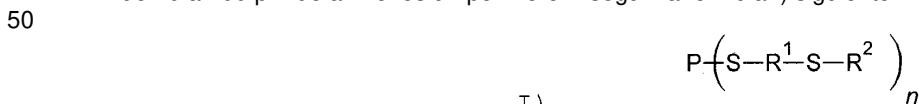
25 Los nudos de red habitualmente se distribuyen estadísticamente, ya que están disponibles esencialmente más sitios de reticulación (es decir, dobles enlaces de cauchos de dieno, especialmente en la reticulación con azufre) que los nudos de red que se forman durante la vulcanización. Debido a la distribución estadística, las propiedades físicas esenciales de los vulcanizados solo pueden mejorarse de forma limitada. En particular, las propiedades o predictores para el conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en mojado y la resistencia a la abrasión son de interés, a este respecto, para cumplir con las crecientes exigencias para neumáticos de vehículos que contienen los vulcanizados.

35 El documento WO2008/076875A1 describe una composición constituida por a) un polímero elastomérico no reticulado y b) un modificador sulfurado de la fórmula AS-Y-Z_m, en la que Y se define como aralquilo, arilo, alquilo o dialquíler C₁₂-C₁₀₀ y adicionalmente puede estar opcionalmente sustituido. El vulcanizado divulgado en el documento WO2008/076875A1 presenta una menor resistencia a la rodadura en presencia de ácido silícico como material de carga.

40 Por lo tanto, el objetivo de la invención sobre la base del estado de la técnica consiste en proporcionar una mezcla de caucho reticulado con azufre, en particular para neumáticos de vehículos, que se caracterice por una mejora adicional en el conflicto de objetivos entre el comportamiento de resistencia a la rodadura y las propiedades de agarre en mojado, manteniendo al mismo nivel o incluso mejorando las otras propiedades, en particular la resistencia a la abrasión.

45 Este objetivo se logra con una mezcla de caucho que contiene al menos los componentes siguientes:

- al menos un material de carga y
- de 10 a 100 phr de al menos un polímero A según la fórmula I) siguiente:



en la que

55 S es un átomo de azufre, y

P es una cadena polimérica que se puede obtener mediante polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado y dado el caso uno o más compuestos vinilaromáticos y que dado el caso se ha modificado en el extremo de la cadena,

60 R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₁, arilo C₆-C₁₁, aralquilo C₇-C₁₁ y dialquil C₂-C₁₁-éter, preferentemente alquilo C₁-C₁₁, de forma más preferida alquilo C₁-C₈,

R² se selecciona independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₁, arilo C₆-C₁₁, aralquilo C₇-C₁₁, dialquil C₂-C₁₁-éter y -SiR³R⁴R⁵ en el que R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₆ y

aralquilo C₇-C₁₆ y R² se selecciona preferentemente independientemente de entre H y -SiR³R⁴R⁵ en el que R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₆ y aralquilo C₇-C₁₆, y

5 n es un número entero seleccionado de entre 1 a 200, preferentemente de entre 1 a 100, de forma más preferida de entre 1 a 50,

en la que el o los grupos -S-R¹-S-R² están unidos al esqueleto de la cadena polimérica P.

10 Sorprendentemente, se ha descubierto que mediante al menos un polímero A según la forma de realización anterior en combinación con al menos un material de carga se mejora el conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en húmedo, y concretamente con la misma o una mejor resistencia a la abrasión.

15 Simultáneamente, las propiedades restantes del neumático permanecen en un nivel aproximadamente igual de alto o incluso se mejoran, en particular las propiedades de desgarrar de la mezcla de caucho permanecen en un nivel aproximadamente igual de alto o incluso se mejoran.

20 Otro objetivo en el que se basa la presente invención consiste en proporcionar un neumático de vehículo que presente una mejora con respecto al estado de la técnica en lo que se refiere al conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en mojado, en el que la resistencia a la abrasión permanece al menos al mismo nivel o incluso se mejora. El objetivo se logra presentando el neumático de vehículo al menos en un componente al menos un vulcanizado de al menos una mezcla de caucho reticulable con azufre con las características mencionadas anteriormente o que se explican con más detalle a continuación.

25 Los neumáticos de vehículo que contienen la mezcla de caucho según la invención en al menos un componente, preferentemente al menos en la banda de rodadura, presentan una resistencia a la rodadura mejorada, y por lo tanto reducida, con una mejora simultánea en el conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en mojado.

30 Por neumáticos de vehículo se entiende en el contexto de la presente invención llantas neumáticas para vehículos y neumáticos de goma maciza, incluidos neumáticos para vehículos para la industria y la construcción, neumáticos para camiones, automóviles y vehículos de dos ruedas.

35 La mezcla de caucho según la invención también es adecuada para otros componentes de neumáticos de vehículo, tales como, por ejemplo, en particular la pared lateral, el perfil de la llanta, así como componentes internos del neumático. La mezcla de caucho según la invención también es adecuada para otros artículos técnicos de caucho, tales como fuelles, cintas transportadoras, resortes neumáticos, cintos, correas o mangueras, así como suelas de zapatos.

40 A continuación se describen con más detalle los componentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención. Todas las formas de realización también se aplican al neumático de vehículo según la invención que presenta la mezcla de caucho según la invención en al menos un componente.

45 Es esencial para la invención que la mezcla de caucho contenga de 10 a 100 phr de al menos un polímero A según la fórmula I) mostrada anteriormente.

En el contexto de la presente invención, se entiende que "polímero A" significa un polímero de la fórmula I) descrita anteriormente con las características descritas anteriormente, incluidas las formas de realización y las características mencionadas a continuación.

50 El polímero A se produce mediante un procedimiento que comprende las etapas siguientes:

(i) polimerizar aniómicamente al menos un dieno conjugado y opcionalmente uno o más compuestos vinilaromáticos para obtener una cadena de polímero vivo aniónico,

55 (ii) terminar la polimerización y

(iii) hacer reaccionar la cadena polimérica con un compuesto de la fórmula II) siguiente en presencia de un iniciador por radicales:



60 en la que

S es un átomo de azufre,

R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₁, arilo C₆-C₁₁, aralquilo C₇-C₁₁ y dialquil C₂-C₁₁-éter, preferentemente alquilo C₁-C₁₁, de forma particularmente preferida alquilo C₁-C₈,

y R² se selecciona independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₁, arilo C₆-C₁₁, aralquilo C₇-C₁₁, dialquil C₂-C₁₁-éter y -SiR³R⁴R⁵ en el que R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₆ y aralquilo C₇-C₁₆ y R² se selecciona preferentemente independientemente de entre H y -SiR³R⁴R⁵ en el que R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₆ y aralquilo C₇-C₁₆.

La cadena polimérica P del polímero se puede obtener mediante polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado y dado el caso uno o más compuestos vinilaromáticos, generalmente en presencia de un iniciador. Después de terminar la polimerización, la cadena polimérica P se hace reaccionar con un compuesto de la fórmula II) en presencia de un iniciador por radicales. Como resultado, el esqueleto de la cadena polimérica se modifica por medio de al menos un grupo de la fórmula -S-R¹-S-R². Según la invención, se utiliza un polímero en la mezcla de caucho cuya cadena polimérica está modificada en el esqueleto por medio de hasta 200 grupos de la fórmula -S-R¹-S-R². La modificación del esqueleto del polímero significa, a este respecto, una modificación de una unidad de repetición (unidad monomérica) de la cadena polimérica que no sea una unidad de repetición terminal (presente en un extremo) y en la que la unidad de repetición se deriva de un dieno conjugado. Por ejemplo, la modificación del esqueleto corresponde en una cadena polimérica compuesta por las unidades monoméricas M₁ a M₁₀₀₀ a una modificación en una o más de las unidades monoméricas M₂ a M₉₉₉. Una modificación en las unidades monoméricas M₁ y/o M₁₀₀₀ no es una modificación del esqueleto de la cadena polimérica en el sentido de la presente invención, sino una modificación del extremo de la cadena polimérica (modificación del extremo de la cadena). Una unidad de repetición puede estar modificada con un máximo de un grupo de la fórmula -S-R¹-S-R².

El polímero A es, por lo tanto, un polímero modificado a lo largo de las cadenas. Una modificación de este tipo a lo largo de la cadena polimérica también se denomina "modificación del esqueleto". La modificación se realiza preferentemente en dobles enlaces vinílicos, tal como están presentes, por ejemplo, en el caso de polibutadieno o copolímeros de estireno-butadieno, o, pueden ser según la microestructura establecida.

En la mezcla de caucho según la invención, los polímeros A (así como polímeros de otros cauchos de dieno dado el caso presentes) se reticular con azufre durante la vulcanización en dobles enlaces accesibles de las cadenas de polímero. A este respecto, los átomos de azufre unidos a R² de los grupos laterales -S-R¹-S-R² después de realizar una disociación del grupo R² pueden intervenir adicionalmente en la vulcanización en el sistema de vulcanización con azufre presente (véase más adelante) y formar nudos de red locales.

Para el experto en la técnica, está claro que la información relacionada con el polímero según la fórmula I) anterior se refiere al estado inicial de los componentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre y que los grupos protectores se disocian durante el proceso de mezclado (con los otros componentes habituales de una mezcla de caucho para neumáticos de vehículos) y/o durante la vulcanización y los respectivos átomos de azufre reaccionan químicamente.

La arquitectura de estos (posibles) nudos de red adicionales puede verse influenciada por el ajuste dirigido de los monómeros involucrados. A este respecto la secuencia de los monómeros con dobles enlaces vinílicos desempeña un papel particularmente importante, ya que en este caso el modificador II) se une preferentemente a los mismos mediante una reacción de tiol-eno.

Se ha descubierto que los vulcanizados de la mezcla de caucho según la invención presentan una mejora en el conflicto de objetivos entre los indicadores de resistencia a la rodadura y de agarre en húmedo en comparación con la técnica anterior. Simultáneamente, la resistencia a la abrasión permanece en un nivel comparable o incluso se mejora.

Los extremos de cadena de la cadena polimérica P pueden estar modificados opcionalmente, total o parcialmente, por medio de grupos funcionales. Los grupos modificadores del extremo de la cadena, su generación en un polímero durante la polimerización, por ejemplo por medio de iniciadores funcionales, y/o su unión al extremo de la cadena de un polímero producido por polimerización aniónica son conocidos por el experto en la técnica y se describen, por ejemplo, en los documentos WO 2014/040640, WO 2014/040639, WO2015/010710, WO 2015/086039 y WO 2015/055252, así como en la solicitud de patente europea N^o 15 181 760.8, que se incorporan al presente documento por referencia. La modificación opcional del extremo de cadena de la cadena polimérica P también puede realizarse opcionalmente por medio de un grupo -S-R¹-S-R², pero estos grupos no se tienen en cuenta al determinar el valor del parámetro n en la fórmula I).

Los ejemplos de dienos conjugados adecuados para la producción de la cadena polimérica P incluyen: 1,3-butadieno, 2-(alquil C₁-C₅)-1,3-butadieno, especialmente isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno y 1,3-ciclooctadieno. Se puede utilizar una mezcla de dos o más dienos conjugados. Los dienos conjugados preferidos incluyen: 1,3-butadieno e isopreno. En una forma de realización, el dieno conjugado es 1,3-butadieno.

El, al menos un, dieno conjugado se utiliza preferentemente en la producción de la cadena polimérica P en una cantidad total del 30 al 100% en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros.

El compuesto vinilaromático opcionalmente utilizado para la producción de la cadena polimérica P incluye compuestos monovinilaromáticos, es decir compuestos con solo un grupo vinilo unido a un grupo aromático, y compuestos divinilaromáticos, trivinilaromáticos, etc., que presentan dos o más grupos vinilo unidos a un grupo aromático. Los ejemplos de compuestos vinilaromáticos que pueden utilizarse opcionalmente con al menos un dieno para preparar la cadena polimérica P incluyen: estireno, estireno sustituido con alquilo C₁-C₄, especialmente 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilestireno, 2,4,6-trimetilestireno, α-metilestireno, 2,4-diisopropilestireno y 4-terc-butilestireno, estilbenceno, vinilbencildimetilamina, (4-vinilbencil)dimetilaminoetil-éter, N,N-dimetilaminoetilestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina, así como compuestos divinilaromáticos, en particular 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno. Se puede utilizar una mezcla de dos o más de los mismos. Un compuesto vinilaromático que se utiliza con preferencia es un compuesto monovinilaromático, de forma particularmente preferida estireno.

Los compuestos aromáticos de vinilo se pueden utilizar generalmente en una cantidad total de hasta el 70% en peso, en particular del 5 al 70% en peso, preferentemente de hasta el 60% en peso y de forma aún más preferida de hasta el 50% en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros, con la condición de que se utilicen compuestos divinilaromáticos, trivinilaromáticos y compuestos vinilaromáticos con más de tres grupos vinilo en una cantidad total no superior al 1% en peso, con respecto a la cantidad total de monómeros. Aunque no hay limitaciones generales sobre el nivel de estireno utilizado para producir la cadena polimérica, el estireno representa típicamente del 5 al 70% en peso, preferentemente del 5 al 60% en peso y de forma particularmente preferida del 5 al 50% en peso de la cantidad total de monómeros: una cantidad inferior al 5% en peso de estireno puede conducir a un equilibrio deteriorado de resistencia a la rodadura, resistencia al deslizamiento en húmedo y resistencia a la abrasión, así como a propiedades de resistencia mecánica reducidas, mientras que una cantidad superior al 70% en peso puede tener como consecuencia mayores pérdidas por histéresis.

Pueden utilizarse comonómeros distintos al dieno conjugado y al compuesto vinilaromático en la producción de la cadena polimérica P e incluyen monómeros acrílicos tales como acrilonitrilo, acrilatos, por ejemplo ácido acrílico, acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de propilo y acrilato de butilo, y metacrilatos, por ejemplo metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de propilo y metacrilato de butilo. La cantidad total de monómeros distintos del dieno conjugado y el compuesto vinilaromático es preferentemente no superior al 10% en peso, de forma particularmente preferida no superior al 5% en peso de todos los monómeros. En una forma de realización particularmente preferida, no se utilizan otros comonómeros aparte del dieno conjugado y dado el caso el compuesto vinilaromático.

En una forma de realización particularmente preferida, la cadena polimérica P puede obtenerse mediante copolimerización aleatoria de 1,3-butadieno como dieno conjugado con estireno como compuesto vinilaromático, utilizándose preferentemente estireno en una cantidad del 5 al 70% en peso.

La cadena polimérica P puede ser un copolímero aleatorio o de bloque. La cadena polimérica P también puede presentar secciones poliméricas de diferentes microestructuras, cada una con una distribución aleatoria de estireno.

Preferentemente, el 40% en peso o más de las unidades de repetición de estireno se incorporan individualmente en la cadena polimérica, y el 10% en peso o menos son "bloques" de ocho o más unidades de estireno que se incorporan secuencialmente. Un polímero fuera de estos límites puede conducir a mayores pérdidas por histéresis. La longitud de las unidades vinilaromáticas incorporadas secuencialmente, incluidas las unidades de repetición de estireno, se puede determinar mediante un procedimiento de ozonólisis-cromatografía de permeación en gel, que fue desarrollado por Tanaka et al. Polymer, Vol. 22, 1721-1723 (1981)).

La polimerización del, al menos un, dieno conjugado y dado el caso uno o más compuestos vinilaromáticos para obtener la cadena polimérica P se lleva a cabo generalmente en presencia de uno o más iniciadores. Los iniciadores adecuados incluyen compuestos organometálicos, especialmente compuestos de organolitio, por ejemplo, etil-litio, propil-litio, n-butil-litio, sec-butil-litio, terc-butil-litio, fenil-litio, hexil-litio, 1,4-dilitio-n-butano, 1,3-di(2-litio-2-hexil)benceno y 1,3-di(2-litio-2-hexil)benceno y 1,3-di(2-litio-2-propil)benceno. De entre los mismos se prefieren n-butil-litio y sec-butil-litio. La cantidad del iniciador se selecciona sobre la base de la cantidad de monómero que se va a polimerizar y el peso molecular objetivo de la cadena polimérica P. La cantidad total de iniciador es típicamente de 0,05 a 20 mmol, preferentemente de 0,1 a 10 mmol por 100 g de monómeros (cantidad total de monómeros polimerizables).

También se puede añadir un compuesto coordinador polar a la mezcla de monómeros o a la reacción de polimerización para ajustar la microestructura del resto de dieno conjugado, es decir el contenido de enlaces de vinilo o la distribución de la composición de cualquier compuesto vinilaromático dado el caso presente en la cadena polimérica P. Se pueden utilizar dos o más compuestos coordinadores polares al mismo tiempo. Los compuestos coordinadores polares son generalmente bases de Lewis, y las bases de Lewis ejemplares adecuadas incluyen: compuestos de éter tales como dietiléter, di-n-butiléter, etilenglicol dietiléter, etilenglicoldibutiléter, dietilenglicoldimetiléter, propilenglicoldimetiléter,

propilenglicoldietiléter, propilenglicoldibutiléter, (alquil C₁-C₈)tetrahidrofuriléter (incluidos metiltetrahidrofuriléter, etiltetrahidrofuriléter, propiltetrahidrofuriléter, butiltetrahidrofuriléter, hexiltetrahidrofuriléter y octiltetrahidrofuriléter), tetrahidrofurano, 2,2-(bistetrahidrofurfuril)propano, bissetrahidrofurfurilformal, éter metílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, éter etílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, éter butílico de alcohol tetrahidrofurfurílico, α -metoxitetrahidrofurano, dimetoxibenceno y dimetoxietano, y también aminas terciarias tales como trietilamina, piridina, N,N,N',N'-tetrametiletilendiamina, dipiperidinetano, éter metílico de N,N-dietiletanolamina, éter etílico de N,N-dietiletanolamina, N,N-dietiletanolamina y dimetil-N,N-tetrahidrofurfurilamina. Se describen ejemplos de compuestos coordinadores polares preferidos en el documento WO 2009/148932, que se incorpora al presente documento por referencia.

El compuesto coordinador polar se añade típicamente en una relación molar de compuesto coordinador polar con respecto a compuesto iniciador de 0,012:1 a 10:1, preferentemente de 0,1:1 a 8:1 y de forma particularmente preferida de 0,25:1 a aproximadamente 6:1.

El procedimiento de polimerización utilizado para producir la cadena polimérica se lleva a cabo preferentemente como una polimerización en solución en la que el polímero formado es esencialmente soluble en la mezcla de reacción, o como una polimerización en suspensión/(en suspensión) trifásica en la que el polímero formado es esencialmente insoluble en la mezcla de reacción. La cadena polimérica P se obtiene preferentemente en una polimerización en solución. Se utiliza convencionalmente como disolvente un hidrocarburo que no desactiva el iniciador, el compuesto coordinador o la cadena polimérica activa. Se pueden utilizar dos o más disolventes en combinación. Los disolventes ejemplares incluyen disolventes alifáticos y aromáticos. Los ejemplos específicos incluyen (incluidos todos los isómeros constitucionales): propano, butano, pentano, hexano, heptano, octano, buteno, propeno, penteno, benceno, tolueno, etilbenceno y xileno. La polimerización en solución se lleva a cabo generalmente a una presión no superior a 10 MPa (absoluta), preferentemente en un intervalo de temperatura de 0 a 120 °C. La polimerización puede llevarse a cabo de forma discontinua, continua o semicontinua.

En el polímero elastomérico de fórmula I), R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₁, arilo C₆-C₁₁, aralquilo C₇-C₁₁ y dialquilo C₂-C₁₁-éter, preferentemente alquilo C₁-C₁₁, de forma particularmente preferida alquilo C₁-C₈. Los ejemplos seleccionados para R¹ son etilideno [-(CH₂)₂-], propilideno [-(CH₂)₃-] y hexilideno [-(CH₂)₆-].

R² se selecciona independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₁, arilo C₆-C₁₁, aralquilo C₇-C₁₁, dialquilo C₂-C₁₁-éter y -SiR³R⁴R⁵, en la que R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₆ y aralquilo C₇-C₁₆. R² se selecciona preferentemente independientemente de entre H y -SiR³R⁴R⁵, en la que R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₆ y aralquilo C₇-C₁₆. Ejemplos seleccionados para R² son -SiMe₃, -SiEt₃, -SiPr₃, -SiBu₃, -SiMe₂Et, -SiMe₂Pr, -SiMe₂Bu, -SiMe₂(C₆H₁₃) y -SiMe₂(C₈H₁₇), en los que Pr es n-propilo o i-propilo y Bu es n-butilo, t-butilo o i-butilo.

Ejemplos seleccionados para la subestructura -S-R¹-S-R² en la fórmula I) y la fórmula II) son -S-(CH₂)₂-S-SiMe₃, -S-(CH₂)₂-S-SiMe₂Et, -S-(CH₂)₂-S-SiMe₂Pr, -S-(CH₂)₂-S-SiMe₂Bu, -S-(CH₂)₂-S-SiEt₃, -S-(CH₂)₃-S-SiMe₃, -S-(CH₂)₃-S-SiMe₂Et, -S-(CH₂)₃-S-SiMe₂Pr, -S-(CH₂)₃-S-SiMe₂Bu, -S-(CH₂)₃-S-SiEt₃, -S-(CH₂)₆-S-SiMe₃, -S-(CH₂)₆-S-SiMe₂Et, -S-(CH₂)₆-S-SiMe₂Pr, -S-(CH₂)₆-S-SiMe₂Bu y -S-(CH₂)₆-S-SiEt₃.

n es un número entero seleccionado de 1 a 200, preferentemente de 1 a 100, de forma particularmente preferida de 1 a 50.

La etapa (i) del procedimiento corresponde a la producción de la cadena polimérica P descrita anteriormente, y para detalles y condiciones, así como formas de realización preferidas, remítase a la producción de la cadena polimérica P descrita anteriormente.

La polimerización aniónica de la etapa (i) y, por lo tanto, la cadena de polímero vivo aniónico obtenida se termina en la etapa (ii). Esta terminación de la polimerización o de la cadena puede realizarse de una forma convencionalmente conocida por medio de una fuente de protones o un reactivo funcional. Un agente para terminar la cadena contiene al menos un átomo de hidrógeno activo que puede reaccionar con el extremo de la cadena de polímero aniónico y protonarlo. Se pueden utilizar uno o dos o más terminadores de cadena en combinación. Los terminadores de cadena adecuados incluyen agua (vapor de agua), alcoholes, aminas, mercaptanos y ácidos orgánicos, preferentemente alcoholes y de forma particularmente preferida alcoholes C₁-C₄, preferentemente metanol y etanol y de forma particularmente preferida metanol. En lugar de, o junto con, el terminador de cadena, también se pueden utilizar uno o más compuestos que modifican el extremo de la cadena para modificar la cadena polimérica en los extremos de la cadena. El experto en la técnica conoce los compuestos correspondientes del estado de la técnica, y se remitirá, a modo de ejemplo, a la divulgación de los documentos ya mencionados anteriormente WO 2014/040640, WO 2014/040639, WO 2015/086039 y WO 2015/055252.

Después de la terminación de la cadena en la etapa (ii), el polímero obtenido desactivado en los extremos de la cadena se hace reaccionar con un compuesto de fórmula II) en presencia de un iniciador por radicales. La reacción conduce a la modificación del esqueleto de la cadena polimérica y, por lo tanto, a un polímero elastomérico de fórmula I). La modificación de la etapa (iii) se lleva a cabo típicamente directamente después de la etapa (ii). Opcionalmente, sin

embargo, el disolvente puede eliminarse y/o reemplazarse después de la etapa (ii) antes de que se lleve a cabo la modificación de la etapa (iii).

5 La cantidad del o de los compuestos de la fórmula II) añadidos en la etapa (iii) depende de la longitud de la cadena polimérica P y del índice n deseado en la fórmula I). Esta cantidad es típicamente del 0,01 al 10% en peso, con respecto a la cantidad total de todos los monómeros, preferentemente del 0,025 al 7,5% en peso y de forma particularmente preferida del 0,05 al 5% en peso.

10 El iniciador por radicales se añade típicamente en una cantidad del 1 al 25% en moles, preferentemente del 2 al 20% en moles, con respecto a la cantidad de los compuestos de fórmula II) utilizados. La reacción en la etapa (iii) se lleva a cabo generalmente a una temperatura de 50 a 180 °C, preferentemente de 60 a 150 °C.

15 El iniciador por radicales utilizado en la etapa (iii) puede seleccionarse, por ejemplo, de entre peróxidos, iniciadores azoicos y fotoiniciadores, y pueden utilizarse dos o más iniciadores por radicales en combinación. Se utiliza preferentemente un peróxido como iniciador por radicales, por ejemplo, peróxido de lauroilo, peróxido de dicumilo, peróxido de benzoilo, peróxido de terc-butilo o 1,1-di(terc-butil-peroxi)-3,3,5-trimetilciclohexano. Un ejemplo de un iniciador azoico es 2,2'-azobis(2-metilpropionitrilo).

20 La mezcla de reacción obtenida en la etapa (iii) se procesa típicamente por procedimientos convencionales, obteniéndose así el polímero A. El procesamiento significa la eliminación del disolvente por destilación o evaporación al vacío. A este respecto, pueden estar incluidos como parte del polímero A otros polímeros, así como constituyentes o productos habituales de reacciones secundarias de la polimerización deseada como parte de la composición de polímero, que se forman en el proceso de polimerización pero no representan ningún polímero elastomérico según la fórmula I) de la invención.

25 Los datos de cantidades de 10 a 100 phr del polímero A, o las formas de realización preferidas, se refieren así a la cantidad total de polímero A contenido que incluye componentes contenidos como impurezas habituales seleccionados de (i) componentes que se obtienen como resultado de la polimerización para obtener la cadena polimérica P o se añaden a la polimerización, y (ii) componentes que permanecen después de la eliminación del disolvente de la polimerización.

30 Según una forma de realización ventajosa de la invención, la mezcla de caucho contiene 100 phr de polímero A, es decir, no contiene ningún otro caucho y todos los demás datos en peso se refieren al 100% en peso de polímero A, con la excepción descrita anteriormente de que puede haber presencia de impurezas.

35 Según una forma de realización ventajosa adicional de la invención, la mezcla de caucho contiene de 10 a 90 phr, de forma particularmente preferida de 40 a 90 phr, del polímero A en combinación con de 10 a 90 phr o de forma particularmente preferida de 10 a 60 phr, de al menos un caucho adicional.

40 El, al menos un, caucho adicional se selecciona preferentemente, a este respecto, del grupo que consiste en poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o cauchos líquidos (con un peso molecular Mw según CPG superior a 20.000 g/mol) 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 terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado y/o copolímero de isopreno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado.

45 En particular, el caucho de nitrilo, el caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, el caucho de cloropreno, el caucho de butilo, el caucho de halobutilo o el caucho de etileno-propileno-dieno se utilizan en la fabricación de artículos técnicos de caucho, tales como cinturones, correas y mangueras, y/o suelas de zapatos.

50 El caucho adicional es preferentemente al menos un caucho de dieno adicional. El polímero A contenido también representa un caucho de dieno.

55 Se denominan cauchos de dieno a los cauchos que se forman polimerizando o copolimerizando dienos y/o cicloalquenos y, por lo tanto, presenta enlaces dobles C=C en la cadena principal o en los grupos laterales.

60 El, al menos un, caucho de dieno adicional se selecciona preferentemente del grupo que consiste en poliisopreno sintético (IR) y poliisopreno natural (NR) y caucho de estireno-butadieno (SBR) y polibutadieno (BR).

65 El poliisopreno natural y/o sintético de todas las formas de realización puede ser tanto cis-1,4-poliisopreno como 3,4-poliisopreno. Sin embargo, se da preferencia al uso de cis-1,4-poliisoprenos con un contenido de cis 1,4 > 90% en peso. Por una parte, dicho poliisopreno se puede obtener mediante polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores Ziegler-Natta o utilizando litio-alquilos finamente divididos. Por otra parte, el caucho natural (NR) es un poliisopreno cis-1,4, siendo el contenido de cis-1,4 en el caucho natural superior al 99% en peso.

También es concebible una mezcla de uno o más poliisoprenos naturales con uno o más poliisoprenos sintéticos.

5 Si la mezcla de caucho según la invención contiene al menos un caucho de butadieno (= BR, polibutadieno) como un caucho de dieno adicional además del polímero A) contenido, este puede tratarse de todos los tipos conocidos por el experto en la técnica. Estos incluyen los denominados tipos de alto cis y bajo cis, denominándose tipo de alto cis el polibutadieno con un contenido de cis superior o igual al 90% en peso y tipo de bajo cis el polibutadieno con un contenido de cis inferior al 90% en peso. Un polibutadieno de bajo cis es por ejemplo Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con un contenido de cis del 20 al 50% en peso. Con un BR de alto cis se logran propiedades de
10 abrasión particularmente buenas y una baja histéresis de la mezcla de caucho.

15 El o los polibutadienos utilizados pueden modificarse en el grupo terminal con modificaciones y funcionalizaciones y/o puede funcionalizarse a lo largo de las cadenas poliméricas. La modificación puede ser aquella con grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxilo y/o grupos ftalocianina y/o grupos de sulfuro de silano. Sin embargo, también son posibles otras modificaciones, también denominadas funcionalizaciones, conocidas por el experto en la técnica. Pueden ser parte de dichas funcionalizaciones átomos metálicos.

20 Si, además del polímero A, como un caucho de dieno adicional está contenido al menos un caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno-butadieno) en la mezcla de caucho, este puede ser un caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución (SSBR), así como un caucho de estireno-butadieno (ESBR) polimerizado en emulsión, pudiendo utilizarse también una mezcla de al menos un SSBR y al menos un ESBR. Los términos "caucho de estireno-butadieno" y "copolímero de estireno-butadieno" se utilizan como sinónimos en el contexto de la presente invención. El copolímero de estireno-butadieno utilizado puede modificarse en el grupo terminal con las modificaciones y funcionalizaciones mencionadas anteriormente para el polibutadieno y/o funcionalizarse a lo largo de las cadenas poliméricas.
25

30 En el contexto de la presente solicitud, el caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno-butadieno) del grupo de los cauchos de dieno adicionales es un caucho de estireno-butadieno conocido en el estado de la técnica.

35 Es esencial para la invención que la mezcla de caucho contenga al menos un material de carga. La mezcla de caucho contiene preferentemente de 20 a 300 phr de al menos un material de carga.

En este caso puede tratarse de todos los materiales de carga concebibles en la industria del caucho, tales como negro de humo y/o ácido silícico u otros materiales de carga, tales como, por ejemplo, aluminosilicatos, caolín, creta, 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).

40 Otros materiales de carga dado el caso reforzantes son, por ejemplo, nanotubos de carbono (CNT), incluidos CNT discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o más grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxi y carbonilo, grafito y grafeno y los denominados "materiales de carga de doble fase de carbono-sílice".

45 El óxido de zinc no pertenece a los materiales de cargas en el contexto de la presente invención.

El material de carga es preferentemente al menos un ácido silícico y/o al menos un negro de humo.

Se consideran negros de humo todos los tipos de negros de humo conocidos por el experto en la técnica.

50 En una forma de realización, el negro de humo tiene un índice de yodo, según la norma ASTM D 1510, que también se denomina índice de adsorción de yodo, de entre 30 g/kg y 250 g/kg, preferentemente de 30 a 180 g/kg, de forma particularmente preferida de 40 a 180 g/kg, y de forma muy particularmente preferida de 40 a 130 g/kg, y un índice DBP según la norma ASTM D 2414 de 30 a 200 ml/100 g, preferentemente de 70 a 200 ml/100 g, de forma particularmente preferida de 90 a 200 ml/100 g.
55

El índice DBP según la norma ASTM D 2414 determina el volumen de absorción específico de un negro de humo o un material de carga claro utilizando ftalato de dibutilo.

60 El uso de este tipo de negro de humo en la mezcla de caucho, particularmente para neumáticos de vehículos, garantiza el mejor compromiso posible entre la resistencia a la abrasión y la acumulación de calor, lo que a su vez influye en la resistencia a la rodadura ecológicamente relevante. En este caso se prefiere utilizar solo un tipo de negro de humo en la mezcla de caucho respectiva, aunque también se pueden mezclar diferentes tipos de negro de humo en la mezcla de caucho. La cantidad total de negros de humo contenida corresponde a un máximo de 300 phr.

65 Con respecto al ácido silícico, este puede tratarse de los tipos de ácido silícico conocidos por el experto en la técnica que son adecuados como materiales de carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, se prefiere

5 particularmente utilizar un ácido silícico precipitado finamente distribuido que presente una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según la norma DIN ISO 9277 y la norma DIN 66132) de 35 a 400 m²/g, preferentemente de 35 a 350 m²/g, de forma particularmente preferida de 100 a 320 m²/g y de forma muy particularmente preferida de 120 a 235 m²/g y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferentemente de 50 a 330 m²/g, de forma particularmente preferida de 100 a 300 m²/g y de forma muy particularmente preferida de 110 a 230 m²/g. Los ácidos silícicos de este tipo conducen, por ejemplo, en compuestos de caucho para neumáticos a propiedades físicas particularmente buenas de los vulcanizados. Además, a este respecto se pueden producir ventajas en el procesamiento de mezclas debido a una reducción en el tiempo de mezclado manteniéndose las propiedades del producto, lo que conduce a una productividad mejorada. Como ácidos silícicos se pueden utilizar tanto los del tipo Ultrasil® VN3 (denominación comercial) de Evonik como los ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo, Zeosil® 1165 MP de Solvay). El material de carga es de forma particularmente preferida al menos un ácido silícico.

15 Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un ácido silícico como material de carga, siendo concebibles uno o más ácidos silícicos diferentes que tienen las características mencionadas anteriormente, ascendiendo la cantidad total de ácidos silícicos contenida a un máximo de 300 phr.

20 En esta forma de realización, la mezcla de caucho según la invención contiene de 20 a 300 phr, preferentemente de 20 a 250 phr, de forma particularmente preferida de 20 a 150 phr y de forma muy particularmente preferida de 80 a 110 phr de al menos un ácido silícico.

Según un desarrollo ventajoso de esta forma de realización de la invención, la mezcla de caucho no contiene ningún otro material de carga aparte de uno o más ácidos silícicos.

25 Según un desarrollo ventajoso adicional de esta forma de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene, aparte de uno o más ácidos silícicos, exclusivamente al menos un negro de humo como material de carga adicional. La cantidad de negro de humo en este caso es de 0,1 a 20 phr, preferentemente de 0,1 a 10 phr, ascendiendo la cantidad total de negro de humo y ácido silícico a un máximo de 300 phr.

30 Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un negro de humo como material de carga, siendo concebibles uno o más negros de humo (tipos de negro de humo) diferentes que tengan las características mencionadas anteriormente.

35 En esta forma de realización, la mezcla de caucho según la invención contiene de 20 a 300 phr de al menos un negro de humo, preferentemente de 20 a 150 phr, de forma particularmente preferida de 40 a 150 phr, de forma muy particularmente preferida de 40 a 100 phr.

40 Para mejorar la capacidad de procesamiento y para unir el ácido silícico y otros materiales de carga polares dado el caso presentes en el caucho de dieno se pueden utilizar agentes de acoplamiento de silano en mezclas de caucho. A este respecto se pueden utilizar uno o más agentes de acoplamiento de silano diferentes en combinación entre sí. La mezcla de caucho puede contener, por lo tanto, una mezcla de diferentes silanos. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el mezclado del caucho o de la mezcla de caucho (*in situ*) o incluso antes de añadir el material de carga al caucho en el contexto de un pretratamiento (premodificación). Como agentes de acoplamiento de silano se pueden utilizar todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la técnica para su uso en mezclas de caucho. Dichos agentes de acoplamiento conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales que poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi en el átomo de silicio como grupo saliente y que, como otra funcionalidad, presentan un grupo que, dado el caso, puede experimentar una reacción química con los dobles enlaces del polímero después de la escisión. En el caso del último grupo puede tratarse, por ejemplo, de los grupos químicos siguientes:

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

Así, como agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxosilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o polisulfuros de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) con 2 a 8 átomos de azufre, tales como, por ejemplo, tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD) o también mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos de los diversos sulfuros. A este respecto, también se puede añadir el TESPT, por ejemplo, en forma de una mezcla con negro de humo industrial (denominación comercial X50S® de Evonik).

60 Preferentemente se utiliza una mezcla de silano que contiene del 40 al 100% en peso de disulfuros, de forma particularmente preferida del 55 al 85% en peso de disulfuros y de forma muy particularmente preferida del 60 al 80% en peso de disulfuros.

65 También pueden utilizarse como agentes de acoplamiento de silano mercaptosilanos bloqueados, tales como, por ejemplo, los conocidos por el documento WO 99/09036. También pueden utilizarse silanos, tales como los descritos en los documentos WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y WO 2008/083244 A1. Se

pueden utilizar, por ejemplo, silanos que están disponibles con la denominación NXT en distintas variantes de la empresa Momentive, Estados Unidos, o los que se comercializan con la denominación VP Si 363® por la empresa Evonik Industries.

5 Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene un polisulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) con 2 a 8 átomos de azufre como silano, preferentemente una mezcla con del 70 al 80% en peso de disulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo).

10 Según una forma de realización preferida adicional de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado. Por mercaptosilanos no bloqueados debe entenderse silanos que presentan un grupo -S-H, es decir, un átomo de hidrógeno en el átomo de azufre. Por mercaptosilanos bloqueados debe entenderse silanos que presentan un grupo S-SG, siendo SG la abreviatura de un grupo protector en el átomo de azufre. Los grupos protectores preferidos son, tal como se indica a continuación, grupos acilo.

15 La expresión "mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado" significa que tanto un silano bloqueado como uno no bloqueado, así como también una mezcla de silano bloqueado y no bloqueado, pueden estar contenidos en la mezcla de caucho según la invención. Para el experto en la técnica, está claro que esta información se refiere al estado inicial de los constituyentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre y que los grupos protectores se separan durante el proceso de mezclado y/o la vulcanización y los átomos de azufre respectivos reaccionan químicamente.

20 El mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado tiene preferentemente la fórmula empírica general X):



25 en la que los restos R^7 pueden ser iguales o diferentes entre sí dentro de una molécula y son grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono y/o grupos alquilpoliéter de la forma $-O-((CH_2)_x-O)_zR^9$ con $z = 2$ a 9 y $x = 2$ a 9 , los restos R^9 pueden ser iguales o diferentes entre sí dentro de una molécula y son grupos alquilo con 10 a 25 átomos de carbono, y en la que R^8 es un grupo acilo con 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno (H), y

30 en la que Z es un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono.

S es la abreviatura de azufre y Si la del silicio y O la de un átomo de oxígeno.

35 Según una forma de realización preferida de la invención, este se trata de al menos un mercaptosilano bloqueado. Según un desarrollo preferido de esta forma de realización de la invención, la mezcla de caucho según la invención no contiene ningún mercaptosilano no bloqueado, es decir, contiene 0 phf del mismo; es decir, en esta forma de realización, está desprovista de mercaptosilanos no bloqueado.

40 Los mercaptosilanos bloqueados portan un grupo protector en el átomo de azufre, en el caso presente en la fórmula I) el grupo R^8 , por eso también se les llama "mercaptosilanos protegidos".

45 Según una forma de realización preferida del mercaptosilano bloqueado, todos los grupos R^7 son grupos alcoxi. Al menos uno de los tres grupos R^7 es de forma particularmente preferida un grupo etoxi. Los tres grupos R^7 son de forma muy particularmente preferida un grupo etoxi cada uno (abreviado a OEt).

Según una forma de realización preferida de la invención, el mercaptosilano bloqueado es 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano, lo que significa que en la fórmula I) antes mencionada todos los restos R^4 son etoxi (OEt) y Z es un grupo propilo y R^8 es un grupo octanoílo.

50 Sorprendentemente, la combinación del polímero A descrito anteriormente con un mercaptosilano bloqueado, en particular 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano, produce una mejora particularmente buena en los indicadores de resistencia a la rodadura.

55 La cantidad del agente de acoplamiento es preferentemente de 0,1 a 20 phf, de forma particularmente preferida de 1 a 15 phf.

60 La indicación phf (partes por cien partes de material de carga en peso) utilizada en el presente documento es la indicación de cantidad comúnmente utilizada en la industria del caucho para agentes de acoplamiento para materiales de carga. En el contexto de la presente solicitud, phf se relaciona con el ácido silícico presente, lo que significa que otros materiales de carga eventualmente presentes, tales como el negro de humo, no se incluyen en el cálculo de la cantidad de silano.

65 La mezcla de caucho puede contener además activadores y/o agentes adicionales para unir materiales de carga, en particular negro de humo. En este caso pueden tratarse, por ejemplo, del compuesto divulgado en el documento EP 2589619 A1 ácido S-(3-aminopropil)tiosulfúrico y/o sus sales metálicas, que proporciona muy buenas propiedades

físicas a la mezcla de caucho en particular cuando se combina con al menos un negro de humo como material de carga.

5 Los silanos y los activadores mencionados se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado de base en la preparación de la mezcla de caucho.

10 La mezcla de caucho según la invención puede contener de 0 a 150 phr de al menos un plastificante. Según una forma de realización preferida, la mezcla de caucho según la invención contiene al menos un plastificante, siendo la cantidad total de plastificante preferentemente de 0,1 a 150 phr. En combinación con los componentes mencionados anteriormente, este proporciona una capacidad de procesamiento particularmente buena de la mezcla de caucho, en particular a los extrudidos antes de la reticulación, con, simultáneamente, buenos indicadores de resistencia a la rodadura y buena (y por lo tanto reducida) acumulación de calor.

15 Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho, en particular y, por ejemplo, para componentes internos del neumático, contiene de 1 a 25 phr de al menos un plastificante.

20 Según una forma de realización preferida adicional de la invención, la mezcla de caucho, en particular y por ejemplo para bandas de rodadura, preferentemente de neumáticos de invierno, contiene de 30 a 80 phr de al menos un plastificante.

25 Los plastificantes que se utilizan en el contexto de la presente invención incluyen todos los plastificantes conocidos por el experto en la técnica, tales como plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, tales como, por ejemplo, MES (solvato de extracción suave) o RAE (extracto aromático residual) o TDAE (extracto aromático destilado y tratado), o aceites de caucho a líquido (RTL) o aceites de biomasa a líquido (BTL) preferentemente con un contenido de compuestos aromáticos policíclicos inferior al 3% en peso según el procedimiento IP 346 o aceite de colza o caucho facticio o resinas plastificantes o polímeros líquidos, cuyo peso molecular promedio (determinación por CPG = cromatografía de permeación de gel, basada en la norma BS ISO 11344: 2004) es de entre 500 y 20.000 g/mol. Si se utilizan polímeros líquidos adicionales como plastificantes en la mezcla de caucho según la invención, estos no se incluyen como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

30 El plastificante se selecciona preferentemente del grupo que consiste en los plastificantes mencionados anteriormente.

Los aceites minerales son particularmente preferidos como aceites plastificantes.

35 Cuando se utiliza aceite mineral, se selecciona preferentemente del grupo que consiste en DAE (extractos aromáticos destilados) y/o RAE (extracto aromático residual) y/o TDAE (extractos aromáticos destilados y tratados) y/o MES (disolventes extraídos suaves) y/o aceites nafténicos.

40 El o los plastificantes se añaden preferentemente en la preparación de la mezcla de caucho según la invención en al menos una etapa de mezclado de base.

Además, la mezcla de caucho según la invención puede contener aditivos habituales en partes habituales en peso. Estos aditivos incluyen

45 a) agentes antienviejimiento tales como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difetil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), N,N'-bis(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (77PD)

50 b) activadores tales como, por ejemplo, óxido de zinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico),

c) ceras,

d) resinas, en particular resinas adhesivas,

55 e) coadyuvantes de la masticación, tales como, por ejemplo, disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD) y

f) coadyuvantes de procesamiento tales como, por ejemplo, sales de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, jabones de zinc y ésteres de ácidos grasos y sus derivados.

60 En particular, cuando la mezcla de caucho según la invención se utiliza para los componentes internos de un neumático o un artículo técnico de caucho que entran en contacto directo con elementos inductores de resistencia existentes, generalmente se añade un sistema adhesivo adecuado, a menudo en forma de resinas adhesivas, a la mezcla de caucho.

65 La proporción de la cantidad total de aditivos adicionales es de 3 a 150 phr, preferentemente de 3 a 100 phr y de forma particularmente preferida de 5 a 80 phr.

La cantidad total de los aditivos adicionales también contiene de 0,1 a 10 phr, preferentemente de 0,2 a 8 phr, de forma particularmente preferida de 0,2 a 4 phr, de óxido de zinc (ZnO).

5 En este caso puede tratarse de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por el experto en la técnica, tales como, por ejemplo, gránulos o polvo de ZnO. El óxido de zinc de uso común generalmente presenta una superficie BET inferior a 10 m²/g. Pero también se puede utilizar el denominado nano(óxido de zinc) con una superficie BET de 10 a 60 m²/g.

10 La vulcanización se lleva a cabo dado el caso en presencia de azufre y/o donantes de azufre y utilizando aceleradores de la vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de la vulcanización también como donantes de azufre.

15 En el polímero A según la fórmula I) están unidos grupos formadores de red que participan en la vulcanización y reticulan durante la vulcanización. Sin embargo, el polímero A según la fórmula I) no pertenece en el contexto de la presente invención a los donantes de azufre.

20 El azufre y/o otros donantes de azufre y uno o más aceleradores se añaden a la mezcla de caucho en la última etapa de mezclado. A este respecto, el acelerador se selecciona del grupo que 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 tiosulfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y aceleradores de guanidina.

25 Se prefiere el uso de al menos un acelerador de sulfenamida que se selecciona del grupo que consiste en N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenmorfolida (MBS) y/o N-terc-butyl-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

30 Como sustancia donante de azufre pueden utilizarse todas las sustancias donantes de azufre conocidas por el experto en la técnica. Si la mezcla de caucho contiene una sustancia donante de azufre, esta se selecciona preferentemente del grupo que consiste en por ejemplo, disulfuros de tiuram, tales como, por ejemplo, disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y/o disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y/o disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y/o tetrasulfuros de tiuram, tales como, por ejemplo, tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT) y/o ditiotiosulfatos, tales como, por ejemplo, DipDis (disulfuro de bis(diisopropil)tiotiosforilo) y/o polisulfuro de bis(O,O-2-etilhexiltiotiosforilo) (por ejemplo, Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o dicloroditiotiosforato de zinc (por ejemplo, Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiotiosforato de zinc, y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o polisulfuros de diarilo y/o polisulfuros de dialquilo.

35 Otros sistemas de formación de redes, tales como los disponibles con las denominaciones comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas de formación de redes, tales como los que se describen en el documento WO 2010/049216 A2, también se pueden utilizar en la mezcla de caucho. Este sistema contiene un agente de vulcanización que reticula con una funcionalidad superior a cuatro y al menos un acelerador de vulcanización. El agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad superior a cuatro, tiene, por ejemplo, la fórmula general D):



45 en la que G es un grupo hidrocarburo cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarburo polivalente y/o un grupo siloxano polivalente que contiene de 1 a 100 átomos; en la que cada Y seleccionado independientemente de un grupo activo de caucho contiene funcionalidades que contienen azufre; y en la que a, b y c son números enteros a los que se aplica independientemente que: a es de 0 a 6; b es de 0 a 8 y c es de 3 a 5.

50 El grupo activo de caucho se selecciona preferentemente de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarburo y un grupo tiosulfonato sódico (grupo de sal de Bunte). Se consiguen muy buenas propiedades de abrasión y de desgarre de la mezcla de caucho según la invención.

55 La cantidad requerida de azufre adicional en forma de azufre elemental y/o donante de azufre adicional depende del campo de aplicación de la mezcla de caucho respectiva. Las cantidades de adición respectivas son conocidas por el experto en la técnica. Cuando se añade azufre elemental, las cantidades en el caso de una mezcla de caucho para el reborde de los neumáticos del vehículo son, por ejemplo, de 0 a 5 phr. Para las bandas de rodadura de los neumáticos de vehículos, que generalmente tienen un contenido de azufre más bajo que el reborde, la cantidad de azufre elemental que hay que añadir es preferentemente de 0 a 4 phr.

60 Según un desarrollo ventajoso de la invención, se utilizan varios aceleradores. Preferentemente se utiliza un acelerador de sulfenamida, de forma particularmente preferida CBS, en combinación con el acelerador de guanidina DPG (difenilguanidina). La cantidad de DPG es de 0 a 5 phr, preferentemente de 0,1 a 3 phr, de forma particularmente preferida de 0,5 a 2,5 phr, de forma muy particularmente preferida de 1 a 2,5 phr.

65 También puede haber presencia de retardadores de la vulcanización en la mezcla de caucho.

Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para producir una mezcla de caucho reticulable con azufre. El procedimiento según la invención comprende a) el mezclado de 10 a 100 phr de al menos un polímero A modificado, que se ha preparado tal como se ha descrito anteriormente, con de 0 a 90 phr de al menos un caucho adicional y de 20 a 300 phr de al menos un material de carga, para producir una mezcla de caucho de base y b) el mezclado posterior con al menos un donante de azufre y/o azufre elemental y/o al menos un acelerador de la vulcanización para producir una mezcla de caucho terminada, tal como se ha indicado anteriormente. Después se realiza preferentemente una vulcanización.

Todas las formas de realización descritas anteriormente con respecto al polímero A y a los otros constituyentes de la mezcla de caucho según la invención se aplican de forma análoga al procedimiento según la invención.

Con un procedimiento de este tipo se proporciona una mezcla de caucho que, en comparación con las mezclas de caucho del estado de la técnica, presenta una mejora en el conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en húmedo, permaneciendo la resistencia a la abrasión a un nivel comparable o incluso mejorado. Es esencial para la invención que el polímero, como ya se ha explicado anteriormente para la mezcla de caucho según la invención, se modifique a lo largo de las cadenas poliméricas P antes de mezclarlo con la mezcla de caucho.

El simple mezclado de un polímero con un modificador y el procesamiento posterior para dar, o en, una mezcla de caucho, tal como se divulga en el documento WO2008/076875A1, no conduce a una mejora tan sorprendente en el conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en mojado; véase la tabla 4.

Por el contrario, la mezcla de caucho se produce mediante el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que en primer lugar se produce una mezcla de base con todos los componentes a excepción del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización) en una o más etapas de mezclado. La mezcla final se produce añadiendo el sistema de vulcanización en una etapa final de mezclado. La mezcla terminada, por ejemplo, se procesa mediante un proceso de extrusión y se lleva a la forma apropiada.

Otro objeto de la presente invención es un vulcanizado que se obtiene mediante vulcanización con azufre de al menos una mezcla de caucho según la invención, que contiene el polímero A y al menos un material de carga. Este objeto de la invención es, por lo tanto, la mezcla de caucho vulcanizado. Todas las formas de realización descritas anteriormente con respecto al polímero A y los otros constituyentes de la mezcla de caucho según la invención se aplican de forma análoga al vulcanizado según la invención.

Para su uso en neumáticos de vehículos, a la mezcla se le da preferentemente una forma de banda de rodadura y se aplica tal como se conoce en la fabricación de la pieza bruta de neumático de vehículo. La banda de rodadura también se puede enrollar en forma de una banda de mezcla de caucho estrecha en una pieza bruta de neumático. En el caso de bandas de rodadura en dos partes (parte superior: tapa y parte inferior: base), la mezcla de caucho según la invención puede utilizarse tanto para la tapa como para la base.

La fabricación de la mezcla de caucho según la invención para su uso como una mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículos se realiza tal como se ha descrito ya para la banda de rodadura. La diferencia se encuentra en la conformación después del proceso de extrusión. Las formas de la mezcla de caucho según la invención para una o varias mezclas de cuerpo diferentes así obtenidas sirven para formar una pieza bruta de neumático.

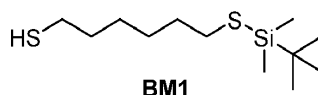
La invención se explicará ahora con más detalle sobre la base de ejemplos de realización y comparativos que se resumen en las tablas 1 a 3.

"Temperatura ambiente" (TA), tal como se utiliza en el presente documento significa una temperatura de aproximadamente 20-25 °C o, si se mide un parámetro especial, de 20 °C.

Síntesis del modificador del esqueleto polimérico BM1

Se disolvió 1,6-hexanoditíol (12,7 g, 84,2 mmol) en 300 ml de terc-butil-metil-éter y se añadió n-BuLi (30,0 g ml, 92,5 mmol, 20% en peso en ciclohexano) gota a gota. La mezcla se agitó a temperatura ambiente durante 2 h y se añadió terc-butildimetilclorosilano (12,6 g, 83,7 mmol). Después de calentar a reflujo la mezcla durante la noche, se añadió agua. La fase orgánica se separó y se lavó dos veces con agua. Las fases acuosas recogidas se combinaron y se lavaron con dietiléter. Las fases orgánicas reunidas y combinadas se secaron con sulfato de sodio y los componentes volátiles se eliminaron al vacío. El residuo se destiló fraccionadamente para obtener un rendimiento del 64%. BM1, Punto de ebullición 105 °C a 0,2 mbar.

RMN de ¹H (400 Hz, C₆D₆, 298 K): δ = 0,21 (s, 6H, Si(CH₃)₂); 0,99 (s, 9H, C(CH₃)₃); 1,15-1,05 (m, 3H, CH₂/SH); 1,23-1,15 (m, 2H, CH₂); 1,29 (c, 2H, CH₂); 1,50 (c, 2H, CH₂); 2,12 (c, 2H, CH₂-SH); 2,40 (t, 2H, CH₂-S-Si); RMN de ¹³C (101 Hz, C₆D₆, 298 K): δ = -3,09 (CH₃), 19,50 (CH₂), 24,90 (CH₂), 26,91 (CH₃), 27,04 (CH₂), 28,43 (CH₂), 28,67 (CH₂), 33,63 (CH₂), 34,53 (CH₂).



Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno (polímero comparativo V)

5 La copolimerización se llevó a cabo en un reactor de acero de 40 l de doble pared que se purgó con nitrógeno antes de la adición del disolvente orgánico, los monómeros, el compuesto coordinador polar, el compuesto iniciador y otros componentes. Se añadieron los componentes siguientes en el orden indicado: disolvente de ciclohexano (18.560 g); monómero de butadieno (1.777 g), monómero de estireno (448 g) y tetrametiletilendiamina (TMEDA, 1,0 g), y la mezcla se calentó a 40 °C, operación seguida de valoración con n-butil-litio para eliminar restos de humedad u otras impurezas. Se añadió n-BuLi (17,6 mmol) al reactor de polimerización para comenzar la reacción de polimerización. La polimerización se llevó a cabo durante 20 minutos, no dejando aumentar la temperatura de polimerización a más de 70 °C. Después se añadieron butadieno (1.202 g) y estireno (91 g) como monómeros a lo largo de 55 minutos. La polimerización se llevó a cabo durante 20 minutos adicionales, operación seguida de la adición de 63 g de monómero de butadieno. Después de 20 minutos, la polimerización se terminó mediante la adición de metanol (un equivalente basado en el iniciador). A la solución de polímero se añadió el 0,25% en peso de IRGANOX 1520, con respecto al peso total del monómero, como estabilizante. Esta mezcla se agitó durante 10 minutos. La solución de polímero resultante se destiló a continuación por arrastre de vapor con vapor de agua durante una hora para eliminar los disolventes y otras sustancias volátiles, y se secó en un horno a 70 °C durante 30 minutos y después durante tres días adicionales a temperatura ambiente.

20 Producción de polímero A modificado en el esqueleto

25 En primer lugar se realizó la copolimerización de 1,3-butadieno y estireno de forma análoga a la preparación del polímero comparativo V. La modificación del esqueleto se llevó a cabo en un reactor de acero de 10 l de doble pared que primeramente se purgó con nitrógeno antes de añadir el polímero comparativo V (4.000 g), operación seguida de la adición de ciclohexano (2.000 g) y el modificador de esqueleto BM1 (7,7 g, 29,1 mmol). La mezcla se calentó a 95 °C y se añadió solución de peróxido de lauroilo en ciclohexano en 4 porciones cada 30 minutos (1,13/0,86/0,57/0,28 mmol, 2,84 mmol en total). La solución de polímero se enfrió a temperatura ambiente y se añadieron 1,2 g de IRGANOX 1520. Un análisis por CG del modificador de esqueleto BM1 sin reaccionar mostró un rendimiento de injerto del 60%. La solución de polímero modificada se destiló a continuación por arrastre de vapor con vapor de agua durante una hora para eliminar los disolventes y otras sustancias volátiles, y se secó en un horno a 70 °C durante 30 minutos y después durante tres días adicionales a temperatura ambiente.

35 Producción de polímero A' por extracción del modificador de esqueleto BM1 sin reaccionar a partir del polímero A

El polímero A (94 g) se trituró en un molino de corte y las migas de caucho obtenidas se suspendieron en isopropanol (800 g). La suspensión se calentó a reflujo durante 8 horas y las migas de caucho se retiraron y se secaron. Un análisis por CG mostró que el 90% del modificador de esqueleto BM1 presente se había eliminado.

40 Tabla 1. Datos analíticos para el polímero comparativo V y el polímero A

	Mw [g/mol]	Mn [g/mol]	Viscosidad Mooney	Contenido de vinilo [% en peso]	Contenido de estireno [% en peso]	Tg [°C]
Polímero comparativo V	334417	303967	35,3	29,2	15,1	-60,6
Polímero A	476469	358682	66,2	29,6	14,7	-60,7

Fabricación de compuestos de caucho y ensayos comparativos

45 A este respecto, las mezclas marcadas con "E" son mezclas según la invención, mientras que las mezclas marcadas con "V" son mezclas comparativas. En todos los ejemplos de mezclas de las tablas 2 a 4, las cantidades indicadas son partes en peso, referidas a 100 partes en peso de caucho total (phr) o referidas a 100 partes en peso de ácido silícico (phf).

50 La preparación de la mezcla se llevó a cabo en condiciones habituales en dos etapas en un mezclador tangencial de laboratorio.

55 Las mezclas de caucho E1, E2 y E4 según la invención contienen 90 phr del polímero A (fórmula I). En las mezclas de caucho V1, V3 y V4, se utilizó el polímero comparativo V en lugar de un polímero según la fórmula I), que en comparación con el polímero A presenta un peso molecular comparable, un contenido de vinilo comparable y un contenido de estireno comparable. El polímero comparativo no está modificado y no es un polímero acoplado. La mezcla de caucho V2 se ajustó con una mayor cantidad de agentes de vulcanización (acelerador y azufre) a la misma

ES 2 794 785 T3

dureza a 70 °C que E1 y, por lo tanto, es la referencia con la misma dureza. La mezcla de caucho E3 según la invención contiene el polímero A', que se ha obtenido después de la modificación realizada a partir del polímero A mediante purificación, es decir, la separación de cualquier modificador BM1 dado el caso remanente.

5 A partir de todas las mezclas se prepararon cuerpos de ensayo por vulcanización y con estos cuerpos de ensayo se determinaron propiedades del material típicas de la industria del caucho. Se utilizaron los siguientes procedimientos de ensayo para los ensayos de los cuerpos de ensayo descritos anteriormente:

10 - Dureza Shore A (unidad Shore A, abreviado ShA) a temperatura ambiente (TA) y a 70 °C según la norma DIN 53 505

- Elasticidad de rebote (rebote) a temperatura ambiente (TA) y 70 °C según la norma DIN 53 512

15 - Valores de tensión al 50%, 100%, 200%, 300% de alargamiento (módulo 50, módulo 100, módulo 200 o módulo 300) a temperatura ambiente (TA) según la norma DIN 53 504 con los cuerpos de ensayo de anillo: V1, V2, E1, V3, E2, E3, V5, V6, V7 y de varilla S3 a partir de un marco de 2 mm: V4, E4, V8, V9, V10

- Resistencia a la tracción y alargamiento a la rotura a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504

20 - Abrasión a temperatura ambiente según la norma DIN53 516 o la norma DIN/ISO 4649

- Factor de pérdida máximo $\tan \delta$ (máx.) a partir de la medición mecánica dinámica según la norma DIN 53 513 (barrido de temperatura, "temperature sweep")

25 Sustancias utilizadas:

a) Agente antienviejecimiento: cera de protección contra el ozono y 6PPD

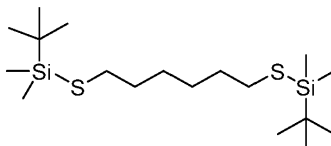
30 b) Ácido silícico: VN3, Evonik

c) Silano: silano S2, 75% en peso de disulfuro, por ejemplo Si 266® de la empresa Evonik Industries AG

d) Mercaptosilano bloqueado: NXT, 3-(octanoiltio)-1-propil-trietoxisilano, empresa Momentive

35 e) Modificador: 1,6-hexanoditiol

f) Modificador: 1,6-hexanoditiol con doble protección:



ES 2 794 785 T3

Tabla 2

Componentes	Unidad	V1	V2	E1
NR TSR	phr	10	10	10
Polímero comparativo V	phr	90	90	-
Polímero A	phr	-	-	90
Negro de humo N339	phr	85	85	85
Aceite TDAE	phr	45	45	45
Agente antienviejecimiento ^{a)}	phr	4	4	4
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5
Óxido de zinc	phr	2,5	2,5	2,5
Acelerador CBS	phr	6,4	9,6	6,4
Azufre	phr	0,64	0,96	0,64
Propiedades físicas				
Dureza Shore a TA	Shore A	65	68	66
Dureza Shore a 70 °C	Shore A	60,4	64	64
Elasticidad de rebote a TA	%	31	31,8	37,8
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	45,8	49,1	55,3
Dif. de elasticidad de rebote (70 °C-TA)		14,8	17,3	17,5
Módulo 50	MPa	1,4	1,7	1,8
Módulo 100	MPa	2,5	3,5	4,2
Resistencia a la tracción	MPa	11,7	11,7	11,3
Alargamiento a la rotura	%	342	265	206
Tan δ (máx.)		0,259	0,243	0,188
Abrasión	mm ³	94	129	92

ES 2 794 785 T3

Tabla 3

Componentes	Unidad	V3	E2	E3	V4	E4
NR TSR	phr	10	10	10	10	10
Polímero comparativo V	phr	90	-	-	90	-
Polímero A	phr	-	90	-	-	90
Polímero A'	phr	-	-	90	-	-
Ácido silícico ^{b)}	phr	95	95	95	95	95
Silano ^{d)}	phf	7,2	7,2	7,2	-	-
Silano ^{d)}	phf	-	-	-	8,1	8,1
Aceite TDAE	phr	35	35	35	35	35
Agente antienviejamiento ^{a)}	phr	4	4	4	4	4
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Óxido de zinc	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
DPG	phr	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
CBS	phr	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Azúfre	phr	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
Propiedades físicas						
Dureza TA	Shore A	74,2	73,9	76	72,7	70,2
Dureza 70 °C	Shore A	69,6	70,6	72,2	68,7	68,3
Elasticidad de rebote a TA	%	36,9	41	40,5	37,0	45,6
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	47,4	55,9	54,6	48,8	62,8
Dif. de elasticidad de rebote (70 °C)		10,5	14,9	14,1	11,8	17,2
Módulo 50	MPa	1,8	2,1	2,1	-	-
Módulo 100	MPa	2,9	4,2	4	2,9	3,3
Módulo 200	MPa	5,6	10	10,1	5,5	8,1
Resistencia a la tracción	MPa	16,4	15	18	14,9	14,6
Alargamiento a la rotura	%	506	296	329	472	308
Tan δ (máx.)		0,212	0,167	0,174	0,189	0,127
Abrasión	mm ³	61	77	58	69	95

ES 2 794 785 T3

Tabla 4

Componentes	Unidad	V5	V6	V7	V8	V9	V10
NR TSR	phr	10	10	10	10	10	10
Polímero comparativo V	phr	90	90	90	90	90	90
Modificador ^{e)}	phr	-	0,85	3,0	-	3,0	-
Modificador ^{f)}	phr	-	-	-	-	-	7,75
Negro de humo N339	phr	-	-	-	85	85	85
Ácido silícico ^{b)}	phr	95	95	95	-	-	-
Silano ^{c)}	phf	7,2	7,2	7,2	-	-	-
Aceite TDAE	phr	35	35	35	45	45	45
Agente antienviejamiento ^{a)}	phr	4	4	4	4	4	4
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Óxido de zinc	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
DPG	phr	2,0	2,0	2,0	-	-	-
CBS	phr	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Azúfre	phr	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
Propiedades físicas							
Dureza TA	Shore A	74,1	75,8	73,4	64	60	56
Dureza 70 °C	Shore A	69,6	71,0	68,2	59	55	49
Elasticidad de rebote a TA	%	18,0	17,8	18,5	18	19	20
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	46,5	48,0	47,6	37	40	35
Dif. de elasticidad de rebote (70 °C)		28,5	30,2	29,1	19	21	15
Módulo 50	MPa	2,0	2,2	1,8	-	-	-
Módulo 100	MPa	3,7	3,9	3,1	2,09	1,90	1,24
Módulo 200	MPa	7,3	7,7	6,1	5,63	5,17	2,79
Resistencia a la tracción	MPa	12	11	12	14,4	14,3	12,9
Alargamiento a la rotura	%	318	288	368	412	459	627
Tan δ (máx.)		0,196	0,195	0,206	0,272	0,268	0,299
Abrasión	mm ³	175	135	146	181	211	312

5 Como se puede observar en la tabla 1, la mezcla de caucho E1 según la invención que contiene negro de humo como material de carga muestra una mejora en el conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en húmedo en comparación con la mezcla comparativa V1, que se puede reconocer en la mayor diferencia entre los dos indicadores de resiliencia a 70 °C (resistencia a la rodadura) y a temperatura ambiente (agarre en húmedo). Además, la resistencia a la rodadura mejorada del E1 puede reconocerse por el valor más bajo para el factor de pérdida máximo ($\tan \delta$ máx). Además, la mezcla de caucho E1 según la invención muestra una resistencia a la abrasión comparable y una resistencia a la tracción comparable en comparación con V1.

10 En comparación con la referencia V2 de la misma dureza, la mezcla de caucho E1 según la invención muestra una resistencia a la abrasión significativamente mejorada.

15 Como se puede deducir de la tabla 2, la mezcla de caucho E2, E3 y E4 según la invención que contiene ácido silícico como material de carga con respecto a las respectivas mezclas comparativas V3 y V4 muestra una mejora en el conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en mojado, lo que puede reconocerse por medio de las grandes diferencias entre los dos indicadores, la elasticidad de rebote a 70 °C (resistencia a la rodadura) y a temperatura ambiente (agarre en húmedo). A este respecto, la purificación del polímero después de una modificación exitosa (E3 con polímero modificado purificado A' frente a E2 con polímero modificado A) no parece tener ninguna influencia significativa sobre la mejora del conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en húmedo. La resistencia a la abrasión de E2 y E4 se encuentra en un nivel aceptable con respecto a las mezclas comparativas respectivas, mientras que E3, que contiene el polímero purificado A', sorprendentemente, muestra una buena resistencia a la abrasión.

20 Por lo tanto, es posible con la mezcla de caucho según la invención, en particular mediante su uso en bandas de rodadura, mejorar aún más el conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura y comportamiento de agarre en húmedo sobre la base del estado de la técnica sin que se deteriore la resistencia a la abrasión.

25 Como se puede deducir de la tabla 3, ni con 1,6-hexanoditiol (V6 o V7 frente a V5 y V9 frente a V8) ni con el 1,6-hexanoditiol doblemente protegido (V10 frente a V8), que como modificadores del polímero comparativo V se añaden a la mezcla de caucho durante el mezclado y no se unen previamente al polímero, se observan mejoras. A este respecto, o se deterioran las diferencias de las elasticidades de rebote y la tangente de delta o permanecen en un nivel similar con un deterioro en la resistencia a la abrasión.

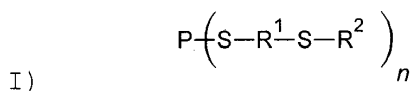
30 Por lo tanto, es esencial para la invención que el polímero A ya se haya modificado según la fórmula I) antes de incorporarlo a la mezcla de caucho junto con los otros componentes de la mezcla, y el polímero y el modificador no modificado se añadan por separado a la mezcla de caucho.

35

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de caucho reticulable con azufre, caracterizada por que contiene al menos los componentes siguientes:

- 5 - al menos un material de carga y
- de 10 a 100 phr de al menos un polímero A de la fórmula I) siguiente:



10 en la que

S es un átomo de azufre, y

15 P es una cadena polimérica que se puede obtener mediante polimerización aniónica de al menos un dieno conjugado y dado el caso uno o más compuestos vinilaromáticos y que dado el caso se ha modificado en el extremo de la cadena,

20 R¹ se selecciona independientemente de entre alquilo C₁-C₁₁, arilo C₆-C₁₁, aralquilo C₇-C₁₁ y dialquil C₂-C₁₁-éter, preferentemente alquilo C₁-C₁₁, de forma más preferida alquilo C₁-C₈,

25 R² se selecciona independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₁, arilo C₆-C₁₁, aralquilo C₇-C₁₁, dialquil C₂-C₁₁-éter y -SiR³R⁴R⁵ en el que R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₆ y aralquilo C₇-C₁₆ y R² se selecciona preferentemente independientemente de entre H y -SiR³R⁴R⁵ en el que R³, R⁴ y R⁵ se seleccionan independientemente de entre H, alquilo C₁-C₁₆, arilo C₆-C₁₆ y aralquilo C₇-C₁₆, y

n es un número entero seleccionado de entre 1 a 200, preferentemente de entre 1 a 100, de forma más preferida de entre 1 a 50,

30 en la que el o los grupos -S-R¹-S-R² están unidos al esqueleto de la cadena polimérica P.

2. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que el, al menos un, dieno conjugado se selecciona del grupo que consiste en 1,3-butadieno, 2-(alquil C₁-C₅)-1,3-butadieno, especialmente isopreno (2-metil-1,3-butadieno), 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-hexadieno, 1,3-hexadieno, 1,3-heptadieno, 1,3-octadieno, 2-metil-2,4-pentadieno, ciclopentadieno y 1,3-ciclooctadieno.

3. Mezcla de caucho según la reivindicación 2, caracterizada por que el, al menos un, dieno conjugado es 1,3-butadieno.

4. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el compuesto vinilaromático se selecciona del grupo que consiste en estireno, estireno sustituido con alquilo C₁-C₄, especialmente 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-dimetilstireno, 2,4,6-trimetilstireno, α-metilestireno, 2,4-diisopropilestireno y 4-terc-butilestireno, estilbena, vinilbencildimetilamina, 4-vinilbencil-dimetilaminoetil-éter, N,N-dimetilaminoetilestireno, terc-butoxiestireno, vinilpiridina y compuestos divinilaromáticos, especialmente 1,2-divinilbenceno, 1,3-divinilbenceno y 1,4-divinilbenceno, y una mezcla de dos o más de los mismos.

5. Mezcla de caucho según la reivindicación 4, caracterizada por que el compuesto vinilaromático es estireno.

6. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que el material de carga es al menos un ácido silícico y/o al menos un negro de humo.

7. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que la mezcla de caucho contiene de 20 a 300 phr de al menos un material de carga.

8. Mezcla de caucho según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que contiene de 40 a 90 phr de polímero A y de 10 a 60 phr de al menos otro caucho.

9. Mezcla de caucho según la reivindicación 8, caracterizada por que el, al menos otro, caucho es un caucho de dieno seleccionado del grupo que consiste en poliisopreno natural, poliisopreno sintético, caucho de butadieno y caucho de estireno-butadieno.

10. Vulcanizado que se obtiene mediante vulcanización con azufre de al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 9.

11. Neumático de vehículo, caracterizado por que comprende en al menos un componente al menos un vulcanizado de al menos una mezcla de caucho según la reivindicación 10.