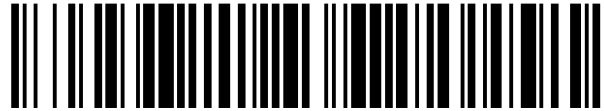


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 989 785**

51 Int. Cl.:

C08K 3/30 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)
C08K 5/31 (2006.01)
C08K 5/44 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.05.2018** E 18171982 (4)

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.07.2024** EP 3428225

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

30 Prioridad:

13.07.2017 DE 102017212032

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

27.11.2024

73 Titular/es:

CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)
Continental-Plaza 1
30175 Hannover, DE

72 Inventor/es:

WEBER, CHRISTIAN

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 989 785 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 reticulada con azufre y neumático de vehículo

5 La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulada con azufre, en particular para la base de bandas de rodadura con construcción de cubierta/base (*CapBase*) de neumáticos de vehículo, y a un neumático de vehículo.

10 Dado que las propiedades de marcha de un neumático de vehículo, en particular de un neumático de aire de vehículo, dependen en gran medida de la composición de caucho de la banda de rodadura, se imponen exigencias especialmente altas a la composición de la mezcla para la banda de rodadura. Debido a la sustitución total o parcial del material de carga negro de humo por ácido silícico en las mezclas de caucho, en los últimos años se han elevado en general las propiedades de marcha a un nivel superior. Sin embargo, los conflictos de objetivos conocidos de propiedades de neumáticos contradictorias también persisten aún en las mezclas para bandas de rodadura que contienen ácido silícico. A este respecto, existe un conflicto de objetivos no solo en la parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la carretera (cubierta), sino también en la base, que idealmente no entra en contacto con la carretera durante toda la vida útil del neumático o solo lo hace al final de la vida útil del neumático. En particular, la base debe presentar una histéresis reducida y una buena resistencia al desgarro, incluso a las altas temperaturas que se alcanzan durante la conducción.

20 Por lo tanto, la presente invención se basa en el objetivo de proporcionar una mezcla de caucho reticulada con azufre que esté optimizada en lo que respecta al conflicto de objetivos entre resistencia a la rodadura y propiedades de desgarro, especialmente a temperaturas superiores a 80 °C, como puede ocurrir a altas velocidades o al circular por curvas de forma rápida y prolongada.

25 Este objetivo se logra mediante una mezcla de caucho reticulada con azufre que contiene al menos los constituyentes siguientes:

- de 75 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural,
- 30 - de 5 a 15 phf de al menos un mercaptosilano bloqueado y/o mercaptosilano no bloqueado,
- como máximo 15 phr de plastificante,
- de 35 a 90 phr de al menos un ácido silícico,

35 y en la que la distancia entre los nodos de la red de la mezcla de caucho reticulada es de 4,7 a 6,8 nm, en la que la distancia entre los nodos de la red se determina mediante calorimetría diferencial dinámica.

40 Mediante la combinación de los componentes mencionados y la distancia entre los nodos de la red de 4,7 a 6,8 nm, la mezcla de caucho reticulada con azufre según la invención presenta una histéresis reducida y muy buenas propiedades de desgarro, especialmente a altas temperaturas superiores a 80 °C. En general, la mezcla de caucho reticulada con azufre según la invención se encuentra en un nivel optimizado en lo que respecta al conflicto de objetivos indicado.

45 Otro objeto de la presente invención es un neumático de vehículo que presenta la mezcla de caucho reticulada con azufre en al menos un componente.

50 El neumático de vehículo según la invención está optimizado en lo que respecta al conflicto de objetivos entre resistencia a la rodadura y durabilidad estructural, especialmente a altas temperaturas durante la conducción.

El neumático de vehículo también puede presentar la mezcla de caucho reticulada con azufre en más de un componente.

55 Preferentemente, presenta la mezcla de caucho reticulada con azufre al menos en la banda de rodadura. En el caso de bandas de rodadura de dos partes (parte superior: cubierta y parte inferior: base), la mezcla de caucho según la invención se puede emplear tanto para la cubierta como para la base. Preferentemente, al menos la base presenta al menos una mezcla de caucho reticulada con azufre según la invención. En particular, mediante el uso de la mezcla de caucho reticulada con azufre en la base, el neumático de vehículo según la invención se optimiza con respecto al conflicto de objetivos entre resistencia a la rodadura y durabilidad estructural, especialmente a altas temperaturas durante la conducción. Por "mezcla de caucho reticulada con azufre" se entiende una mezcla de caucho que se obtiene a partir de una mezcla de caucho acabada (o una mezcla de caucho en bruto) mediante vulcanización con azufre. Por lo tanto, una mezcla de caucho reticulada con azufre es un vulcanizado.

65 En el contexto de la presente invención se entiende por neumáticos de vehículos neumáticos de aire de vehículos y neumáticos de caucho macizo, incluidos neumáticos para vehículos industriales y de obras, neumáticos para camiones, automóviles y bicicletas.

5 La mezcla de caucho según la invención también es adecuada para otros componentes de neumáticos de vehículos, tales como, por ejemplo, en particular el perfil de la pestaña, así como los componentes internos del neumático. La mezcla de caucho según la invención también es adecuada para otros artículos técnicos de goma, tales como, por ejemplo, fuelles, cintas transportadoras, muelles neumáticos, cinturones, correas o mangueras, así como suelas de zapatos.

10 A continuación se describen los constituyentes de la mezcla de caucho reticulada con azufre según la invención con más detalle. Toda la información se aplica también al neumático de vehículo según la invención, que presenta al menos una mezcla de caucho según la invención en al menos un componente. La descripción de los constituyentes individuales se refiere a la mezcla de caucho antes de la vulcanización, es decir, a la mezcla de caucho reticulable con azufre, a menos que se indique lo contrario.

15 La especificación phr (partes por cien partes de caucho en peso) utilizada en el presente documento es la especificación de cantidades habitual para formulaciones de mezclas en la industria del caucho. En el presente documento, la dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales se basa en 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla con un peso molecular M_w según CPG superior a 20000 g/mol.

20 El peso promedio M_w del peso molecular se determina usando cromatografía de permeación en gel (CPG con tetrahidrofurano (THF) como eluyente a 40 °C, aparato PPS, calibrado con un patrón de poliestireno; cromatografía de exclusión por tamaño, en inglés SEC = size exclusion chromatography, de conformidad con la norma BS ISO 11344:2004).

25 En el contexto de la presente invención se utiliza la abreviatura M_w para el peso molecular promedio en peso.

La especificación phf (partes por cien partes de carga en peso) utilizada en el presente documento es la especificación de cantidades para agentes de acoplamiento para materiales de carga habitual en la industria del caucho.

30 En el contexto de la presente solicitud, phf se refiere al ácido silícico presente, lo que significa que otros materiales de carga que puedan estar presentes, tales como negro de humo, no se incluyen en el cálculo de la cantidad de silano.

35 La mezcla de caucho según la invención contiene de 75 a 100 phr, preferentemente de 80 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural (caucho natural NR).

A este respecto, este puede ser de todos los tipos conocidos por el experto en la técnica.

40 En el caso de que la mezcla de caucho contenga menos de 100 phr de NR, contiene al menos un caucho de dieno adicional.

45 Se denominan cauchos de dieno a los cauchos que se crean mediante polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y, por lo tanto, presentan dobles enlaces C=C en la cadena principal o en los grupos laterales. El caucho de dieno adicional es polibutadieno (caucho de butadieno BR) y/o copolímero de estireno-butadieno (caucho de estireno-butadieno SBR) y/o poliisopreno sintético (IR) y/o poliisopreno epoxidado (ENR) y/o caucho de estireno-isopreno y/o caucho de halobutilo y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor y/o caucho de silicona y/o o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo butadieno hidrogenado y/o caucho de estireno butadieno hidrogenado.

50 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 producción de artículos técnicos de goma, tales como cinturones, correas y mangueras, y/o suelas de calzado.

55 Sin embargo, el o los cauchos de dieno adicionales son preferentemente polibutadieno (caucho de butadieno) y/o copolímero de estireno-butadieno (caucho de estireno-butadieno).

60 Si en la mezcla de caucho según la invención está presente el caucho de butadieno (=BR, polibutadieno), este puede ser de todos los tipos conocidos por el experto en la técnica. A estos corresponden, entre otros, los tipos denominados de alto-cis y de bajo-cis, denominándose tipo de alto-cis al polibutadieno con una proporción de cis superior o igual al 90% en peso, y tipo de bajo-cis al polibutadieno con una proporción de cis inferior al 90% en peso. Un polibutadieno de bajo-cis es, por ejemplo, Li-BR (caucho de butadieno catalizado por litio) con un contenido en cis del 20 al 50% en peso. Con un BR de alto-cis se consiguen propiedades especialmente buenas y una histéresis reducida de la mezcla de caucho.

65 El o los polibutadienos utilizados pueden modificarse en sus grupos terminales con modificaciones y funcionalizaciones y/o funcionalizarse a lo largo de sus cadenas poliméricas. La modificación puede ser una con grupos hidroxilo y/o grupos

etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxi y/o grupos ftalocianina y/o grupos silano-sulfuro. No obstante, también se consideran otras modificaciones conocidas por el experto, también denominadas funcionalizaciones. Pueden ser constituyentes de dichas funcionalizaciones átomos metálicos.

En el caso de que la mezcla de caucho contenga al menos un caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno-butadieno), este puede ser un caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución (SSBR) o un caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), por lo que también se puede usar 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 usado puede modificarse en sus grupos terminales y/o funcionalizarse a lo largo de sus cadenas poliméricas con las modificaciones y funcionalizaciones mencionadas anteriormente para el polibutadieno.

Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un polibutadieno (caucho de butadieno), preferentemente en cantidades de 2 a 25 phr y según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención de 10 a 20 phr. De este modo se consiguen propiedades de desgarramiento especialmente buenas con una pérdida por histéresis reducida de la mezcla de caucho según la invención.

Según una forma de realización especialmente ventajosa de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un caucho de estireno-butadieno (SBR) y concretamente, preferentemente, en cantidades de 2 a 25 phr y según una forma de realización particularmente ventajosa de la invención de 10 a 20 phr. Esto da como resultado una pérdida por histéresis reducida y buenas propiedades de desgarramiento de la mezcla de caucho según la invención.

A este respecto, el SBR es preferentemente un SSBR con una temperatura de transición vítrea T_g reducida según DSC inferior a $-50\text{ }^\circ\text{C}$, lo que da como resultado propiedades de histéresis optimizadas.

La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros (en particular de los cauchos de estireno-butadieno funcionalizados) se realiza mediante calorimetría diferencial dinámica (en inglés Dynamic Scanning Calorimetry, DSC) según la norma DIN 53765: 1994-03 o la norma ISO 11357-2: 1999-03).

Si la mezcla de caucho contiene menos de 75 phr de NR y, por lo tanto, más de 25 phr de caucho sintético, las propiedades de desgarramiento se ven perjudicadas, especialmente a altas temperaturas.

Según la invención, la mezcla de caucho contiene de 35 a 90 phr de al menos un ácido silícico. La mezcla de caucho contiene preferentemente de 40 a 80 phr de al menos un ácido silícico.

Según una forma de realización particularmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene de 45 a 75 phr de al menos un ácido silícico.

Los términos "ácido silícico" y "sílice" se utilizan como sinónimos en el contexto de la presente invención, como también es habitual en el mundo profesional.

Los ácidos silícicos pueden ser los ácidos silícicos conocidos por el experto que son adecuados como materiales de carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, se prefiere particularmente utilizar un ácido silícico precipitado finamente distribuido, que presente una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a $400\text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de 35 a $350\text{ m}^2/\text{g}$, de forma particularmente preferida de 100 a $320\text{ m}^2/\text{g}$ y de forma muy particularmente preferida de 120 a $235\text{ m}^2/\text{g}$, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a $400\text{ m}^2/\text{g}$, preferentemente de 30 a $330\text{ m}^2/\text{g}$, de forma particularmente preferida de 100 a $300\text{ m}^2/\text{g}$ y de forma muy particularmente preferida de 110 a $230\text{ m}^2/\text{g}$. Los ácidos silícicos de este tipo otorgan, por ejemplo, a las mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, propiedades físicas de los vulcanizados especialmente buenas. Además, a este respecto, pueden conferir ventajas en el procesamiento de mezclas al reducir el tiempo de mezclado manteniendo a la vez las propiedades del producto, lo que da lugar a una mayor productividad. Por lo tanto, se pueden utilizar ácidos silícicos, por ejemplo tanto los del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la empresa Evonik, como ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo Zeosil® 1165 MP de la empresa Solvay).

Según un perfeccionamiento preferido de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos 30 phr de al menos un ácido silícico con una superficie BET de 140 a $180\text{ m}^2/\text{g}$. Como resultado, la mezcla de caucho presenta indicadores de resistencia a la rodadura particularmente buenos.

Para ello, la mezcla de caucho contiene de forma particularmente preferida al menos 40 phr de al menos un ácido silícico con una superficie BET de 140 a $180\text{ m}^2/\text{g}$.

Las cantidades mencionadas representan una parte de las 35 a 90 phr de al menos un ácido silícico contenido según

la invención.

En el caso de que estén contenidos varios ácidos silícicos, la cantidad de 35 a 90 phr o, respectivamente, las cantidades preferidas se refiere a la cantidad total de los ácidos silícicos contenidos, a menos que se indique lo contrario.

La mezcla de caucho según la invención puede contener también al menos un negro de humo en cantidades de 0,1 a 15 phr, preferentemente de 0,1 a 10 phr.

Si la mezcla de caucho contiene negro de humo, es posible el uso de todos los tipos de negro de humo conocidos por el experto. No obstante, preferentemente se utiliza un negro de humo que presente un índice de absorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, preferentemente de 30 a 130 g/kg, y un índice DBP según la norma ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferentemente de 100 a 200 ml/100 g, de forma particularmente preferida de 100 a 180 ml/100 g.

De este modo se consiguen propiedades de desgarramiento e indicadores de resistencia a la rodadura (elasticidad de rebote a 70 °C) particularmente buenos para el uso en neumáticos de vehículos.

Según una forma de realización preferida, la mezcla de caucho según la invención está exenta de negro de humo, es decir, contiene 0 phr de negro de humo.

Además del ácido silícico y dado el caso negro de humo, la mezcla de caucho según la invención puede contener también otros materiales de carga polares y/o no polares conocidos, tales como aluminosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho, preferentemente en cantidades inferiores a 15 phr.

Además, es posible el uso de nanotubos de carbono (carbon nanotubes (CNT)), incluidos CNT discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo). Como materiales de carga también se pueden utilizar grafito y grafeno, así como las denominadas "cargas de doble fase de carbono y sílice".

El óxido de zinc no es uno de los materiales de carga en el contexto de la presente invención.

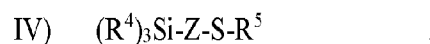
Según la invención, la mezcla de caucho contiene de 5 a 15 phr, preferentemente de 7 a 12 phr, de al menos un mercaptosilano bloqueado y/o un mercaptosilano no bloqueado. De este modo, la mezcla de caucho según la invención tiene propiedades de desgarramiento mejoradas a altas temperaturas en comparación con una mezcla de caucho con otros silanos.

Las cantidades indicadas se refieren a las cantidades totales utilizadas de mercaptosilanos bloqueados y no bloqueados.

Por mercaptosilanos no bloqueados se entiende silanos que tienen un grupo -S-H, es decir, un átomo de hidrógeno en el átomo de azufre. Por mercaptosilanos bloqueados se entiende silanos que tienen un grupo -S-SG, en el que SG es la abreviatura de un grupo protector en el átomo de azufre. Los grupos protectores preferidos son los grupos acilo, tal como se explica más adelante.

El término "mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado" significa que en la mezcla de caucho según la invención pueden estar presentes tanto un silano bloqueado como un silano no bloqueado, así como una mezcla de silano bloqueado y no bloqueado. Para el experto es evidente que esta información se refiere al estado inicial de los componentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre y que durante el proceso de mezclado y/o vulcanización se disocian los grupos protectores y reaccionan los respectivos átomos de azufre químicamente.

El mercaptosilano bloqueado y/o el mercaptosilano no bloqueado presentan preferentemente la fórmula molecular general IV):



en la que los restos R⁴ dentro de una molécula pueden ser iguales o diferentes entre sí y son grupos alcoxilo con 1 a 10 átomos de carbono, y

en la que R⁵ es un grupo acilo con 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y

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

S es la abreviatura de azufre y Si de silicio.

Los mercaptosilanos bloqueados portan un grupo protector en el átomo de azufre, en el presente caso en la fórmula IV) el grupo R⁵, por lo que también se denominan "mercaptosilanos protegidos".

Según una forma de realización preferida de la invención, el mercaptosilano es el mercaptosilano bloqueado 3-octanoiltio-1-propiltriatoxisilano, es decir, todos los radicales R⁴ de la fórmula IV) anterior son etoxi (OEt) y Z es un grupo propilo y R⁵ es un grupo octanoilo.

Sorprendentemente, la combinación de los componentes descritos anteriormente con un mercaptosilano bloqueado y/o un mercaptosilano no bloqueado, preferentemente un mercaptosilano bloqueado, en particular 3-octanoiltio-1-propiltriatoxisilano, da lugar a una interacción sinérgica con respecto al objetivo técnico que se desea lograr.

La mezcla de caucho según la invención puede contener además otros silanos conocidos en la técnica, tales como TESP (disulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) o TESPT (tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) u octiltriatoxisilanos (por ejemplo Si208[®], empresa Evonik).

Sin embargo, preferentemente no contiene ningún otro silano distinto del mercaptosilano, es decir, preferentemente está exenta de otros silanos tales como TESP (disulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) o TESPT (tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) u octiltriatoxisilano (por ejemplo, Si208[®], empresa Evonik).

La mezcla de caucho según la invención contiene como máximo 15 phr de al menos un plastificante, siendo la cantidad total de plastificante(s), si está presente al menos un plastificante, preferentemente de 0,1 a 10 phr, de forma particularmente preferida de 0,1 a 5 phr. De esta forma se obtiene una procesabilidad especialmente buena de la mezcla de caucho, en particular de los extruidos antes de la reticulación, especialmente en combinación con los componentes mencionados anteriormente, y al mismo tiempo esta presenta propiedades satisfactorias con respecto al objetivo que se desea lograr. Si la cantidad de plastificante(s) supera 15 phr, las propiedades de desgarramiento a altas temperaturas se ven perjudicadas y al mismo tiempo la dureza se reduce a un nivel inaceptable.

Según otra forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 0 phr de plastificante.

Los plastificantes utilizados 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 MES (solvente de extracción suave) o RAE (extracto aromático residual) o TDAE (extracto aromático destilado tratado), o aceites de caucho a líquidos (RTL) o aceites de biomasa a líquido (BTL), preferentemente con un contenido en compuestos aromáticos policíclicos inferior al 3% en peso según el procedimiento IP 346 o aceite de colza o en particular ácidos resínicos o facticos o polímeros líquidos, cuyo peso molecular medio (determinado por CPG = cromatografía de permeación en gel, de conformidad con la norma BS ISO 11344:2004) se encuentra entre 500 y 20.000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se utilizan polímeros líquidos adicionales como plastificante, estos no se consideran como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

El plastificante se selecciona preferentemente del grupo formado por los plastificantes mencionados anteriormente.

La mezcla de caucho según la invención se reticula con azufre, es decir, la vulcanización de la mezcla bruta subyacente se realiza en presencia de azufre y/o donadores de azufre con la ayuda de aceleradores de la vulcanización. Algunos aceleradores de la vulcanización también pueden actuar como donadores de azufre. El acelerador se selecciona preferentemente del grupo que consiste en aceleradores de tiazol, aceleradores de mercapto, aceleradores de sulfenamida, aceleradores de tiocarbamato, aceleradores de tiuram, aceleradores de tiosulfato, aceleradores de tiourea, aceleradores de xantogénato y aceleradores de guanidina. Se prefiere el uso de un acelerador de sulfenamida que se selecciona del grupo que consiste en N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS), N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS), benzotiazil-2-sulfenmorfolida (MBS) y N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

Como sustancia donadora de azufre se pueden utilizar todas las sustancias donadoras de azufre conocidas por el experto en la técnica. Si la mezcla de caucho contiene una sustancia donadora de azufre, esta se selecciona preferentemente del grupo que contiene, por ejemplo, disulfuros de tiuram, tales como 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 dipentametilentiuram (DPTT), y/o ditiosulfatos, tales como, por ejemplo,

DipDis (disulfuro de bis-(diisopropil)tiolosforilo) y/o polisulfuro de bis(O,O-2-etilhexil-tiosforilo) (por ejemplo, Rhenocure SDT 50[®], Rheinchemie GmbH) y/o dicloriditiosforato de zinc (por ejemplo Rhenocure ZDT/S[®], Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiosforato de zinc, y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o polisulfuros de diarilo y/o polisulfuros de dialquilo.

Otros sistemas de formación de redes, tales como los que están disponibles con la denominación comercial Vulkuren[®], Duralink[®] o Perkalink[®], o sistemas de formación de redes tal como se describen en el documento WO 2010/049216 A2 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 ha

ES 2 989 785 T3

reticulado con una funcionalidad superior a cuatro tiene, por ejemplo, la fórmula general D):



- 5 en la que G es un grupo hidrocarburo cíclico polivalente y/o un grupo heterocarburo polivalente y/o un grupo siloxano polivalente que contiene de 1 a 100 átomos; en la que cada Y seleccionado independientemente de un grupo con actividad de caucho contiene funcionalidades que contienen azufre; y en la que a, b y c son números enteros para los que independientemente se aplica que: a es igual a 0 a 6; b es igual a 0 a 8; y c es igual a 3 a 5.
- 10 El grupo con actividad de caucho se selecciona preferentemente de entre un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarburo y un grupo tiosulfonato de sodio (grupo sal de Bunte). De este modo se consiguen muy buenas propiedades de abrasión y de desgarro de la mezcla de caucho según la invención.
- 15 Se prefiere particularmente el uso de los aceleradores TBBS y/o CBS y/o difenilguanidina (DPG).
Además, en la mezcla de caucho pueden estar presentes retardadores de la vulcanización.
- 20 Los términos "vulcanizado" y "reticulado" se usan como sinónimos en el contexto de la presente invención.
- Según la invención, la distancia entre nodos de la red de la mezcla de caucho reticulada es de 4,7 a 6,8 nm. De esta forma se logra en combinación con los componentes mencionados una optimización de las propiedades de desgarro a altas temperaturas y un comportamiento de histéresis muy bueno.
- 25 La distancia entre los nodos de la red de la mezcla de caucho reticulada se determina usando calorimetría diferencial tal como se describe a continuación.
- Si la distancia entre nodos es superior a 6,8 nm, las propiedades de histéresis se deterioran y la dureza se reduce a un nivel demasiado bajo.
- 30 Si la distancia entre los nodos de la red es inferior a 4,7 nm, las propiedades de desgarro a altas temperaturas, en particular la resistencia a la tracción a 100 °C, se ven deterioradas y entonces ya no se encuentran en un nivel suficiente, especialmente para la utilización en la base de un neumático de vehículo.
- 35 La distancia entre los nodos de la red se ajusta en particular y preferentemente mediante la cantidad de productos químicos de vulcanización utilizados, en particular azufre y aceleradores. Según una forma de realización preferida, la mezcla de caucho contiene, antes de la vulcanización, un sistema de vulcanización que comprende al menos un acelerador de sulfenamida, difenilguanidina (DPG) y azufre elemental, siendo la cantidad total de acelerador de sulfenamida, difenilguanidina y azufre elemental de 4,5 a 7,5 phr.
- 40 Según una forma de realización ventajosa, la mezcla de caucho reticulada con azufre según la invención se basa por lo tanto en un sistema de vulcanización que comprende al menos un acelerador de sulfenamida, difenilguanidina (DPG) y azufre elemental, siendo la cantidad total de acelerador de sulfenamida, difenilguanidina y azufre elemental de 4,5 a 7,5 phr.
- 45 De forma particularmente preferida, el acelerador de sulfenamida se selecciona del grupo compuesto por N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS) y N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS).
- 50 La mezcla de caucho según la invención contiene preferentemente de 0,5 a 8 phr, de forma particularmente preferida de 1 a 5 phr de al menos una resina adhesiva. Como resinas adhesivas se pueden utilizar resinas naturales o sintéticas, tales como resinas de hidrocarburos, que actúan como promotores de la adherencia. Las resinas de hidrocarburo pueden ser fenólicas, aromáticas o alifáticas. Las resinas adhesivas se seleccionan preferentemente del grupo que consiste en resinas de colofonia y sus ésteres, resinas de terpeno-fenol, resinas de alquino-fenol, resinas de fenol y resinas de cumarona-indeno, siendo las resinas de fenol particularmente adecuadas para la presente invención.
- 55 Además, la mezcla de caucho puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales, que se añaden preferentemente en al menos una etapa básica de mezclado durante su fabricación. Estos aditivos incluyen:
- 60 a) agentes antienviejimiento, tales como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ),
- 65 b) activadores, tales como, por ejemplo, óxido de zinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico) y/u otros activadores, tales como complejos de zinc tales como, por ejemplo, etilhexanoato de zinc,

c) ceras,

d) resinas de hidrocarburos que no estén ya incluidas como plastificantes o resinas adhesivas,

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

f) coadyuvantes de proceso, tales como, en particular, ésteres de ácidos grasos y jabones metálicos, tales como, por ejemplo, jabones de zinc y/o jabones de calcio.

10 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 proporción total de aditivos adicionales puede contener óxido de zinc (ZnO) en las cantidades mencionadas anteriormente.

15 A este respecto, puede tratarse de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por el experto, tales como, por ejemplo, ZnO granulado o en polvo. El óxido de zinc utilizado convencionalmente presenta generalmente una superficie BET inferior a 10 m²/g. Pero también puede tratarse de un óxido de zinc con una superficie BET de 10 a 100 m²/g, tal como, por ejemplo, los denominados "nanoóxidos de zinc".

20 La mezcla de caucho también puede contener sistemas adhesivos tales como, por ejemplo, sales de cobalto y resinas de refuerzo (por ejemplo, resorcinol-HMMM/HMT) para su uso en mezclas para el cuerpo del neumático, especialmente mezclas para engomado.

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

La producción de la mezcla de caucho según la invención se realiza según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que en primer lugar se produce en una o varias etapas de mezclado una mezcla básica con todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). La mezcla
30 acabada se produce mediante la adición del sistema de vulcanización en una etapa de mezclado final. La mezcla acabada se procesa adicionalmente, por ejemplo mediante un proceso de extrusión, y se lleva a la forma correspondiente.

35 A continuación se realiza un procesamiento posterior mediante vulcanización, realizándose una reticulación con azufre mediante el sistema de vulcanización añadido en el marco de la presente invención.

40 La mezcla de caucho según la invención descrita anteriormente es especialmente adecuada para su uso en neumáticos de vehículo, en particular neumáticos de aire de vehículo. En principio, es posible su uso en todos los componentes del neumático, en particular en una banda de rodadura, en particular en la base de una banda de rodadura con una construcción de cubierta/base, tal como ya se ha descrito anteriormente.

45 Para su uso en neumáticos de vehículos, la mezcla se lleva preferentemente a una forma de banda de rodadura, en particular de base de banda de rodadura, como mezcla acabada antes de la vulcanización y se aplica como es conocido durante la producción de la pieza bruta de neumático de vehículo.

50 La producción de la mezcla de caucho según la invención para su uso como pared lateral u otra mezcla para el cuerpo del neumático en neumáticos de vehículos se realiza tal como ya se ha descrito. La diferencia radica en la conformación tras el proceso de extrusión o, respectivamente, el calandrado de la mezcla. Las formas así obtenidas de la mezcla de caucho aún sin vulcanizar para una o varias mezclas para el cuerpo del neumático diferentes se utilizan después para la construcción de una pieza bruta de neumático.

55 A este respecto, las mezclas para el cuerpo del neumático son las mezclas de caucho para los componentes internos de un neumático, tales como esencialmente la placa separadora, el alma interna (capa interna), el perfil del núcleo, el cinturón, el hombro, el perfil del cinturón, la carcasa, el refuerzo del talón, el perfil del talón, el perfil de la pestaña y la llanta. Para el uso de la mezcla de caucho según la invención en correas y cinturones, en particular en cinturones de transporte, se le da la forma adecuada a la mezcla extruida, aún sin vulcanizar, y a menudo se le dota al mismo tiempo o después de refuerzos, por ejemplo fibras sintéticas o cordones de acero. Generalmente se obtiene de esta forma una estructura de múltiples capas que consta de una y/o varias capas de mezcla de caucho, una y/o varias capas de los mismos y/o diferentes refuerzos y una y/o varias capas adicionales de la misma mezcla de caucho y/o de diferentes
60 mezclas de caucho.

65 La invención se explicará ahora con más detalle mediante ejemplos comparativos y de realización, que se resumen en las tablas siguientes. Las mezclas comparativas se identifican con la letra V, las mezclas según la invención se identifican con la letra E.

La mezcla se preparó según el procedimiento habitual en la industria del caucho en condiciones habituales en dos

etapas en un mezclador de laboratorio con un volumen de 300 mililitros a 3 litros, en el que inicialmente en la primera etapa de mezclado (etapa de mezclado básico) todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización) se mezclaron durante 200 a 600 segundos a 145 a 175 °C, siendo las temperaturas objetivo de 152 a 167 °C. La mezcla acabada se produjo mediante la adición del sistema de vulcanización en la segunda etapa (etapa de mezclado de acabado), mediante mezclado durante 180 a 300 segundos a 90 a 120 °C.

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

- Dureza Shore A a temperatura ambiente utilizando un durómetro según la norma DIN ISO 7619-1
- Elasticidad de rebote a 70 °C según la norma DIN 53 512
- Resistencia a la tracción a temperatura ambiente (TA) y 100 °C según la norma DIN 53 504
- Factor de pérdida máximo (máx) $\tan \delta$ (tangente delta) de medición dinámico-mecánica a 55 °C según la norma DIN 53 513, barrido de deformación (en inglés: "strain sweep")
- Distancia entre los nodos de la red según calorimetría diferencial dinámica: A este respecto, se aprovecha el hecho de que la transición de fase líquido-sólido de un agente de hinchamiento dentro de una red polimérica hinchada depende de la densidad de reticulación. Se hinchan muestras de la respectiva mezcla de caucho con ciclohexano como agente de hinchamiento; para ello, se extrae la muestra respectiva con ciclohexano y después se deja que se hinche adicionalmente a temperatura ambiente (TA). A continuación se determina la disminución del punto de congelación del ciclohexano en la red en comparación con la fase líquida macroscópicamente expandida: La muestra preparada se enfría en el aparato de medición y se registra el flujo de calor. Hay dos picos de congelación, el pico de ciclohexano puro a aproximadamente 3 °C y otro pico del ciclohexano contenido en la muestra hinchada. La distancia entre nodos de la red se calcula a partir de la diferencia de temperatura.

Sustancias empleadas

- a) ácido silícico: VN3, empresa Evonik
- b) plastificante: MES
- c) resina de fenol
- d) NXT-Silan: 3-(octanoiltio)-1-propiltrietoxisilano, empresa Momentive
- e) Mezcla de silano con el 75% en peso de S₂-silano: TESP
- f) otros aditivos: agentes antienviejamiento, óxido de zinc, ácido esteárico
- g) Nd-BR
- h) SLR 3402, empresa Trinseo, $T_g = -62$ °C
- i) ácido silícico: RP 200, empresa Solvay, superficie BET = 200 m²/g

Como puede observarse en las tablas 1 a 3, las mezclas de caucho según la invención tienen, en comparación con las mezclas comparativas, indicadores de resistencia a la rodadura optimizados (tangente delta máxima y elasticidad de rebote a 70 °C) y propiedades de desgarró óptimas a temperatura ambiente, y en particular a altas temperaturas, véase resistencias a la tracción a temperatura ambiente y 100 °C.

Mezclas comparativas que, por ejemplo, presentan una buena resistencia a la tracción a temperatura ambiente, pero muestran un nivel demasiado bajo de resistencia a la tracción a 100 °C y, por lo tanto, en particular en la propiedad que es importante para el uso en la base de neumáticos de vehículos, y/o presentan indicadores de una peor resistencia a la rodadura y/o una dureza demasiado baja. Lo mismo se aplica a las mezclas comparativas que presentan un buen nivel con respecto a alguna de las otras propiedades mencionadas.

Por lo tanto, las mezclas de caucho según la invención tienen un mayor nivel de propiedades con respecto a indicadores de resistencia a la rodadura y propiedades de desgarró a altas temperaturas.

ES 2 989 785 T3

Un neumático de vehículo que contiene al menos una mezcla de caucho, preferentemente al menos en la base de la banda de rodadura, está optimizado en términos de resistencia a la rodadura y durabilidad estructural.

Tabla 1

5

Constituyentes	Unidades	V1	V2	E1	E2	E3	V3	V4	V5
NR	phr	100	100	100	100	100	100	100	100
Ácido silícico ^{a)}	phr	50	50	50	50	50	50	50	50
Aceite ^{b)}	phr	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Resina adhesiva ^{c)}	phr	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Silano ^{d)}	phf	10	10	10	10	10	10	10	-
Silano ^{e)}	phf	-	-	-	-	-	-	-	7
Otros Aditivos ^{f)}	phr	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
DPG	phr	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TBBS	phr	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	2,5
Azufre	phr	1,0	1,5	2,0	2,5	3,0	3,5	4,0	2,5
Propiedades									
Distancia entre nodos de la red	nm	8,6	7,1	6,4	5,7	4,9	4,5	4,2	5,5
Dureza TA	Sh A	45,2	52,2	57,2	59,1	61,8	63,3	63	61,2
Rebote 70 °C	%	60,4	66,8	69,4	72,9	72,4	74,1	74,3	71,4
Resistencia a la tracción TA	MPa	17,2	22,9	23	21	23,6	20,6	17,6	24,6
Resistencia a la tracción 100 °C	MPa	17,3	15,3	10,1	10,3	9,1	6,3	4,8	8,2
Tan d máx		0,109	0,08	0,068	0,064	0,065	0,066	0,059	0,068

Tabla 2

Constituyentes	Unidades	E4	E5	E6	E7	V6	E8	E9	E10
NR	phr	100	100	100	100	100	90	80	80
BR ^{g)}	phr	-	-	-	-	-	10	20	-
SSBR ^{h)}	phr	-	-	-	-	-	-	-	20
Ácido silícico ^{a)}	phr	70	50	50	50	50	50	50	50
Aceite ^{b)}	phr	2,0	4,0	5,25	10,25	20,25	2,0	2,0	2,0
Resina adhesiva ^{c)}	phr	2,0	-	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Silano ^{d)}	phf	10	10	10	10	10	10	10	10
Otros Aditivos ^{f)}	phr	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
DPG	phr	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TBBS	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Azufre	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Propiedades									
Distancia entre nodos de la red	nm	6,7	5,8	5,9	6,2	7,1	5,7	5,3	5,1
Dureza TA	Sh A	69,3	57,8	57,8	54,7	48	59,6	61,2	61
Rebote 70 °C	%	59,9	75,3	73,4	73,6	74,1	73,1	73,1	74,9
Resistencia a la tracción TA	MPa	24,3	22,8	20,2	23,8	20,5	23,3	19,7	20,2
Resistencia a la tracción 100 °C	MPa	17,5	9,1	9,9	12,2	8,1	10,3	9,3	9
Tan d máx		0,107	0,056	0,065	0,061	0,056	0,063	0,063	0,057

10

Tabla 3

ES 2 989 785 T3

Constituyentes	Unidades	V7	V8	V9	V10	E11	E12	V11
NR	phr	70	60	80	60	100	100	100
BR ^{g)}	phr	30	-	20	40	-	-	-
SSBR ^{h)}	phr	-	40	-	-	-	-	-
Negro de humo N339	phr	-	-	-	-	-	10	20
Ácido silícico ^{a)}	phr	50	50	50	50	-	40	30
Ácido silícico ^{l)}	phr	-	-	-	-	50	-	-
Aceite ^{b)}	phr	2,0	2,0	2,0	2,0	20,25	2,0	2,0
Resina adhesiva ^{c)}	phr	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
Silano ^{d)}	phf	10	10	10	10	10	10	10
Otros aditivos ^{f)}	phr	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5	8,5
DPG	phr	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0	1,0
TBBS	phr	2,5	2,5	3,5	3,5	2,5	2,5	2,5
Azufre	phr	2,5	2,5	3,5	3,5	2,5	2,5	2,5
Propiedades								
Distancia entre nodos de la red	nm	5	5	4,1	4,1	5,7	5,5	5,1
Dureza TA	Sh A	64,5	61,8	66	68,8	60,6	59	60,8
Rebote 70 °C	%	71,4	76,4	76,1	76,2	69,8	72,6	71,5
Resistencia a la tracción TA	MPa	14,1	11	16,5	12,4	25,1	24	22,9
Resistencia a la tracción 100 °C	MPa	7,8	5,3	7,5	5,8	12	10,5	8,4
Tan d máx		0,072	0,054	0,063	0,066	0,074	0,071	0,075

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de caucho reticulada con azufre que contiene al menos los constituyentes siguientes:

- 5 - de 75 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural,
- de 5 a 15 phr de al menos un mercaptosilano bloqueado y/o mercaptosilano no bloqueado,
- 10 - como máximo 15 phr de plastificante,
- de 35 a 90 phr de al menos un ácido silícico,

y en la que la distancia entre los nodos de la red de la mezcla de caucho reticulada es de 4,7 a 6,8 nm, en la que la distancia entre los nodos de la red se determina mediante calorimetría diferencial dinámica.

15 2. Mezcla de caucho reticulada con azufre según la reivindicación 1, caracterizada por que contiene menos de 15 phr de negro de humo.

20 3. Mezcla de caucho reticulada con azufre según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que contiene al menos una resina adhesiva.

4. Mezcla de caucho reticulada con azufre según la reivindicación 3, caracterizada por que la cantidad de resinas adhesivas presentes es de 0,5 a 8 phr.

25 5. Mezcla de caucho reticulada con azufre según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que contiene al menos 30 phr de al menos un ácido silícico con una superficie BET de 140 a 180 m²/g.

30 6. Mezcla de caucho reticulada con azufre según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que se basa en un sistema de vulcanización que comprende al menos un acelerador de sulfenamida, difenilguanidina (DPG) y azufre elemental, en el que la cantidad total de acelerador de sulfenamida, difenilguanidina y azufre elemental es de 4,5 a 7,5 phr.

35 7. Mezcla de caucho reticulada con azufre según la reivindicación 6, caracterizada por que el acelerador de sulfenamida se selecciona del grupo que consiste en N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS) y N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS).

8. Mezcla de caucho reticulada con azufre según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que contiene como máximo 10 phr de plastificante.

40 9. Mezcla de caucho reticulada con azufre según cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizada por que contiene de 45 a 75 phr de al menos un ácido silícico.

10. Neumático de vehículo que comprende la mezcla de caucho reticulada con azufre según cualquiera de las reivindicaciones anteriores al menos en un componente.

45 11. Neumático de vehículo según la reivindicación 10, caracterizado por que el componente es al menos la banda de rodadura, en particular la base de la banda de rodadura.