

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 906 281**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.09.2018 PCT/EP2018/073664**

87 Fecha y número de publicación internacional: **06.06.2019 WO19105614**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.09.2018 E 18765843 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.11.2021 EP 3717276**

54 Título: **Mezcla de caucho reticulable con azufre, vulcanizado de la mezcla de caucho y neumático para vehículo**

30 Prioridad:

28.11.2017 DE 102017221232

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

18.04.2022

73 Titular/es:

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

**Vahrenwalder Str. 9
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**SCHÖFFEL, JULIA;
MÜLLER, NORBERT;
RECKER, CARLA;
WEBER, CHRISTINE;
TARANTOLA, GESA;
DAUER, DAVID-RAPHAEL;
SCHAX, FABIAN y
HOJDIS, NILS WALTER**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 906 281 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 reticulable con azufre, vulcanizado de la mezcla de caucho y neumático para vehículo

La invención se refiere a una mezcla de caucho vulcanizable con azufre, a su vulcanizado y a un neumático para vehículo.

5 La composición de caucho de la banda de rodadura determina en medida elevada las propiedades de conducción de un neumático para vehículo, en especial de una rueda neumática para vehículo.

Asimismo, las mezclas de caucho que se emplean en correas, manguitos y cinturones, sobre todo en los puntos sometidos a fuerte carga mecánica, son esencialmente responsables de la estabilidad y la durabilidad de estos artículos de goma. Por lo tanto, en estas mezclas de caucho se plantean requisitos elevados para neumáticos para vehículo, cinturones, correas y manguitos.

Existen conflictos de objetivo entre la mayor parte de propiedades de neumático conocidas, como comportamiento de agarre en húmedo, frenado en seco, comportamiento de manejo, resistencia de rodadura, propiedades de invierno, comportamiento de abrasión y propiedades de rotura.

15 En especial en ruedas neumáticas para vehículo se realizaron múltiples ensayos para influir positivamente sobre las propiedades del neumático mediante la variación de los componentes poliméricos, de los materiales de relleno y de otros aditivos, sobre todo en la mezcla de banda de rodadura.

En este caso, se debe considerar que una mejora en la propiedad del neumático conlleva frecuentemente una merma de otra propiedad.

20 En un sistema de mezcla dado existen, por ejemplo, diferentes posibilidades conocidas para optimizar el comportamiento de manejo aumentándose la rigidez de la mezcla de caucho. En este caso se deben mencionar, por ejemplo, un aumento del grado de llenado y el aumento de la densidad de nodos de red de la mezcla de caucho vulcanizada. Mientras que una proporción de material de relleno elevada trae consigo inconvenientes en la resistencia de rodadura, el aumento del retículo conduce a una merma de las propiedades de rotura, así como de los indicadores de agarre en húmedo de la mezcla de caucho.

25 Además, es sabido que las mezclas de caucho, en especial para las bandas de rodadura de ruedas neumáticas para vehículo, pueden contener ácido silícico como material de relleno. Asimismo, es sabido que se producen ventajas respecto al comportamiento de resistencia de rodadura y a la procesabilidad de la mezcla de caucho si el ácido silícico está enlazado al o a los polímero(s) por medio de un agente de copulación de silano.

30 A modo de ejemplo, del documento DE 2536674 C3 y del documento DE 2255577 C3 se desprenden agentes de copulación de silano conocidos.

35 En principio se puede diferenciar entre silanos que se enlazan solo al ácido silícico o a materiales de relleno comparables y presentan a tal efecto en especial al menos un grupo sililo, y silanos que presentan adicionalmente a un grupo sililo una agrupación de azufre reactiva, como en especial una agrupación S_x (con $x > 0$ o igual a 2) o un grupo mercapto S-H o una agrupación S-SG bloqueada, representando SG grupo protector, de modo que el silano se puede enlazar también a polímeros en la vulcanización con azufre mediante reacción de la agrupación S_x o S-H o la agrupación S-SG tras eliminación del grupo protector.

En el estado de la técnica se dan a conocer además combinaciones parciales de silanos seleccionados.

40 El documento EP 1085045 B1 da a conocer una mezcla de caucho que contiene una combinación de un silano polisulfúrico (mezcla con 69 a 79 % en peso de proporción de disulfuro, 21 a 31 % en peso de proporción de trisulfuro y 0 a 8 % en peso de proporción de tetrasulfuro) y un silano, que presenta solo un átomo de azufre y, por lo tanto, no se puede enlazar a polímeros. Con tal mezcla de silanos, en combinación con hollín y ácido silícico como material de relleno se obtiene un cuadro de propiedades optimizado respecto a los predictores de laboratorio, entre otras cosas para resistencia de rodadura y abrasión y propiedades de neumático óptimas en el caso de empleo en bandas de rodadura de neumáticos para vehículo.

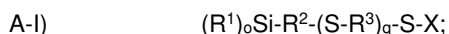
45 El documento WO 2012092062 da a conocer una combinación de un mercaptosilano bloqueado (NXT) con silanos reforzantes con materiales de relleno, que presentan grupos alquilo no reactivos entre los grupos sililo.

La presente invención toma ahora como base la tarea de poner a disposición una mezcla de caucho que presente una mejora en el perfil de propiedades, en especial la rigidez, la dureza y los indicadores de resistencia de

rodadura. De este modo, la mezcla de caucho presentará un comportamiento de manipulación mejorado con menor acumulación de calor, en especial para la aplicación en neumáticos para vehículos. Simultáneamente, las demás propiedades, en especial para la aplicación en neumáticos para vehículos, se deben mantener en un nivel comparable y aceptable.

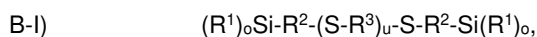
5 Esta tarea se soluciona mediante una mezcla de caucho que contiene los siguientes componentes:

- al menos un caucho diénico; y
- 10 a 300 phr de al menos un ácido silícico; y
- 1 a 30 phf de al menos un silano A con la fórmula molecular general A-I)



10 y

- 0,5 a 30 phf de al menos un silano B con la fórmula molecular general B-I)



15 pudiendo ser o igual a 1 o 2 o 3 y pudiendo ser los restos R¹ iguales o diferentes y seleccionándose estos a partir de grupos alcoxi C₁-C₁₀, grupos fenoxi C₆-C₂₀, grupos dialcoxi cíclicos C₂-C₁₀, grupos dialcoxi C₂-C₁₀, grupos cicloalcoxi C₄-C₁₀, grupos arilo C₆-C₂₀, grupos alquilo C₁-C₁₀, grupos alquenoilo C₂-C₂₀, grupos alquenoilo C₂-C₂₀, grupos aralquilo C₇-C₂₀, halogenuros o grupos alquilpoliéter -O-(R⁶-O)_r-R⁷, siendo los restos R⁶ iguales o diferentes y siendo estos grupos hidrocarburo C₁-C₃₀ bienlazantes ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos, siendo r un número entero de 1 a 30 y siendo los restos R⁷ grupos alquilo, alquenoilo, arilo o aralquilo monoenzantes no sustituidos o sustituidos, ramificados o no ramificados, o

20 correspondiendo dos R¹ a un grupo dialcoxi con 2 a 10 átomos de carbono, siendo entonces o < 3, o pudiendo dos o más silanos según las fórmulas A-I) y B-I) estar puenteados a través de restos R¹ o mediante condensación; y

25 considerándose la condición de seleccionar al menos un R¹ a partir de las posibilidades citadas anteriormente en cada grupo (R¹)_oSi en las fórmulas A-I) y B-I), en el que este R¹ i) está enlazado al átomo de silicio a través de un átomo de oxígeno o ii) es un halogenuro; y

30 pudiendo ser los restos R² y R³ iguales o diferentes en cada molécula y dentro de una molécula y siendo estos grupos hidrocarburo C₁-C₃₀ bienlazantes ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos; y siendo q igual a 1 o 2 o 3; y siendo u igual a 1 o 2 o 3; y siendo X un átomo de hidrógeno o un grupo -C(=O)-R⁸, y seleccionándose R⁸ a partir de hidrógeno, grupos alquilo C₁-C₂₀, preferentemente grupos arilo C₁-C₁₇, C₆-C₂₀, preferentemente fenilo, grupos alquenoilo C₂-C₂₀ y grupos aralquilo C₇-C₂₀.

35 Sorprendentemente se ha demostrado que, con la combinación de silanos A y B, pudiéndose enlazar el silano A también a polímeros en base al grupo S-X reactivo, se obtiene una mejora de la mezcla de caucho según la invención respecto a los indicadores para manipulación y acumulación de calor, o bien resistencia de rodadura.

Otro objeto de la presente invención es un vulcanizado de al menos una mezcla de caucho según la invención.

40 Otro objeto de la presente invención es un neumático para vehículo que presenta al menos un vulcanizado según la invención de la mezcla de caucho según la invención en al menos un componente. El neumático para vehículo presenta al menos un vulcanizado por lo menos en la banda de rodadura.

El vulcanizado según la invención y el neumático para vehículo según la invención se distinguen por predictores de manejabilidad mejorados y una resistencia de rodadura mejorada.

45 En bandas de rodadura divididas en dos (parte superior: cubierta y parte inferior: base), la mezcla de caucho según la invención se puede emplear tanto para la cubierta como también para la base. Preferentemente, al menos la cubierta o al menos la base o al menos la cubierta y la base presentan al menos un vulcanizado según la invención de la mezcla de caucho según la invención.

50 En el ámbito de la presente invención, se entiende por neumáticos para vehículo ruedas neumáticas para vehículo y neumáticos de goma maciza, incluyendo neumáticos para vehículos industriales y de construcción, camiones, vehículos de pasajeros, así como neumáticos para vehículos de dos ruedas.

Además, la mezcla según la invención también es apropiada para otros componentes de neumáticos para vehículo, como por ejemplo, en especial, el perfil de reborde, así como para componentes de neumático internos. Además, la mezcla de caucho según la invención es también apropiada para artículos de goma técnicos, como fuelles, bandas transportadoras, amortiguadores de aire, cinturones, correas o manguitos, así como suelas de zapato.

5 A continuación se describen más detalladamente los componentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención. Todas las explicaciones también se consideran para el vulcanizado según la invención y el neumático para vehículo según la invención, que presenta al menos un vulcanizado según la invención de la mezcla de caucho según la invención en al menos un componente.

10 En este caso, el dato phr (parts per hundred parts of rubber by weight) empleado en este documento es el dato cuantitativo para recetas de mezcla habitual en la industria del caucho. En este documento, la dosificación de las partes en peso de sustancias individuales se refiere a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla con un peso molecular M_w según GPC de más de 20000 g/mol.

En este caso, el dato phf (parts per hundred parts of filler by weight) empleado en este documento es el dato cuantitativo común en la industria del caucho para agentes de copulación para materiales de relleno.

15 En el ámbito de la presente solicitud, phf se refiere al ácido silícico presente, es decir, en el cálculo de la cantidad de silano no se consideran otros materiales de relleno presentes eventualmente, como hollín.

Según la invención, la mezcla de caucho es reticulable con azufre y a tal efecto contiene al menos un caucho diénico.

Se denominan cauchos diénicos cauchos que se producen mediante polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y, por consiguiente, presentan dobles enlaces C=C en la cadena principal o en los grupos laterales.

20 En este caso, el caucho diénico se selecciona a partir del grupo constituido por poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o poliisopreno epoxidado y/o caucho de butadieno y/o caucho de butadieno-isopreno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o caucho de estireno-isopreno y/o cauchos líquidos con un peso molecular M_w mayor que 20000 g/mol y/o caucho de halobutilo y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o
25 caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho fluorado 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 acrilonitrilobutadieno hidrogenado y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado.

30 En especial se emplean caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno en la producción de artículos de goma técnicos, como cinturones, correas y manguitos y/o suelas de zapato. En este caso se aplican preferentemente las composiciones de mezcla especiales conocidas –en relación con materiales de relleno, plastificantes, sistemas de vulcanización y agregados–.

35 La mezcla de caucho es apropiada en especial para neumáticos para vehículos, pudiéndose emplear en principio en cualquier componente, como en especial la banda de rodadura, la pared lateral, el perfil de reborde, así como en otros denominados componentes de carrocería.

El caucho diénico se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por poliisopreno natural (NR), poliisopreno sintético (IR), caucho de butadieno (BR), caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR), caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), caucho de butilo (IIR) y caucho de halobutilo.

40 Según una forma especialmente preferente de realización de la invención, el caucho diénico se selecciona a partir del grupo constituido por poliisopreno natural (NR), poliisopreno sintético (IR), caucho de butadieno (BR), caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR) y caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR). Tal mezcla de caucho es apropiada en especial para la banda de rodadura de neumáticos para vehículo.

45 Según una forma especialmente preferente de realización de la presente invención, la mezcla de caucho contiene al menos un poliisopreno natural y preferentemente en cantidades de 2 a 100 phr, y según una forma especialmente ventajosa de realización de la presente invención 5 a 30 phr, de modo muy especialmente preferente 5 a 15 phr. De este modo se obtiene una procesabilidad especialmente buena de la mezcla de caucho según la invención.

5 Según una forma especialmente ventajosa de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un polibutadieno (caucho de butadieno) y preferentemente en cantidades de 2 a 100 phr, y según una forma especialmente ventajosa de realización de la invención 5 a 50 phr, de modo muy especialmente preferente 10 a 25 phr. Por consiguiente, se obtienen propiedades de abrasión y rotura especialmente buenas y una buena procesabilidad con baja pérdida por histéresis de la mezcla de caucho según la invención.

10 Según una forma especialmente ventajosa de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un caucho de estireno-butadieno (SBR) y preferentemente en cantidades de 2 a 100 phr, y según una forma especialmente ventajosa de realización de la invención 25 a 80 phr, de modo muy especialmente preferente 65 a 85 phr. Por consiguiente, se obtiene una buena procesabilidad con baja pérdida por histéresis, así como buenas propiedades de abrasión y rotura de la mezcla de caucho según la invención.

A este respecto, el SBR es preferentemente un SSBR, con el que se producen propiedades de histéresis optimizadas.

15 Según una forma especialmente ventajosa de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene una combinación de polímeros de los citados cauchos NR, BR y SBR, preferentemente SSBR, y preferentemente en las cantidades citadas en cada caso en todas las combinaciones concebibles, dando por resultado la suma de todos los cauchos contenidos 100 phr. Una forma de realización especialmente ventajosa consiste en que la mezcla de caucho contiene 5 a 30 phr de al menos un poliisopreno natural y/o al menos uno sintético y 25 a 80 de al menos un caucho de estireno-butadieno y 5 a 50 phr de al menos un caucho de butadieno.

20 En el caso del poliisopreno natural y/o sintético de todas las formas de realización se puede tratar tanto de cis-1,4-poliisopreno como también de 3,4-poliisopreno. Sin embargo, es preferente el empleo de cis-1,4-poliisoprenos con una proporción cis-1,4 > 90 % en peso. Por una parte, tal poliisopreno se puede obtener mediante polimerización estereoespecífica en disolución con catalizadores de Ziegler-Natta o bajo empleo de alquileo de litio finamente distribuido. Por otra parte, en el caso de caucho natural (NR) se trata de tal cis-1,4-poliisopreno, en el que la proporción cis-1,4 en el caucho natural es mayor que 99 % en peso.

25 Además, también es concebible una mezcla de uno o varios poliisoprenos naturales con uno o varios poliisopreno(s) sintéticos.

30 Si en la mezcla de caucho según la invención está contenido caucho de butadieno (= BR, polibutadieno), se puede tratar de todos los tipos conocidos por el especialista. A éstos corresponden, entre otros, los tipos denominados alto-cis y bajo-cis, denominándose tipo alto-cis polibutadieno con una proporción cis mayor o igual a 90 % en peso, y tipo bajo-cis polibutadieno con una proporción cis menor que un 90 % en peso. Un polibutadieno bajo-cis es, por ejemplo, Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con una proporción cis de 20 a 50 % en peso. Con un BR alto cis se obtienen propiedades de abrasión especialmente buenas, así como una baja histéresis de la mezcla de caucho.

35 El polibutadieno o los polibutadienos empleado(s) puede/n estar modificado(s) en grupos terminales con modificaciones y funcionalizaciones y/o funcionalizado(s) a lo largo de las cadenas poliméricas. En el caso de la modificación se puede tratar de 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 carboxi y/o grupos ftalocianina y/o grupos silano-sulfuro. No obstante, también entran en consideración otras modificaciones conocidas por la persona competente, también denominadas funcionalizaciones. Pueden ser componente de tales funcionalizaciones los átomos metálicos.

40 Para el caso de que en la mezcla de caucho esté contenido al menos un caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno-butadieno), se puede tratar tanto de caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR) como también de caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), pudiéndose emplear también una mezcla de al menos un SSBR y al menos un ESBR. Los conceptos "caucho de estireno-butadieno" y "copolímero de estireno-butadieno" se emplean como sinónimos en el ámbito de la presente invención.

45 El copolímero de estireno-butadieno empleado puede estar modificado en grupos terminales con las modificaciones y funcionalizaciones citadas en el caso de polibutadieno y/o funcionalizado a lo largo de las cadenas poliméricas.

Según la invención, la mezcla de caucho contiene 10 a 300 phr de al menos un ácido silícico.

50 En el caso del ácido silícico se puede tratar de los tipos de ácido silícico conocidos por el especialista, que son apropiados como material de relleno para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, es especialmente preferente emplear un ácido silícico finamente distribuido, precipitado, que presenta una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (conforme a la norma DIN ISO 9277 y DIN 66132) von 35 a 400 m²/g, preferentemente de 35 a 350 m²/g, de modo especialmente preferente de 85 a 320 m²/g y de modo muy especialmente preferente de 120 a 235 m²/g, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferentemente de 30 a 330 m²/g, de modo especialmente preferente de 80 a 300 m²/g und de modo muy especialmente preferente de 110 a 230

5 m²/g. Por ejemplo, en mezclas de cauchos para bandas de rodadura para neumáticos, tales ácidos silícicos conducen a propiedades físicas de los vulcanizados especialmente buenas. En este caso se pueden producir además ventajas en la elaboración de mezcla mediante una reducción del tiempo de mezclado con propiedades de producto constantes, que conducen a una productividad mejorada. Por consiguiente, como ácidos silícicos se pueden emplear, por ejemplo, tanto aquellos del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la firma Evonik como también ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo, Zeosil® 1165 MP de la firma Solvay).

10 Según una forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho según la invención contiene 20 a 300 phr, preferentemente 30 a 250 phr, de modo especialmente preferente 30 a 150 phr y de modo muy especialmente preferente 80 a 110 phr de al menos un ácido silícico.

En especial con una cantidad de ácido silícico relativamente elevada de hasta 300 phr o 250 phr o 150 phr o 110 phr, en combinación con ambos silanos A y B citados y explicados más detalladamente a continuación resultan propiedades especialmente ventajosas respecto a las propiedades de neumático de la mezcla de caucho y sus vulcanizados, en especial predictores de manejabilidad y resistencia de rodadura mejorados.

15 Para el caso de que en la mezcla de caucho según la invención estén contenidos al menos dos ácidos silícicos diferentes, que se diferencian, por ejemplo, por su superficie según BET, los citados datos cuantitativos se refieren siempre a la cantidad total de todos los ácidos silícicos contenidos.

En el ámbito de la presente invención, los conceptos "ácido silícico" y "sílice" se emplean como sinónimo.

La mezcla de caucho según la invención puede contener además al menos un hollín, en especial un hollín industrial.

20 Como hollines entran en consideración todos los tipos de hollín conocidos por la persona competente.

25 En una forma de realización, el hollín tiene un índice de yodo, según la norma ASTM D 1510, que también se denomina índice de adsorción de yodo, entre 30 g/kg y 250 g/kg, preferentemente 30 a 180 g/kg, de modo especialmente preferente 40 a 180 g/kg, y de modo muy especialmente preferente 40 a 130 g/kg, y un índice DBP según la norma ASTM D 2414 de 30 a 200 ml/100 g, preferentemente 70 a 200 ml/100 g, de modo especialmente preferente 90 a 200 ml/100 g.

El índice DBP según la norma ASTM D 2414 determina el volumen de absorción específico de un hollín o de un material de relleno claro por medio de ftalato de dibutilo.

30 El empleo de tal tipo de hollín en la mezcla de caucho, en especial para neumáticos para vehículo, garantiza el mejor compromiso posible entre resistencia de rodadura y acumulación de calor, que influye a su vez en la resistencia de rodadura, relevante desde el punto de vista ecológico. A este respecto es preferente emplear únicamente un tipo de hollín en la respectiva mezcla de caucho, pero también se pueden mezclar diversos tipos de hollín en la mezcla de caucho. La cantidad total de hollines contenidos asciende preferentemente a 0 hasta 250 phr.

35 Según una forma ventajosa de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene 0 a 20 phr, preferentemente 0 a 10 phr de al menos un hollín y 30 a 300 phr, preferentemente 30 a 200 phr de al menos un ácido silícico.

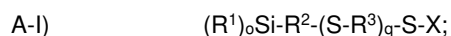
Según otra forma ventajosa de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene 30 a 150 phr de al menos un hollín y 10 a 30 phr de al menos un ácido silícico, y representa, por lo tanto, una mezcla parcial de sílice.

40 La mezcla de caucho según la invención puede contener preferentemente cantidades lo más reducidas posible, es decir, preferentemente 0 a 20 phr, de modo especialmente preferente 0 a 10 phr de otros materiales de relleno. En el ámbito de la presente invención, entre los otros materiales de relleno (no reforzantes) cuentan aluminosilicatos, caolín, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho, así como fibras (como por ejemplo fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa).

45 Otros materiales de relleno, en caso dado reforzantes, son, por ejemplo, nanotubos de carbono (carbon nanotubes (CNT)), incluyendo CNTs discretos, las denominadas hollow carbon fibers (HCF) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales, como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo), grafito y grafenos y los denominados "carbon-silica dual-phase filler".

En el ámbito de la presente invención, óxido de zinc no pertenece a los materiales de relleno.

Según la invención, la mezcla de caucho contiene 1 a 30 phf, preferentemente 2 a 20 phf, de modo especialmente preferente 2 a 10 phf de al menos un silano A con la fórmula molecular general A-I)



5 y 0,5 a 30 phf, preferentemente 0,5 a 20 phf, de modo especialmente preferente 1 a 10 phf de al menos un silano B con la fórmula molecular general B-I)



10 pudiendo ser o igual a 1, 2 o 3 y pudiendo ser los restos R^1 iguales o diferentes y seleccionándose estos a partir de grupos alcoxi $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, grupos fenoxi $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, grupos dialcoxi cíclicos $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, grupos dialcoxi $\text{C}_2\text{-C}_{10}$, grupos cicloalcoxi $\text{C}_4\text{-C}_{10}$, grupos arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{10}$, grupos alquenoilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, grupos alquenoilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, grupos aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$, halogenuros o grupos alquilpoliéter $\text{-O-(R}^6\text{-O)}_r\text{-R}^7$, siendo los restos R^6 iguales o diferentes y siendo estos grupos hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ bienlazantes ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos, siendo r un número entero de 1 a 30 y siendo los restos R^7 grupos alquilo, alquenoilo, arilo o aralquilo monoenlazantes no sustituidos o sustituidos, ramificados o no ramificados, o correspondiendo dos R^1 a un grupo dialcoxi con 2 a 10 átomos de carbono, siendo entonces $o < 3$ (o menor que 3),

15 o pudiendo dos o más silanos según las fórmulas A-I) y/o B-I) estar puenteados a través de restos R^1 o mediante condensación; y

20 considerándose la condición de seleccionar al menos un R^1 a partir de las posibilidades citadas anteriormente en cada grupo $(\text{R}^1)_o\text{Si}$ en las fórmulas A-I) y B-I), en el que este R^1 i) está enlazado al átomo de silicio a través de un átomo de oxígeno o ii) es un halogenuro; y

25 pudiendo ser los restos R^2 y R^3 iguales o diferentes en cada molécula y dentro de una molécula y siendo estos grupos hidrocarburo $\text{C}_1\text{-C}_{30}$ bienlazantes ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos; y

siendo q igual a 1 o 2 o 3; y siendo u igual a 1 o 2 o 3; y siendo X un átomo de hidrógeno o un grupo -C(=O)-R^8 , y seleccionándose R^8 a partir de hidrógeno, grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, preferentemente grupos arilo $\text{C}_1\text{-C}_{17}$, $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, preferentemente fenilo, grupos alquenoilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$, y grupos aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$.

El silano A contenido según la invención, mediante la agrupación S-X, es un silano que se puede enlazar a polímeros mediante disociación de X, es decir, del átomo de hidrógeno o del grupo -C(=O)-R^8 .

30 También se pueden presentar en mezcla diferentes silanos con diferentes grupos X. X es un átomo de hidrógeno o un grupo -C(=O)-R^8 , seleccionándose R^8 a partir de hidrógeno, grupos alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$, preferentemente $\text{C}_1\text{-C}_{17}$, grupos arilo $\text{C}_6\text{-C}_{20}$, preferentemente fenilo, grupos alquenoilo $\text{C}_2\text{-C}_{20}$ y grupos aralquilo $\text{C}_7\text{-C}_{20}$.

X es preferentemente un grupo -C(=O)-R^8 , siendo R^8 de modo especialmente preferente un grupo alquilo $\text{C}_1\text{-C}_{20}$; por consiguiente, a este respecto X es un grupo alcanilo.

35 Según una forma de realización ventajosa, el grupo alcanilo presenta en total 1 a 3 átomos de carbono, en especial 2 átomos de carbono.

Según otra forma de realización ventajosa, el grupo alcanilo presenta en total 7 a 9 átomos de carbono, en especial 8 átomos de carbono.

Según otra forma de realización ventajosa, el grupo alcanilo presenta en total 17 a 19 átomos de carbono, en especial 18 átomos de carbono.

40 El índice q puede adoptar los valores 1 o 2 o 3. Preferentemente, q es igual a 1.

El silano B contenido según la invención presenta átomos de azufre separados, que no se pueden unir a la cadena polimérica del caucho diénico, ya que el enlace químico -C-S-C- no se abre habitualmente durante la vulcanización.

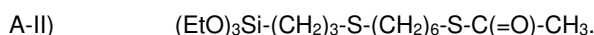
El índice u puede adoptar los valores 1 o 2 o 3. Preferentemente, u es igual a 1.

45 Las siguientes explicaciones respecto a R^1 , R^2 y R^3 se consideran para los silanos según las fórmulas A-I) y B-I) en tanto no se indique lo contrario.

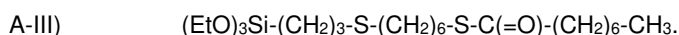
R^2 , o bien R^3 pueden ser en especial y preferentemente $\text{-CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{-}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)-}$, $\text{-CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{-}$, $\text{-C(CH}_3\text{)}_2\text{-}$, $\text{-CH(C}_2\text{H}_5\text{)-}$, $\text{-CH}_2\text{CH}_2\text{CH(CH}_3\text{)-}$, $\text{-CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{CH}_2\text{-}$,

5 (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₂H₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₃H₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₄H₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₅H₁₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₆H₁₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₇H₁₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)-S-C(=O)-C₉H₁₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₁H₂₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₃H₂₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₅H₃₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₇H₃₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₂H₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₃H₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₄H₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₅H₁₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₆H₁₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₉H₁₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₁H₂₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₃H₂₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₅H₃₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-C(=O)-C₁₇H₃₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₂H₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₃H₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₄H₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₅H₁₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₆H₁₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₇H₁₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₉H₁₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₁H₂₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₃H₂₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₅H₃₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₇H₃₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-CH₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₂H₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₃H₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₄H₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₅H₁₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₆H₁₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₇H₁₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₉H₁₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₁H₂₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₃H₂₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₅H₃₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₇H₃₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₃H₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₄H₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₅H₁₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₆H₁₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₇H₁₅, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₉H₁₉, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₁H₂₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₃H₂₇, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₅H₃₁, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-C(=O)-C₁₇H₃₅.

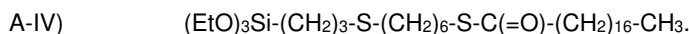
20 Según una forma preferente de realización de la invención, el silano A tiene la siguiente estructura según la fórmula A-II):



25 Según una forma preferente de realización de la invención, el silano A tiene la siguiente estructura según la fórmula A-III):



30 Según una forma preferente de realización de la invención, el silano A tiene la siguiente estructura según la fórmula A-IV):



35 También es concebible que la mezcla de cauchos según la invención contenga una mezcla de dos o varios de los silanos A-II), A-III) y A-IV).

También es concebible que la mezcla de caucho según la invención contenga una mezcla de los citados silanos A-II) y/o A-III) y/o A-IV) con al menos otro silano de la fórmula subordinada A-I).

40 La cantidad total de silanos A contenidos que corresponden a las fórmulas A-I) asciende en cualquier caso a 1 hasta 30 phf, preferentemente 2 a 20 phf, de modo especialmente preferente 2 a 10 phf. Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, la cantidad de silanos A contenidos asciende al menos a 2,5 phf.

Según otro perfeccionamiento ventajoso de la invención, la cantidad de silanos A contenidos asciende al menos a 3 phf.

Según otro perfeccionamiento ventajoso de la invención, la cantidad de silanos A contenidos asciende al menos a 3,5 phf.

45 Las cantidades mínimas preferentes se consideran también si solo está contenido un silano de tipo A.

En especial con las cantidades preferentes y especialmente preferentes y los citados perfeccionamientos, o bien las citadas formas de realización, resultan muy buenas propiedades respecto a predictores de resistencia de rodadura y manipulación.

Pueden ser silanos B de la fórmula B-I) preferentemente:

50 (EtO)₃Si-CH₂-S-CH₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-CH₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-CH₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₂-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₃-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃,

(EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₄-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₄-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₄-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₅-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₅-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₅-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-CH₂-S-(CH₂)₆-S-CH₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₂-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₂-Si(OEt)₃, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃.

- 5 Según una forma preferente de realización de la invención, el silano B tiene la siguiente estructura según la fórmula B-II):



es decir, (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃.

- 10 En especial con un silano según la fórmula B-II) se obtienen predictores de manipulación y resistencia de rodadura especialmente optimizados.

A este respecto es especialmente sorprendente que la combinación de un silano A según la fórmula A-I, preferentemente un silano según la fórmula A-II) y/o la fórmula A-III) con un silano B según la fórmula B-I), preferentemente un silano según la fórmula B-II), conduce a un efecto sinérgico respecto a los predictores de manipulación y resistencia de rodadura.

- 15 También es concebible que la mezcla de cauchos según la invención contenga una mezcla de dos silanos de la fórmula B-I), como por ejemplo B-II), con otro silano de la fórmula B-I). La cantidad total de silanos B contenidos, que corresponden a la fórmula B-I), asciende en cualquier caso a 0,5 hasta 30 phf, preferentemente 0,5 a 20 phf, de modo especialmente preferente 0,5 a 10 phf.

- 20 Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención, la cantidad de silanos B contenidos asciende al menos a 0,7 phf.

Según otro perfeccionamiento ventajoso de la invención, la cantidad de silanos B contenidos asciende al menos a 1,0 phf.

Según otro perfeccionamiento ventajoso de la invención, la cantidad de silanos B contenidos asciende al menos a 1,5 phf.

- 25 Las cantidades mínimas preferentes se consideran respectivamente también si solo está contenido un silano de tipo B.

En especial con las cantidades y los perfeccionamientos, o bien formas de realización preferentes y especialmente preferentes resultan muy buenas propiedades respecto a predictores de resistencia de rodadura y manipulación.

- 30 Los silanos A y/o B contenidos según la invención se pueden aplicar sobre un soporte, a modo de ejemplo cera, polímero u hollín, y añadir a la mezcla de caucho en esta forma. Los silanos A y/o B contenidos según la invención se pueden aplicar sobre ácido silícico, pudiéndose efectuar el enlace física o químicamente.

A este respecto, los silanos A y B se pueden aplicar por separado sobre ácido silícico y después se pueden añadir estos ácidos silícicos a la mezcla o los silanos A y B se pueden aplicar conjuntamente sobre un ácido silícico.

- 35 La aplicación de los silanos A y/o B contenidos según la invención sobre ácido silícico reduce, por ejemplo, la emisión de productos secundarios volátiles, como etanol, en el empleo de silanos sustituidos con etoxi (R¹ = etoxi).

De modo especialmente preferente, la proporción molar de silanos A contenidos respecto a silanos B contenidos asciende a 20:80 a 90:10, preferentemente 25:75 a 85:15, de modo especialmente preferente 25:75 a 80:20, de modo muy especialmente preferente 30:70 a 75:25.

- 40 A este respecto, al menos la cantidad de silanos A contenidos asciende preferentemente al menos a 2 phf, de modo especialmente preferente al menos 2,5 phf, y al menos la cantidad de silanos B contenidos asciende al menos a 0,7 phf, preferentemente al menos 1,0 phf, de modo especialmente preferente al menos 1,5 phf.

Según una forma ventajosa de realización de la invención, el silano o los silanos A y el silano o los silanos B se mezclan entre sí antes de la adición a la mezcla de caucho, y precisamente, de modo preferente, en las citadas proporciones A respecto a B.

De este modo se debe añadir silano solo una vez, de modo que solo es necesaria una forma de dosificación.

El mezclado de los silanos se puede realizar bajo exclusión de aire. El mezclado de los silanos se puede realizar bajo atmósfera de gas de protección, por ejemplo, bajo argón o nitrógeno, preferentemente bajo nitrógeno.

5 El mezclado de los silanos se puede realizar a presión normal, presión elevada o presión reducida. El mezclado de los silanos se puede realizar preferentemente a presión normal. Presión elevada puede ser una presión de 1,1 bar a 100 bar, preferentemente de 1,1 bar a 50 bar, de modo especialmente preferente de 1,1 bar a 10 bar, y de modo muy especialmente preferente de 1,1 a 5 bar. Presión reducida puede ser una presión de 1 mbar a 1000 mbar, preferentemente 250 mbar a 1000 mbar, de modo especialmente preferente 500 mbar a 1000 mbar.

10 El mezclado de los silanos se puede realizar entre 20°C y 100°C, preferentemente entre 20°C y 50°C, de modo especialmente preferente entre 20°C y 30°C.

15 El mezclado de los silanos se puede realizar en un disolvente, a modo de ejemplo metanol, etanol, propanol, butanol, ciclohexanol, N,N-dimetilformamida, dimetilsulfóxido, pentano, hexano, ciclohexano, heptano, octano, decano, tolueno, xileno, acetona, acetonitrilo, tetracloruro de carbono, cloroformo, diclorometano, 1,2-dicloroetano, tetracloroetileno, dietiléter, metilerc-butiléter, metiletilcetona, tetrahidrofurano, dioxina o acetato de metilo o una mezcla de los disolventes citados anteriormente. El mezclado de los silanos se realiza preferentemente sin disolvente.

20 Además, es concebible que la mezcla de caucho según la invención contenga al menos otro agente de copulación de silano que no sea un silano A o un silano B. Asimismo, la mezcla de caucho puede contener otros activadores y/o agentes para el enlace de materiales de relleno, en especial hollín. A este respecto se puede tratar, a modo de ejemplo, del compuesto ácido S-(3-aminopropil)tiosulfúrico dado a conocer, por ejemplo, en el documento EP 2589619 A1 y/o sus sales metálicas, resultando muy buenas propiedades físicas de la mezcla de caucho, en especial en el caso de combinación con al menos un hollín como material de relleno.

Por lo demás, la mezcla de caucho puede contener aditivos habituales en cantidades habituales, que se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado básica en su producción. Entre estos aditivos cuentan

25 a) agentes antienviejecimiento, 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),

b) activadores, como por ejemplo óxido de zinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico) y/u otros activadores, como complejos de zinc, como por ejemplo etilhexanoato de zinc,

30 c) ceras,

d) resinas de hidrocarburo, como en especial, en caso dado, resinas adhesivas,

e) adyuvantes de masticación, como por ejemplo 2,2'-dibenzamidodifenildisulfuro (DBD) y

f) adyuvantes de proceso, como en especial ésteres de ácido graso y jabones metálicos, como por ejemplo jabones de zinc y/o jabones de calcio,

35 g) plastificantes.

40 A los plastificantes empleados en el ámbito de la presente invención pertenecen todos los plastificantes conocidos por el especialista, como plastificantes de aceite mineral aromáticos, nafténicos o parafínicos, como por ejemplo MES (mild extraction solvate) o RAE (Residual Aromatic Extract) o TDAE (treated distillate aromatic extract) o aceites Rubber-to-Liquid (RTL) o aceites Biomass-to-Liquid (BTL) preferentemente con un contenido en compuestos aromáticos policíclicos de menos de 3 % en peso según el método IP 346 o triglicéridos, como por ejemplo aceite de colza, o cauchos facticios o resinas de hidrocarburo o polímeros líquidos, cuyo peso molecular medio (determinación por GPC = gel permeation chromatography, en ajuste a la norma BS ISO 11344:2004) se sitúa entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se emplean polímeros líquidos adicionales como plastificante, estos no se consideran como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

45 El plastificante se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por los plastificantes citados anteriormente.

El plastificante se selecciona de modo especialmente preferente a partir del grupo constituido por resinas de hidrocarburo, polímeros líquidos y aceites minerales.

5 En el caso de empleo de aceite mineral, este se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por DAE (Distillated Aromatic Extracts) y/o RAE (Residual Aromatic Extract) y/o TDAE (Treated Distillated Aromatic Extracts) y/o MES (Mild Extracted Solvents) y/o aceites nafténicos.

Según una forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un plastificante de aceite mineral, preferentemente al menos TDAE y/o RAE como plastificante. De ello resultan procesabilidades especialmente buenas, en especial una buena miscibilidad de la mezcla de caucho.

10 Según una forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos un polímero líquido como plastificante.

Según una forma preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene al menos una resina de hidrocarburo como plastificante.

15 Para el especialista es obvio que las resinas de hidrocarburo son polímeros que están constituidos por monómeros, estando constituida formalmente la resina de hidrocarburo por derivados de los monómeros mediante el enlace de los monómeros entre sí. No obstante, en el ámbito de la presente invención, estas resinas de hidrocarburo no pertenecen a los cauchos. En el ámbito de la presente invención, el concepto "resinas de hidrocarburo" comprende resinas que pueden presentar átomos de carbono y átomos de hidrógeno, así como opcionalmente heteroátomos, como en especial átomos de oxígeno. La resina de hidrocarburo puede ser un homopolímero o un copolímero. En la presente solicitud, se entiende por homopolímero un polímero que "se produce a partir de monómeros de solo un tipo" según Römpp Online versión 3.28. En el caso de los monómeros se puede tratar de todos los monómeros de resinas de hidrocarburo conocidos por el especialista, como monómeros C₅ alifáticos, otros compuestos insaturados que se pueden polimerizar por vía catiónica, que contienen compuestos aromáticos y/o terpenos y/o alquenos y/o cicloalquenos.

20

25 En una forma preferente de realización de la invención, la resina de hidrocarburo se selecciona a partir del grupo constituido por resinas C₅ alifáticas y resinas de hidrocarburo de alfa-metilestireno y estireno.

La resina de hidrocarburo presenta preferentemente un punto de reblandecimiento según ASTM E 28 (anillo y bola) de 10 a 180°C, de modo especialmente preferente de 60 a 150°C, de modo muy especialmente preferente de 80 a 99°C. Además, la resina de hidrocarburo presenta preferentemente un peso molecular Mw de 500 a 4000 g/mol, preferentemente de 1300 a 2500 g/mol.

30 La proporción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos asciende a 3 hasta 150 phr, preferentemente 3 a 100 phr, y de modo especialmente preferente 5 a 80 phr.

35 En la proporción cuantitativa total de otros aditivos puede estar incluido óxido de zinc (ZnO). A este respecto se puede tratar de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por el especialista, como por ejemplo granulado o polvo de ZnO. El óxido de zinc empleado convencionalmente presenta por regla general una superficie según BET de menos de 10 m²/g. No obstante, también se puede emplear un óxido de zinc con una superficie según según BET de 10 a 100 m²/g, como por ejemplo los denominados "nano-óxidos de zinc".

40 En especial en el caso de empleo de la mezcla de caucho según la invención para los componentes internos de un neumático o de un artículo de goma técnico que tienen contacto directo con soportes de resistencia presentes, generalmente se añade otro sistema adhesivo apropiado, frecuentemente en forma de resinas adhesivas, a la mezcla de caucho.

45 La vulcanización se realiza preferentemente en presencia de azufre y/o donadores de azufre y con ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de vulcanización simultáneamente como donadores de azufre. En el último paso de mezcla se añaden azufre o donadores de azufre, así como uno o varios aceleradores, a la mezcla de caucho. En este caso, el acelerador se selecciona a partir del grupo constituido por aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina.

50 Es preferente el empleo de un acelerador de sulfenamida, que se selecciona a partir del grupo constituido por N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

5 En este caso, como sustancia donadora de azufre se pueden emplear todas las sustancias donadoras de azufre conocidas por el especialista. Si la mezcla de caucho contiene una sustancia donadora de azufre, ésta se selecciona preferentemente a partir del grupo que contiene, por ejemplo, tiuramdisulfuros, como por ejemplo tetrabenciltiuramdisulfuro (TBzTD) y/o tetrametiltiuramdisulfuro (TMTD) y/o tetraetiltiuramdisulfuro (TETD) y/o tiuramtetrasulfuros, como por ejemplo dipentametiltiuramtetrasulfuro (DPTT) y/o ditiofosfatos, como por ejemplo DipDis (bis-(diisopropil)tiofosforildisulfuro) y/o bis(O,O-2-etilhexiltiofosforil)polisulfuro (por ejemplo Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o diclorilditiofosfato de zinc (por ejemplo Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de zinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuros y/o dialquilpolisulfuros.

10 En la mezcla de caucho también se pueden emplear otros sistemas reticulantes, como los que se encuentran disponibles, a modo de ejemplo, bajo los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas reticulantes como los que se describen en el documento WO 2010/049216 A2. Este sistema contiene un agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad mayor que cuatro, y al menos un acelerador de vulcanización.

15 La cantidad requerida de azufre adicional en forma de azufre elemental y/o donador de azufre adicional se ajusta al campo de empleo de la respectiva mezcla de caucho. El especialista conoce las respectivas cantidades de dosificación. Con la adición de azufre elemental, las cantidades en el caso de una mezcla de caucho para el talón de neumáticos para vehículo se sitúan, a modo de ejemplo, en 0 a 5 phr. Para bandas de rodadura de neumáticos para vehículo que presentan generalmente un contenido en azufre menor frente al talón, la cantidad de azufre elemental añadido se sitúa preferentemente en 0 a 4 phr.

20 Según un perfeccionamiento ventajoso de la invención se emplean varios aceleradores. Preferentemente se emplea un acelerador de sulfenamida, de modo especialmente preferente CBS, en combinación con el acelerador de guanidina DPG (difenilguanidina). En este caso, la cantidad de DPG se sitúa en este caso en 0 a 5 phr, preferentemente 0,1 a 3 phr, de modo especialmente preferente 0,5 a 2,5 phr, de modo muy especialmente preferente 1 a 2,5 phr.

25 Además, en la mezcla de caucho pueden estar presentes retardantes de vulcanización. Los conceptos "vulcanizado" y "reticulado" se emplean como sinónimo en el ámbito de la presente invención.

30 Otro objeto de la presente invención es un procedimiento para la producción de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención, en el que se produce en primer lugar una mezcla básica con todos los componentes excepto el sistema de vulcanización en una o varias etapas de mezclado. Mediante adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se genera la mezcla acabada. La mezcla acabada se procesa posteriormente, por ejemplo, mediante un proceso de extrusión o calandrado y se lleva a la correspondiente forma. A continuación, se efectúa el procesamiento posterior mediante vulcanización, teniendo lugar una reticulación de azufre debido al sistema de vulcanización añadido en el ámbito de la presente invención.

35 Según una forma ventajosa de realización del procedimiento según la invención, el silano o los silanos A y el silano o los silanos B se mezclan entre sí antes de la adición a la mezcla de caucho, y de hecho preferentemente en las citadas proporciones molares A respecto a B y bajo las condiciones citadas anteriormente, incluyendo todas las realizaciones descritas.

Según una forma ventajosa de realización del procedimiento según la invención, los silanos A y/o B se aplican sobre un ácido silícico, pudiéndose efectuar el enlace física o químicamente, y se añaden a la mezcla de caucho en esta forma, preferentemente en una etapa de mezclado básica.

40 La mezcla de caucho descrita anteriormente según la invención es apropiada especialmente para el empleo en neumáticos para vehículo, en especial ruedas neumáticas para vehículo. A este respecto, la aplicación es concebible en principio en todos los componentes del neumático, en especial en una banda de rodadura, en especial en la cubierta de una banda de rodadura con construcción cubierta/base, como se ha descrito ya anteriormente.

45 Para el empleo en neumáticos para vehículo, la mezcla se lleva a la forma de una banda de rodadura como mezcla acabada antes de la vulcanización y se aplica como es sabido en la producción de la pieza bruta de neumático para vehículo.

50 La producción de la mezcla de caucho según la invención para empleo como pared lateral u otra mezcla a granel en neumáticos para vehículo se efectúa como ya se ha descrito. La diferencia radica en el conformado tras el proceso de extrusión, o bien el calandrado de la mezcla. Las formas de la mezcla de caucho aún sin vulcanizar obtenidas de este modo para una o varias mezclas a granel diferentes sirven entonces para la construcción de una pieza bruta de neumático.

5 A este respecto se emplean como mezcla a granel las mezclas de caucho para los demás componentes de un neumático, como esencialmente placa separadora, nervio interno (capa interna), perfil de núcleo, cinturón, hombro, perfil de cinturón, carcasa, refuerzo de talón, perfil de talón, perfil de reborde y vendaje. Para el empleo de la mezcla de caucho según la invención en correas y cintas, en especial en cintas de transporte, la mezcla extruida aún no vulcanizada se lleva a la correspondiente forma y en este caso o a continuación se dota con frecuencia de soportes de resistencia, por ejemplo, fibras sintéticas o cordales de acero. En la mayor parte de los casos, de este modo resulta una estructura de varios estratos, constituida por uno y/o varios estratos de mezcla de caucho, uno y/o varios estratos de soportes de resistencia iguales y/o diferentes y uno y/o varios estratos posteriores de la misma y/o de otra mezcla de caucho.

10 La invención se explicará ahora más detalladamente por medio de ejemplos comparativos y de realización, que se reúnen en las siguientes tablas.

15 La composición general de la mezcla de caucho que motivan los ejemplos se reúnen en las Tabla 1 bajo R1 (receta 1). En las Tablas 2 a 5 se variaron entonces tanto los tipos de silano empleados como también las cantidades de silano, con lo cual resultan mezclas comparativas y mezclas según la invención. Las mezclas comparativas se caracterizan con V, las mezclas según la invención se caracterizan con E. A este respecto, las Tablas 2 y 3 forman un conjunto, añadiéndose silano B adicionalmente al silano A en series de ensayos relacionadas. En las Tablas 4 y 5 se indican otros ejemplos de realización, efectuándose en este caso una sustitución completa o parcial de silano A por silano B en series de ensayos relacionadas partiendo de mezclas comparativas. Los respectivos silanos se mezclaron previamente entre sí en las cantidades indicadas en cada caso en los ejemplos individuales y después se añadieron a la mezcla de caucho en la etapa de mezclado básica. El dato cuantitativo de silanos en phf se refiere a 95 phr de ácido silícico.

Producción de 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano

25 Se dosificó NaOEt (21 % en EtOH; 1562 g; 4,820 moles) durante 1 h a mercaptopropiltriatoxisilano (1233 g; 5,170 moles) a temperatura ambiente. Tras adición completa se calentó la mezcla de reacción 2 h a reflujo y a continuación se dejó enfriar a temperatura ambiente. El producto intermedio formado se dosificó durante 30 min a 1,6-diclorohexano (4828 g; 31,14 moles) calentado a 80°C. Tras adición completa se calentó la mezcla de reacción 3 h a reflujo antes de dejarla enfriar a temperatura ambiente. Se filtró la mezcla de reacción y se lavó la torta de filtración con EtOH. Se eliminaron los componentes volátiles bajo presión reducida y se obtuvo el producto intermedio 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano (rendimiento: 89 %, proporción molar: 97 % de 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano, 3 % de bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano (silano B-II)); % en peso: 95 % en peso de 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano, 5 % en peso de 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano (silano B-II)) como líquido incoloro a marrón.

El silano ^{f)} se produjo de la siguiente manera:

35 Se dispusieron Na₂CO₃ (59,78 g; 0,564 moles) y una disolución acuosa de NaSH (40 % en agua; 79,04 g; 0,564 moles) con agua (97,52 g). Después se añadió bromuro de tetrametilfosfonio (TBPB) (50% en agua; 3,190 g; 0,005 moles) y cloruro de acetilo (40,58 g; 0,517 moles) durante 1 h, manteniéndose la temperatura de reacción a 25-32 °C. Tras adición completa de cloruro de acetilo se agitó 1 h a temperatura ambiente. Después se añadió TBPB (50% en agua; 3,190 g; 0,005 moles) y 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano (véase más arriba; 167,8 g; 0,470 moles) y se calentó 3-5 h a reflujo. El progreso de la reacción se siguió por medio de cromatografía de gases. Después de reaccionar el 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano en > 96 % se añadió agua hasta que se habían disuelto todas las sales y se separaron las fases. Se eliminaron los componentes volátiles de la fase orgánica bajo presión reducida y se obtuvo S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexil)tioacetato (rendimiento: 90 %, proporción molar: 97 % de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexil)tioacetato (silano A-II), 3 % de bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano (silano B-II)); % en peso: 96 % en peso de S-(6-((3-(triatoxisilil)tio)hexil)tioacetato (silano A-II), 4 % en peso de 1,6-bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano (silano B-II)) como líquido amarillo a marrón.

El silano ^{g)} se produjo de la siguiente manera:

45 Se dispusieron Na₂CO₃ (220,2 g; 2,077 moles) y una disolución acuosa de NaSH (40 % en agua; 291,2 g, 2,077 moles) con agua (339,2 g). Después se añadió bromuro de tetrabutilamonio (TBAB) (50 % en agua; 10,96 g; 0,017 moles) y se añadió gota a gota cloruro de octanoilo (307,2 g; 1,889 moles) durante 2,5 h, manteniéndose la temperatura de reacción a 24-28°C. Tras adición completa de cloruro de octanoilo se agitó 1 h a temperatura ambiente. Después se añadió TBAB (50 % en agua; 32,88 g; 0,051 moles) y 1-cloro-6-tiopropiltriatoxisililhexano (véase más arriba; 606,9 g; 1,700 moles) y se calentó 10 h a reflujo. Después se añadió agua hasta que se habían disuelto todas las sales y se separaron las fases. Se eliminaron los componentes volátiles de la fase orgánica bajo presión reducida y se obtuvo S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexil)tiooctanoato (rendimiento: 95 %, proporción molar: 97 % de S-(6-((3-(triatoxisilil)propil)tio)hexil)tiooctanoato (silano A-III), 3 % de bis(tiopropiltriatoxisilil)hexano (silano B-II));

% en peso: 96 % en peso de S-(6-((3-(trietoxisilil)propil)tio)hexil)tiooctanoato, 4 % en peso de 1,6-bis(tiopropiltriétoxisilil)hexano) como líquido amarillo a marrón.

El silano ^{h)} se produjo a partir de 1-cloro-6-tiopropiltriétoxisililhexano (véase más arriba) correspondientemente al Ejemplo de síntesis 1 y 3 en el documento JP2012149189. Se obtuvo S-(6-((3-(trietoxisilil)propil)tio)hexil)tiooctadecanoato (rendimiento: 89 %, proporción molar: 97 % de S-(6-((3-(trietoxisilil)propil)tio)hexil)tiooctadecanoato (silano A-IV), 3 % de bis(tiopropiltriétoxisilil)hexano (silano B-II); % en peso: 97 % en peso de S-(6-((3-(trietoxisilil)propil)tio)hexil)tiooctadecanoato, 3 % en peso de 1,6-bis(tiopropiltriétoxisilil)hexano) como líquido amarillo a marrón.

El silano ^{j)} (silano de la fórmula B-II): 1,6-bis(tiopropiltriétoxisilil)hexano se produjo de la siguiente manera: al mercaptopropiltriétoxisilano (62,0 g; 0,260 moles; 2,10 eq) se añade etanolato sódico (21 % en EtOH; 82,3 g; 0,254 moles; 2,05 eq), de modo que la temperatura de reacción no sobrepase 35°C. Tras adición completa se calienta 2 h a reflujo. Después se añade la mezcla de reacción a 1,6-diclorohexano (19,2 g; 0,124 moles; 1,00 eq) durante 1,5 h a 80°C. Tras adición completa se calienta 3 h a reflujo y a continuación se deja enfriar a temperatura ambiente. Las sales precipitadas se separan por filtración y el producto se libera de disolvente bajo presión reducida. Se obtuvo el producto (rendimiento: 88 %, pureza: > 99 % en ¹³C-NMR) como líquido claro.

Método NMR: las relaciones molares y proporciones másicas indicadas en los ejemplos como resultados de análisis proceden de mediciones por ¹³C-NMR con los siguientes índices: 100,6 MHz, 1000 Scans, disolvente CDCl₃, patrón interno para el calibrado: tetrametilsilano, adyuvante de relajación Cr(acac)₃, para la determinación de la proporción másica en el producto se añadió una cantidad definida de dimetilsulfona como patrón interno y a tal efecto se calculó la proporción másica a partir de las relaciones molares de los productos.

Por lo demás, la producción de la mezcla se efectuó según el procedimiento habitual en la industria del caucho bajo condiciones habituales en tres etapas en un mezclador de laboratorio con 300 mililitros a 3 litros de volumen, en el que se mezclaron en primer lugar todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización) en la primera etapa de mezclado (etapa de mezclado básica) durante 200 a 600 segundos a 145 hasta 165°C, temperaturas objetivo de 152 a 157°C. En la segunda etapa se entremezcló de nuevo la mezcla de la etapa 1, se realizó una denominada remolienda. Mediante adición del sistema de vulcanización en la tercera etapa (etapa de mezcla acabada) se generó la mezcla acabada, mezclándose durante 180 a 300 segundos a 90 hasta 120°C.

A partir de todas las mezclas se produjeron cuerpos de ensayo mediante vulcanización tras t_{95} a t_{100} (medidos en Moving Die Rheometer según la norma ASTM D 5289-12/ISO 6502) bajo presión a 160°C hasta 170°C y con estos cuerpos de ensayo se determinaron propiedades de material típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados a continuación.

- Factor de pérdida tan δ (10 %) y módulo de almacenamiento dinámico G' (100 %) a partir de RPA (= *ingl.* "rubber process analyzer") en ajuste a la norma ASTM D6601 de la segunda curva de alargamiento ("strain sweep") a 1 Hz y 70°C
- Valor de tensión con 300 % de alargamiento a temperatura ambiente RT (M300) según la norma DIN 53 504
- Elasticidad de rebote a 70°C según la norma ISO 4662 o ASTM D 1054
- Dureza Shore-A acondicionada a temperatura ambiente y 70°C en ajuste a la norma DIN ISO 7619-1, acondicionada previamente diez veces con 5 MPa y a continuación examinada según la norma ISO 868

Sustancias empleadas:

- a) Ácido silícico: VN3, firma Evonik
- b) Otros aditivos: agente antienviejecimiento, cera protectora frente a ozono, óxido de zinc, ácido esteárico
- c) DPG + CBS
- d) Variantes de silano según e) a j)
- e) NXT, firma Momentive; contiene en > 90 % en peso el silano A*) (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-C(=O)-(CH₂)₆-CH₃: enlazante, pero no correspondiente a la invención bajo la fórmula A-I
- f) Contiene 97 % en moles de silano de la fórmula A-II), 3 % en moles de silano B-II): véase producción más arriba
- g) Contiene 97 % en moles de silano de la fórmula A-III), 3 % en moles de silano B-II): véase producción más arriba
- h) Contiene 97 % en moles de silano de la fórmula A-IV), 3 % en moles de silano B-II): véase producción más arriba
- i) Silano B*: bistriétoxisililoctano de la firma ABCR GmbH; no enlazante, pero no correspondiente a la invención bajo la fórmula B-I),
- j) Silano de la fórmula B-II) (EtO)₃Si-(CH₂)₃-S-(CH₂)₆-S-(CH₂)₃-Si(OEt)₃ (1,6-bis(tiopropiltriétoxisilil)hexano), pureza > 99 %, véase más arriba
- k) Proporción molar en % en moles de silano no enlazante B-II) en la mezcla de silanos: calculado a partir de los silanos añadidos ^{f), g)} y ^{h)} (es decir, bajo consideración del bajo % en moles de silano B-II) en silano ^{f), g)} y ^{h)})

ES 2 906 281 T3

- l) Proporción molar en % en moles de silano no enlazante tipo B* en la mezcla de silanos
- m) Polibutadieno: Europrene Neocis BR 40, firma Polimeri
- n) Sprintan® SLR-4601, firma Trinseo

5

Tabla 1

Componentes	Unidad	R1
NR TSR	phr	10
BR ^{m)}	phr	18
SSBR ⁿ⁾	phr	72
Ácido silícico ^{a)}	phr	95
TDAE	phr	50
Otros aditivos ^{b)}	phr	9
Silano - variado ^{d)}	phf	variado
Acelerador ^{c)}	phr	4
Azufre	phr	2

Tabla 2

	Ud.	V1	V2	V3	E1	E2	E3
Silano ^{e)}	phf	7,2	7,2	7,2	-	-	-
Silano ^{g)}	phf	-	-	-	7,2	7,2	7,2
Silano ^{l)}	phf	1,7	2,6	3,5	-	-	-
Silano ^{j)}	phf	-	-	-	1,7	2,5	3,3
% en moles de B-II) ^{k)}		-	-	-	20	26	31
% en moles de B* ¹⁾		17	23	29	-	-	-
G (100 %)	kPa	427	400	422	580	610	641
M300 RT	MPa	2,6	2,5	2,6	5,1	5,3	5,4
Reb. 70°C	%	38,6	38,4	39,2	45,9	47,2	47,3

Tabla 3

	Ud.	E4	E5	E6	E7	E8	E9
Silano ^{h)}	phf	7,2	7,2	7,2	-	-	-
Silano ^{f)}	phf	-	-	-	7,2	7,2	-
Silano ⁱ⁾	phf	1,3	1,95	2,6	2,0	3,0	7,2
% en moles de B-II) ^{k)}		18	26	31	19	25	100
G (100 %)	kPa	576	636	623	691	736	555
M300 RT	MPa	4,3	3,8	4,0	4,1	4,6	3,2
Reb. 70°C	%	43,6	41,1	43,1	42,8	44,4	39,6

5

Tabla 4

	Ud.	V4	V5	V6	V7	E10	E11	E12
Silano ^{e)}	phf	11,1	6,6	4,4	2,2	-	-	-
Silano ^{g)}	phf	-	-	-	-	8,7	5,8	2,9
Silano ⁱ⁾	phf	-	2,7	4,0	5,3	-	-	-
Silano ^{j)}	phf	-	-	-	-	3,4	5,1	6,8
% en moles de B-II) ^{k)}		-	-	-	-	29	46	68
% en moles de B* ¹⁾		-	25	43	67	-	-	-
Dureza RT acond.	Shore A	49,0	48,6	46,7	48,0	55,7	56,2	56,0
Dureza a 70°C acond.	Shore A	45,7	46,0	43,6	44,6	53,7	54,1	54,1
Tan d (10 %)		0,205	0,214	0,211	0,223	0,167	0,178	0,184

Tabla 5

	Ud.	E13	E14	E15	E16	E17	E18	E19	V8
Silano ^{h)}	phf	11,3	7,5	3,8	-	-	-	-	-
Silano ^{f)}	phf	-	-	-	9,6	7,2	4,8	2,4	-
Silano ⁱ⁾	phf	3,4	5,1	6,8	1,7	3,4	5,1	6,8	8,5
% en moles de B-II) ^{k)}		29	45	68	14	27	45	68	100
Dureza RT acond.	Shore A	-	53,6	54,4	59,0	59,6	58,6	58,3	52,8
Dureza a 70°C acond.	Shore A	-	51,2	52,2	56,4	56,8	56,0	55,6	49,8
Dureza RT acond.	Shore A	0,161	0,171	0,186	0,158	0,162	0,16	0,162	0,192

10

Como se puede observar en las tablas, las mezclas de caucho según la invención, en comparación con el estado de la técnica (mezclas comparables V1 a V7 según la norma WO 2012092062) presentan valores más elevados para dureza y rigidez (G' y M300). Simultáneamente, estas presentan sorprendentemente indicadores de resistencia a la rodadura mejorados, identificables en la menor pérdida por histéresis tangente Delta y la mayor elasticidad de rebote a 70°C.

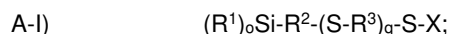
15

El vulcanizado según la invención y los neumáticos para vehículo se distinguen, por consiguiente, por un comportamiento de manipulación y resistencia de rodadura optimizado.

REIVINDICACIONES

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

- al menos un caucho diénico; y
- 10 a 300 phr de al menos un ácido silícico; y
- 1 a 30 phf de al menos un silano A con la fórmula molecular general A-I)



y

- 0,5 a 30 phf de al menos un silano B con la fórmula molecular general B-I)



10 pudiendo ser o igual a 1 o 2 o 3 y pudiendo ser los restos R¹ iguales o diferentes y seleccionándose estos a partir de grupos alcoxi C₁-C₁₀, grupos fenoxi C₆-C₂₀, grupos dialcoxi cíclicos C₂-C₁₀, grupos dialcoxi C₂-C₁₀, grupos cicloalcoxi C₄-C₁₀, grupos arilo C₆-C₂₀, grupos alquilo C₁-C₁₀, grupos alquenilo C₂-C₂₀, grupos alquinilo C₂-C₂₀, grupos aralquilo C₇-C₂₀, halogenuros o grupos alquilpoliéter -O-(R⁶-O)_r-R⁷, siendo los restos R⁶ iguales o diferentes y siendo estos grupos hidrocarburo C₁-C₃₀ bienlazantes ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos, siendo r un número entero de 1 a 30 y siendo los restos R⁷ grupos alquilo, alquenilo, arilo o aralquilo monoenzantes no sustituidos o sustituidos, ramificados o no ramificados, o

15 correspondiendo dos R¹ a un grupo dialcoxi con 2 a 10 átomos de carbono, siendo entonces o < 3, o pudiendo dos o más silanos según las fórmulas A-I) y B-I) estar puenteados a través de restos R¹ o mediante condensación; y

20 considerándose la condición de seleccionar al menos un R¹ a partir de las posibilidades citadas anteriormente en cada grupo (R¹)_oSi en las fórmulas A-I) y B-I), en el que este R¹ i) está enlazado al átomo de silicio a través de un átomo de oxígeno o ii) es un halogenuro; y

25 pudiendo ser los restos R² y R³ iguales o diferentes en cada molécula y dentro de una molécula y siendo estos grupos hidrocarburo C₁-C₃₀ bienlazantes ramificados o no ramificados, saturados o insaturados, alifáticos, aromáticos o alifáticos/aromáticos mixtos; y siendo q igual a 1 o 2 o 3; y siendo u igual a 1 o 2 o 3; y siendo X un átomo de hidrógeno o un grupo -C(=O)-R⁸, y seleccionándose R⁸ a partir de hidrógeno, grupos alquilo C₁-C₂₀, grupos arilo C₆-C₂₀, grupos alquenilo C₂-C₂₀ y grupos aralquilo C₇-C₂₀.

30 2.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según la reivindicación 1, caracterizada por que q es igual a 1.

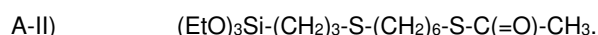
3.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que u es igual a 1.

4.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que R² es un grupo alquilo con 2 o 3 átomos de carbono.

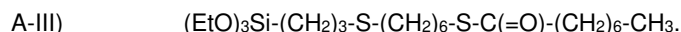
35 5.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que R³ es un grupo alquilo con 4 a 8 átomos de carbono.

6.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que X es un grupo alcanilo.

40 7.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el silano A tiene la siguiente estructura según la fórmula A-II):

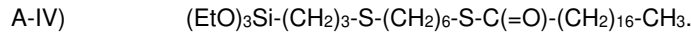


8.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el silano A tiene la siguiente estructura según la fórmula A-III):



45

9.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según la reivindicación 1, caracterizada por que el silano A tiene la siguiente estructura según la fórmula A-IV):



5 10.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el silano B tiene la siguiente estructura según la fórmula B-II):



11.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la proporción molar de silanos A contenidos respecto a silanos B contenidos asciende a 20:80 hasta 90:10.

10 12.- Mezcla de caucho reticulable con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el caucho diénico se selecciona a partir del grupo constituido por poliisopreno natural (NR), poliisopreno sintético (IR), caucho de butadieno (BR), caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR) y caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR).

15 13.- Vulcanizado que se obtiene mediante vulcanización con azufre de al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 12.

14.- Neumático para vehículo, caracterizado por que presenta al menos un vulcanizado según la reivindicación 13 en al menos un componente.

15.- Neumático para vehículo según la reivindicación 14, caracterizado por que presenta al menos un vulcanizado según la reivindicación 13 al menos en la banda de rodadura.