

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 698 351**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08C 19/25 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA MODIFICADA
TRAS OPOSICIÓN

T5

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.05.2016 E 16169820 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea modificada tras oposición: **20.03.2024 EP 3103654**

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

30 Prioridad:

08.06.2015 DE 102015210423

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la
traducción de la patente modificada:
02.12.2024

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**PAVON SIERRA, VIKTORIA;
MÜLLER, NORBERT;
SÁ, CATARINA;
TORBRÜGGE, THORSTEN;
VATTEROTT, CHRISTOPH y
STARK, ANETTE**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 698 351 T5

DESCRIPCIÓN

Mezcla de caucho y neumático para vehículo

La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulable con azufre, en especial para bandas de rodadura de neumáticos para vehículos, y a un neumático para vehículo.

- 5 Ya que las propiedades de un neumático, en especial de una banda de rodadura de neumático, son dependientes en gran medida de la composición de caucho de la banda de rodadura, en la composición de la mezcla de banda de rodadura se plantean requisitos especialmente elevados. Mediante la sustitución parcial o completa de la carga hollín por ácido silícico en mezclas de caucho se llevaron las propiedades de conducción a un nivel más elevado en suma en los últimos años. Sin embargo, también en mezclas de banda de rodadura que contienen ácido silícico existen
10 asimismo los conflictos de objetivos conocidos de las propiedades de neumáticos de comportamiento opuesto. De este modo, por regla general, una mejora de la adherencia en húmedo y del frenado en seco trae consigo generalmente una reducción de la resistencia de rodadura, de las propiedades de invierno y del comportamiento de abrasión.

- Para solucionar los conflictos de objetivos en la banda de rodadura se han seguido ya numerosos métodos. De este modo, por ejemplo se han empleados los más diversos polímeros, también modificados, resinas, plastificantes y
15 cargas altamente dispersas para mezclas de caucho, y se ha intentado influir sobre las propiedades del vulcanizado mediante modificación de la producción de mezcla. Por el documento EP 1052270 A son conocidas, por ejemplo, mezclas de banda de rodadura de hollín como carga, que contienen, entre otros, un polímero líquido, por ejemplo polibutadieno, para una buena adherencia. Por el documento DE 3804908 A1 son conocidas igualmente mezclas de banda de rodadura a base de hollín como carga, que contienen polibutadieno líquido para buenas propiedades de
20 invierno. En el documento EP 1035164 A se propone polibutadieno líquido con contenido en vinilo elevado y una alta temperatura de transición vítrea (T_g) para bandas de rodadura de neumáticos como sustitución de aceites plastificantes convencionales. Sin embargo, el empleo de polibutadieno líquido en mezclas convencionales influye muy negativamente sobre el frenado en seco y el manejo en seco de neumáticos. Los documentos DE 102008058996 A1 y DE102008058991 A1 dan a conocer polibutadienos líquidos modificados con amina en
25 posición terminal, o bien polibutadieno líquidos modificados con carboxilo en posición terminal como sustitución de aceites plastificantes habituales en mezclas de banda de rodadura con una cantidad elevada de caucho sintético. Los neumáticos se debían distinguir por un elevado equilibrio entre bajo consumo de combustible y buenas propiedades de adherencia, y la capacidad de inhibición de formación de grietas en el fondo de las ranuras, bajo mantenimiento simultáneo de la resistencia al desgaste. El documento EP 2060604 B1 da a conocer una mezcla de caucho que
30 contiene un polímero funcionalizado con un Mw de 20000 g/mol, así como hollín como carga, en combinación con 60 phr de caucho natural. En el documento US 20020082333 A1, para la mejora de la procesabilidad se emplea un polibutadieno modificado con trietoxisilano en lugar de un silano en una mezcla de caucho exenta de NR a base de caucho sintético y ácido silícico como carga. El documento JP 2013082771 da a conocer una combinación de dos cauchos diénicos A y B modificados, que presentan modificaciones en cada caso. Los cauchos diénicos A y B
35 modificados representan cauchos sólidos debido a su media ponderal de peso molecular (a temperatura ambiente).

El documento JP 2014080504 da a conocer un ácido silícico modificado, pudiendo estar modificada la superficie de ácido silícico con un polibutadieno líquido modificado y con un silano que contiene azufre, y opcionalmente con un aminosilano.

- Además de los requisitos en las citadas propiedades físicas, una mezcla de caucho debe estar constituida de modo
40 que a partir de la misma se puedan obtener productos fabricados, como un neumático para vehículo, del modo más sencillo posible. En este caso, la termocinética de la mezcla de caucho juega un papel importante para la aplicabilidad industrial. Un aspecto decisivo es la duración del calentamiento necesario de la mezcla de caucho y con esta del neumático para la vulcanización durante el proceso de producción. Un calentamiento más largo del neumático ocasiona un consumo de energía más elevado, mientras que un calentamiento demasiado corto conduce a una
45 reticulación insuficiente de las cadenas poliméricas, con lo que no se da la estabilidad estructural en el modo de conducción. También es desfavorable que solo un componente requiera un calentamiento más largo, ya que, por lo tanto, los demás componentes se sobrecalientan y se puede producir una denominada reversión. En este caso, los puentes de azufre producidos entre los polímeros se degradan de nuevo parcialmente, lo que ocasiona a su vez una menor estabilidad. Por lo tanto, el objetivo consiste en diseñar el neumático con sus distintos componentes de modo
50 que todos los componentes se calienten del modo más óptimo posible con un consumo de energía lo menor posible. Sin embargo, a la rápida humectabilidad para un bajo consumo de energía se imponen límites debidos al proceso de producción de las mezclas de caucho individuales, ya que en la extrusión se produce un aumento de temperatura en la extrusión a través de plantillas para el el desmoldeo de componentes aislados. Esto puede conducir a la denominada "quemadura" de una mezcla, es decir, a una reticulación previa prematura no deseada.

- 55 Por lo tanto, en bandas de rodadura de neumáticos para vehículos se desea emplear mezclas de caucho que se puedan emplear en bandas de rodadura de neumáticos para vehículos, que tanto se pueden producir convenientemente como también obtienen buenas propiedades de neumático sin tener que aceptar pérdidas en la termocinética.

Por lo tanto, la presente invención toma como base la tarea de poner a disposición una mezcla de caucho reticulable con azufre que posibilita una mejora de la resistencia de rodadura con otras propiedades del neumático constantes, y adicionalmente se mejorarán los tiempos de calentamiento de modo que se posibilite un tiempo moderado para el calentamiento del neumático, sin una propensión a la quemadura simultánea.

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

- al menos un caucho diénico y
- al menos un ácido silícico y
- 3 a 15 phf de al menos un mercaptosilano bloqueado, presentando los mercaptosilanos bloqueados un grupo protector en el átomo de azufre, siendo los grupos protectores grupos acilo y
- 10 - 1 a 40 phr de al menos un polibutadieno líquido, que está modificado con organosilicio en posición terminal, y presenta una media ponderal Mw del peso molecular según GPC de 500 a 12000 g/mol, estando modificado el polibutadieno líquido con al menos un resto según la fórmula I):



- 15 pudiendo ser R^1 , R^2 , R^3 iguales o diferentes en las estructuras, y pudiéndose seleccionar éstos a partir de grupos alcoxi, cicloalcoxi, alquilo, cicloalquilo o arilo lineales, ramificados, con 1 a 20 átomos de carbono, y estando unido el resto según la fórmula I) a la cadena polimérica de polibutadieno directamente o a través de un puente, y estando constituido el puente por una cadena de carbono saturada o insaturada, que también puede contener elementos cíclicos y/o alifáticos y/o aromáticos, así como heteroátomos en la cadena.

20 Sorprendentemente, mediante la combinación de componentes, la mezcla de caucho según la invención presenta un comportamiento de resistencia a la rodadura mejorado con otras propiedades de neumático constantes y un tiempo de vulcanización inicial t_{10} igual o incrementado, así como una reducción de los tiempos de vulcanización final t_{90} y t_{95} . Por consiguiente, con la mezcla de caucho también es posible obtener productos como, por ejemplo, neumáticos de aviones, que se pueden calentar económicamente sin tener que aceptar el peligro de sobrecalentamiento de otros componentes. Esto posibilita una elaboración de la mezcla de caucho según la invención razonable desde el punto de vista económico, con seguridad de proceso simultánea, ya que la mezcla de caucho no muestra una propensión a la quemadura.

30 Otra tarea que motiva la presente invención consiste en poner a disposición un neumático para vehículo que presente una resistencia a la rodadura menor (y con ello mejorada) y se pueda producir simultáneamente de modo económico y de baja energía, sin que se influya negativamente sobre las demás propiedades del neumático de manera significativa. La tarea se soluciona presentando el neumático para automóvil en al menos un componente al menos un vulcanizado de al menos una mezcla de caucho reticulable con azufre con las anteriores características. El neumático para automóvil presenta la mezcla de caucho preferentemente al menos en la banda de rodadura, y en este caso de modo preferente en la cubierta, en el caso de una banda de rodadura con una construcción cubierta/base.

35 En el ámbito de la presente invención, se debe entender por "cubierta" la parte de la banda de rodadura en contacto con la carretera, que está dispuesta externamente de manera radial (parte superior de la banda de rodadura o cubierta de la banda de rodadura).

En el ámbito de la presente invención, se debe entender por "base" la parte de la banda de rodadura que está dispuesta internamente de manera radial y, por consiguiente, no entra en contacto con la carretera, o lo hace solo al final de la vida del neumático (parte inferior de la banda de rodadura o base de la banda de rodadura).

40 En el ámbito de la presente invención, se entiende por neumáticos para vehículos neumáticos para aviones y neumáticos de caucho macizo, incluyendo neumáticos industriales y para obras, neumáticos LKW, PKW, así como para motocicletas.

45 Además, la mezcla de caucho según la invención es apropiada también para bandas de rodadura que están constituidas por diferentes mezclas de bandas de rodadura dispuestas en yuxtaposición y/o superposición (bandas de rodadura multicomponente).

Además, la mezcla de caucho según la invención es apropiada también para otros artículos de caucho técnicos, como fuelles, cintas transportadoras, amortiguadores de aire, cinturones, correas o mangueras, así como suelas de zapato.

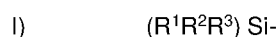
50 A continuación se describen más detalladamente los componentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención. Todas las realizaciones se consideran también para el neumático para automóvil según la invención, que presenta la mezcla de caucho según la invención en al menos un componente.

En este caso, el dato phr (partes por cien partes de caucho en peso) empleado en este documento es el dato cuantitativo habitual para recetas de mezcla. En este caso, 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 de peso molecular elevado y, de este modo, sólidos presentes en la mezcla. Por lo tanto, el polibutadieno contenido según la invención, con Mw de 500 a 12000 g/mol no entra en el cálculo de phr como caucho en cien partes. En este caso, el dato phf (partes por cien partes de carga en peso) es el dato cuantitativo para agentes de copulación para cargas de uso común en la industria del caucho. En el ámbito de la presente invención, phf se refiere al ácido silícico presente, es decir, otras cargas presentes eventualmente, como hollín, no entran concomitantemente en el cálculo de la cantidad de silano.

La determinación de la media ponderal Mw y de la media numérica Mn de peso molecular de los polímeros se efectúa por medio de cromatografía de permeación en gel (GPC con tetrahidrofurano (THF) como agente eluyente a 40 °C, aparato PPS, calibrado con patrón de poliestireno; cromatografía de exclusión por tamaños; inglés SEC = size exclusion chromatography en ajuste a la norma BS ISO 11344:2004). En el ámbito de la presente invención se emplea la abreviatura Mw para la media ponderal de peso molecular.

De manera esencial para la invención, la mezcla de caucho reticulable con azufre contiene al menos un polibutadieno líquido, que está modificado con organosilicio en posición terminal y presenta una media ponderal Mw de peso molecular según GPC de 500 a 12000 g/mol. En este caso, el intervalo de valores de Mw implica que se trata de un polibutadieno líquido a temperatura ambiente. Por lo tanto, para mayor simplicidad, en el ámbito de la presente invención se emplea también la expresión breve "polibutadieno líquido".

El dato de Mw se refiere en este caso al polibutadieno, incluyendo la modificación con organosilicio. Según la invención, el polibutadieno líquido está modificado con al menos un resto según la fórmula I):

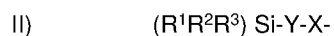


pudiendo R¹, R², R³ ser iguales o diferentes en las estructuras, y seleccionarse a partir de grupos alcoxi, cicloalcoxi, alquilo, cicloalquilo o arilo con 1 a 20 átomos de carbono lineales o ramificados, y estando unido el resto según la fórmula I) a la cadena polimérica de polibutadieno directamente o a través de un puente, y estando constituido el puente por una cadena de carbono saturada o insaturada, que puede contener también elementos cíclicos y/o alifáticos y/o aromáticos, así como heteroátomos en la cadena.

Con tal modificación resultan indicadores de resistencia a la rodadura especialmente buenos.

Según una forma preferente de realización de la invención, todos los grupos R¹, R², R³ son grupos alcoxi. De modo especialmente preferente, al menos uno de los tres grupos R¹, R², R³ es un grupo etoxi. De modo muy especialmente preferente, en el caso de los tres grupos R¹, R², R³ se trata respectivamente de un grupo etoxi (abreviado con OEt). Esto se considera para todas las citadas formas de realización de la invención, incluyendo las fórmulas II) y III).

Según una forma preferente de realización de la invención, el resto según la fórmula I) no está unido directamente, sino a través de un puente. De este modo, un resto incluyendo el puente según la fórmula II) está unido a la cadena polimérica de polibutadieno.



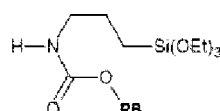
siendo en la fórmula II) Y una cadena de alquilo $(-CH_2)_n-$ con n = 1 a 8 y X un grupo funcional, que se selecciona a partir del grupo constituido por éster, éter, uretano, urea, amina, amida, tioéter, tioéster.

En el ámbito de la presente invención se entiende por uretano una agrupación $-N(H)-C(O)-O-$.

Según una forma especialmente ventajosa de realización de la invención, el polibutadieno líquido está modificado con un resto según la fórmula II), en el que X es = propilo (n = 3) e Y es = uretano $(-N(H)-C(O)-O-)$, y los restos R¹, R² y R³ son un grupo etoxi (OEt) en su totalidad.

De este modo, como fórmula estructural de polibutadieno líquido modificado con organosilicio preferente resulta la fórmula III)

III)



En este caso, PB es = polibutadieno, y representa, por consiguiente, la cadena polimérica de monómeros.

El polibutadieno líquido presenta un Mw de 500 a 12000 g/mol. De este modo resultan muy buenas propiedades respecto a la resistencia a la rodadura, así como la elaborabilidad, ya que Mw por debajo de 12000 permiten una dosificación líquida debido a las bajas viscosidades.

- 5 De modo especialmente preferente, el polibutadieno líquido presenta un Mw de 1000 a 9000 g/mol. De este modo resultan a su vez propiedades especialmente buenas respecto a la resistencia a la rodadura, así como la elaborabilidad.

- 10 El polibutadieno líquido presenta preferentemente una temperatura de transición vítrea T_g según DSC (aparato Mettler Toledo; medición de +70 °C a -150 °C, modificación de temperatura de 10 K/min; determinación del punto de transición vítrea análogamente a la norma ISO-FDIS 11357-2) de -85 a -30°C, de modo especialmente preferente de -60 a -40°C. De este modo resultan indicadores de resistencia a la rodadura especialmente buenos.

El polibutadieno líquido presenta preferentemente un contenido en vinilo (contenido en butadieno 1,2-enlazado, referido a los monómeros de la cadena polimérica de polibutadieno) de un 40 a un 75 %, de modo especialmente preferente de un 50 a un 75 %, de modo muy especialmente preferente de un 55 a un 70 %.

- 15 El polibutadieno líquido presenta preferentemente una proporción 1,4-trans de un 5 a un 30 % (referido a los monómeros de la cadena polimérica de polibutadieno), de modo especialmente preferente de un 10 a un 25 %.

La proporción cis del polibutadieno líquido asciende preferentemente a un 5 hasta un 30 % (referido a los monómeros de la cadena polimérica de polibutadieno), de modo especialmente preferente un 10 a un 25 %.

- 20 Las características de la microestructura, como proporción 1,4-trans, contenido en vinilo, proporción cis, se determinan una vez efectuada la síntesis de polibutadieno líquido (véase más abajo) por medio de ^{13}C -NMR (90,5628 MHz; agente de relajación $\text{Cr}(\text{acac})_3$; disolvente CDCl_3 , Bruker 360 MHz).

El polibutadieno líquido se puede producir, a modo de ejemplo, mediante reacción de 3-isocianato-n-propil-trietoxisilano con polibutadieno funcionalizado con hidroxilo en posición terminal (por ejemplo LBH-P3000), como se describe en el documento US 2002/0082333 A1.

- 25 La cantidad de polibutadieno líquido asciende a 1 hasta 40 phr, preferentemente 2 a 17 phr, de modo especialmente preferente 5 a 15 phr. El problema de la mejora en el conflicto de objetivos de resistencia a la rodadura y propiedades de desgarrado y una buena elaborabilidad se soluciona de modo especialmente conveniente en especial con una cantidad de 2 a 17 phr, de modo especialmente preferente 5 a 15 phr.

- 30 La mezcla de caucho según la invención contiene al menos un caucho diénico con un peso molecular relativamente elevado, en contrapartida al polibutadieno líquido, y precisamente una media ponderal Mw de peso molecular según GPC de 250000 a 5000000 g/mol. Este caucho diénico, al menos uno, representa el componente de caucho de peso molecular elevado, que constituye las cien partes en el cálculo de la magnitud de referencia phr, siendo también concebible una mezcla de diversos cauchos diénicos, como se describe más abajo, y dando por resultado 100 phr la suma de todos los cauchos diénicos de peso molecular elevado.

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

- 40 En el caso del caucho diénico, al menos uno, se trata de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o polibutadieno (caucho de butadieno) y/o copolímero de estireno-butadieno (caucho de estireno-butadieno) y/o poliisopreno epoxidado y/o caucho de estireno-isopreno y/o caucho de halobutilo y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilobutadieno hidrogenado y/o caucho de estireno-butadieno.

- 45 En la producción de artículos de caucho técnicos, como cinturones, correas y mangueras, y/o suelas de zapatos, se emplean en especial caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilobutadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno.

No obstante, en el caso del caucho o los cauchos diénico(s) se trata preferentemente de poliisopreno natural (NR) y/o poliisopreno sintético (IR) y/o polibutadieno (BR, caucho de butadieno) y/o copolímero de estireno-butadieno (SBR, caucho de estireno-butadieno).

En el caso de poliisopreno natural y/o sintético se puede tratar tanto de cis-1,4-poliisopreno como también de 3,4-poliisopreno. Sin embargo, es preferente el empleo de cis-1,4-poliisoprenos con una proporción cis 1,4 > 90 % en peso. Por una parte, tal poliisopreno se puede obtener mediante polimerización estereoespecífica en disolución con catalizadores de Ziegler-Natta, o bajo empleo de alquilenos de litio finamente distribuido. Por otra parte, en el caso de

5 caucho natural (NR) se trata de tal cis-1,4-poliisopreno, la proporción cis-1,4 en el caucho natural es mayor que un 99 % en peso.

Además, también es concebible una mezcla de uno o varios poliisoprenos naturales con uno o varios poliisoprenos sintéticos.

10 El poliisopreno natural y/o sintético presenta preferentemente una media ponderal Mw de peso molecular según GPC de 250000 a 5000000 g/mol y, por consiguiente, según la invención, pertenecen a los cauchos de peso molecular elevado, que entran en las cien partes en el cálculo de la magnitud de referencia phr.

15 En el caso de caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno-butadieno) se puede tratar tanto de caucho de estireno-butadieno (SSBR) polimerizado en disolución, como también de un caucho de estireno-butadieno (ESBR) polimerizado en emulsión, 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. En cualquier caso, son preferentes copolímeros de estireno-butadieno con un Mw de 250000 a 600000 g/mol (doscientos cincuenta mil a seiscientos mil gramos por mol).

20 El copolímero o los copolímeros de estireno-butadieno empleado(s) puede/pueden estar modificados en grupos terminales y/o funcionalizados a lo largo de las cadenas poliméricas con modificaciones y funcionalizaciones. En el caso de la modificación se puede tratar de aquellos 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 experta, también denominadas funcionalizaciones. Pueden ser componente de tales funcionalizaciones los átomos metálicos.

25 En el caso de caucho de butadieno (= BR, polibutadieno) se puede tratar de todos los tipos de caucho conocidos por el especialista con un Mw de 250000 a 5000000 g/mol. A éstos pertenecen, entre otros, los tipos denominados high-cis y low-cis, denominándose tipo high-cis polibutadieno con una proporción cis mayor o igual a un 90 % en peso, y tipo low-cis polibutadieno con una proporción cis menor que un 90 % en peso. Un polibutadieno low-cis es, por ejemplo, Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con una proporción cis de un 20 a un 50 % en peso. Con un BR high-cis se obtienen propiedades de abrasión especialmente buenas, así como una baja histéresis de la mezcla de caucho.

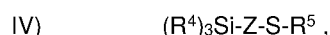
30 El polibutadieno empleado puede estar modificado en grupos terminales y/o funcionalizado a lo largo de las cadenas poliméricas con las modificaciones y funcionalizaciones citadas anteriormente en el caso de caucho de estireno-butadieno.

35 Según la invención, la mezcla de caucho contiene 3 a 15 phf, preferentemente 4,5 a 12 phf, al menos de un mercaptosilano bloqueado. Se debe entender por mercaptosilanos no bloqueados silanos que presentan un grupo –S-H, es decir, un átomo de hidrógeno en el átomo de azufre. Se debe entender por mercaptosilanos bloqueados silanos que presentan un grupo S-SG, siendo SG la abreviatura de un grupo protector en el átomo de hidrógeno.

Según la invención, como se describe más abajo, los grupos protectores son grupos acilo.

40 Para el especialista es evidente que este dato se refiere al estado inicial de los componentes de la mezcla de caucho reticulable con azufre, y que durante el proceso de mezcla y/o la vulcanización los grupos protectores se eliminan y los respectivos átomos de azufre reaccionan químicamente.

El mercaptosilano bloqueado presenta preferentemente la fórmula molecular general IV):



- pudiendo los restos R⁴ dentro de una molécula ser iguales o diferentes entre sí, y siendo éstos grupos alcoxi con 1 a 10 átomos de carbono, y
- 45 - siendo R⁵ un grupo acilo con 1 a 20 átomos de carbono o un átomo de hidrógeno, y
- siendo Z un grupo alquilo con 1 a 10 átomos de carbono. S es la abreviatura de azufre y Si de silicio.

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

Según una forma preferente de realización de la invención, en el caso de mercaptosilano se trata del mercaptosilano bloqueado 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano, con lo cual todos los restos R^4 en la fórmula IV) citada anteriormente son etoxi (Oet), y Z es un grupo propilo y R^5 es un grupo octanoilo.

- 5 Sorprendentemente, de la combinación de polibutadieno líquido modificado descrito anteriormente con un mercaptosilano bloqueado, en especial 3-octanoiltio-1-propiltrietoxisilano, se produce una interacción sinérgica respecto al problema técnico a resolver.

La mezcla de caucho según la invención puede contener además otros silanos conocidos en el estado de la técnica, como TESP (3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfuro) o TESPT (3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro) u octiltrietoxisilanos (por ejemplo Si208®, firma Evonik).

- 10 No obstante, aparte del mercaptosilano, esta no contiene ningún silano adicional, es decir, está preferentemente exenta de otros silanos, como TESP (3,3'-bis(trietoxisililpropil)disulfuro) o TESPT (3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro) u octiltrietoxisilanos (por ejemplo Si208®, firma Evonik).

La mezcla de caucho según la invención contiene al menos un ácido silícico. La mezcla de caucho contiene preferentemente 20 a 200 phr, de modo especialmente preferente 40 a 165 phr, de al menos un ácido silícico.

- 15 Según una forma especialmente preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene 70 a 100 phr de al menos un ácido silícico.

Según otra forma especialmente preferente de realización de la invención, la mezcla de caucho contiene 90 a 120 phr de al menos un ácido silícico.

- 20 Los conceptos "ácido silícico" y "sílice" se emplean como sinónimos en el ámbito de la presente invención, así como es habitual también en el mundo técnico.

- 25 En el caso de los ácidos silícicos se puede tratar de los ácidos silícicos conocidos por el especialista, que son apropiados para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, es especialmente preferente emplear un ácido silícico finamente distribuido, precipitado, que presente una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según la norma DIN ISO 9277 y la norma DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferentemente de 60 a 260 m²/g, de modo especialmente preferente de 120 a 230 m²/g, y una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferente ente de 60 a 250 m²/g, de modo especialmente preferente de 120 a 230 m²/g. Tales ácidos silícicos, por ejemplo en mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos, conducen a propiedades físicas de vulcanizados especialmente buenas. Además, en este caso, en la elaboración de mezcla se pueden dar ventajas debido a 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 (Handelsname) de la firma Evonik, como también ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo Zeosil® 1165 MP de la firma Solvay).

Según una forma de realización preferente, la mezcla de caucho según la invención está exenta de hollín, es decir, contiene 0 phr de hollín.

- 35 Según otra forma de realización de la invención, esta puede contener además un hollín en cantidades de 0,1 a 30 phr, preferentemente 0,1 a 10 phr, de modo especialmente preferente 0,1 a 5 phr. Si está contenido hollín, es especialmente preferente una cantidad de 0,1 a 5 phr para indicadores de resistencia a la rodadura mejorados.

- 40 Si la mezcla de caucho contiene hollín, son concebibles todos los tipos de hollín conocidos por el especialista. No obstante, preferentemente se emplea un hollín que presenta un índice de adsorción de yodo según ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, preferentemente 30 a 130 g/kg, y un índice DPB según ASTM D 2414 de 80 a 200 ml/100 g, preferentemente 100 a 200 ml/100g, de modo especialmente preferente 100 a 180 ml/100g.

De este modo, para la aplicación en neumáticos para vehículos se obtienen indicadores de resistencia a la rodadura especialmente buenos (elasticidad de rebote a 70°C) con otras buenas propiedades del neumático.

- 45 Además de ácido silícico y, en caso dado, hollín, la mezcla de caucho puede contener otras cargas polares y/o apolares conocidas, como aluminosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

Además son concebibles nanotubos de carbono (carbon nanotubes (CNT), incluyendo CNTs discretos, las denominadas hollow carbon fibers (HCF) y CNT modificados, que contienen uno o varios grupos funcionales, como grupos hidroxilo, carboxilo y carbonilo). También son concebibles como carga grafito y grafenos, así como los denominados "carbon-silica dual-phase filler".

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

Según una forma preferente de realización de la invención es ventajoso que la mezcla de caucho contenga al menos un plastificante (adicionalmente al polibutadieno líquido citado), ascendiendo la cantidad total de plastificante preferentemente a 1 hasta 90 phr, de modo especialmente preferente 5 a 70 phr, de modo muy especialmente preferente 15 a 60 phr. De este modo, en especial en combinación con los componentes citados anteriormente, resulta una procesabilidad de la mezcla de caucho especialmente conveniente, en especial de los productos de extrusión antes de la reticulación, con indicadores de resistencia a la rodadura simultáneamente buenos.

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 parafinicos, 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 un 3 % en peso según el método IP 346 o aceite de colza o caucho facticio o resinas plastificantes, que no pertenecen a las resinas adhesivas citadas anteriormente, o polímeros líquidos, que no corresponden al polibutadieno líquido modificado descrito anteriormente, y 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, éstos tampoco entran en el cálculo de la composición de la matriz polimérica como caucho.

El plastificante se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por los plastificantes citados anteriormente. Como plastificante son especialmente preferentes los aceites minerales.

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.

El plastificante o los plastificantes se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado básico en la producción de la mezcla de caucho según la invención.

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

a) agentes antienviejecimiento, como por ejemplo N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditoil-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 cinc y ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico), o complejos de estaño, como por ejemplo etilhexanoato de estaño,

c) ceras,

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

e) agentes auxiliares de elaboración, como por ejemplo sales de ácido graso, como por ejemplo jabones de cinc, y ésteres de ácidos grasos y sus derivados.

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

En la proporción cuantitativa total de aditivos adicionales se encuentran aún 0,1 a 10 phr, preferentemente 1 a 8 phr, de modo especialmente preferente 1,5 a 4 phr de óxido de cinc (ZnO).

En este caso se puede tratar de todos los tipos de óxido de cinc conocidos por el especialista, como por ejemplo granulado o polvo de ZnO. Por regla general, el óxido de circonio empleado convencionalmente presenta una superficie según BET de menos de 10 m²/g aúf. No obstante, también se puede emplear un óxido de cinc con una superficie según BET de 10 a 100 m²/g, como por ejemplo los denominados "óxidos de cinc nano".

Es habitual añadir óxido de cinc como activador, en la mayor parte de los casos en combinación con ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico), a una mezcla de caucho para la reticulación con azufre con aceleradores de vulcanización. A continuación se activa el azufre para la vulcanización mediante complejación.

La mezcla de caucho puede contener también sistemas adherentes, como por ejemplo sales de cobalto y resinas de refuerzo (por ejemplo resorcina-HMMM/HMT) para empleo en mezclas de masa, en especial mezclas de goma.

La vulcanización de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención se lleva a cabo en presencia de azufre y/o donadores de azufre con ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de vulcanización simultáneamente como donadores de azufre. En este caso, el acelerador se selecciona a partir del grupo constituido por aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina. Es preferente el empleo de un acelerador de sulfenamida, que se selecciona a partir del grupo constituido por N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

En este caso se pueden emplear como sustancia donadora de azufre todas las sustancias donadoras de azufre conocidas por el especialista. Si la mezcla de caucho contiene una sustancia donadora de azufre, esta 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-etilhexil-tiofosfonil)polisulfuro (por ejemplo Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o diclorilditiofosfato de cinc (por ejemplo Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de cinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuros y/o dialquilpolisulfuros.

También se pueden emplear en la mezcla de caucho 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. A modo de ejemplo, el agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad mayor que cuatro, tiene la siguiente fórmula A):



siendo G un grupo hidrocarburo cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarburo polivalente y/o un grupo siloxano polivalente, que contiene 1 a 100 átomos; seleccionándose cada Y independientemente a partir de un grupo activo con caucho, que contiene funcionalidades que comprenden azufre; y siendo a, b y c números enteros para los que se considera independientemente: a es igual a 0 a 6; b es igual a 0 a 8; y c es igual a 3 a 5. El grupo activo con caucho se selecciona preferentemente a partir de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarburo y un grupo tiosulfonato sódico (grupo de sales de Bunte).

Por consiguiente, se obtienen muy buenas propiedades de abrasión y desgarró de la mezcla de caucho según la invención.

En el ámbito de la presente invención, azufre y donadores de azufre, incluyendo silanos donadores de azufre, como TESPT, y aceleradores de vulcanización como los descritos anteriormente y agentes de vulcanización que reticulan con una funcionalidad mayor que cuatro, como se describen en el documento WO 2010/049216 A2, como por ejemplo un agente de vulcanización de la fórmula A), así como los sistemas citados anteriormente Vulkuren®, Duralink® y Perkalink®, se agrupan conceptualmente como agentes de vulcanización.

En su producción, a la mezcla de caucho según la invención se añade preferentemente al menos un agente de vulcanización seleccionado a partir del grupo que contiene, de modo especialmente preferente constituido por azufre y/o donadores de azufre y/o aceleradores de vulcanización y/o agentes de vulcanización, que reticulan con una funcionalidad mayor que cuatro, en la etapa de producción de la mezcla acabada. De este modo, a partir de la mezcla acabada mixta se puede producir una mezcla de caucho reticulada con azufre mediante vulcanización, en especial para la aplicación en neumáticos para vehículos.

Es especialmente preferente el empleo de los aceleradores TBBS y/o CBS y/o difenilguanidina (DPG).

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

Los conceptos "vulcanizado" y "reticulado" se emplean como sinónimos en el ámbito de la presente invención.

Según un perfeccionamiento preferente de la invención, en la producción de la mezcla de caucho reticuable con azufre se añaden varios aceleradores en la mezcla de producción de la mezcla acabada.

La producción de la mezcla de caucho reticuable con azufre según la invención se efectúa según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que se produce primeramente una mezcla básica con todos los componentes, excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización) en una o varias etapas de mezclado. Mediante adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se genera la mezcla acabada. La mezcla acabada se trata ulteriormente, por ejemplo, mediante un proceso de extrusión, y se lleva a la forma correspondiente. A continuación se efectúa la elaboración subsiguiente mediante vulcanización, teniendo lugar una reticulación con azufre debido al sistema de vulcanización añadido en el ámbito de la presente invención.

La mezcla caucho descrita anteriormente según la invención es especialmente apropiada para el empleo en neumáticos para vehículos, en especial neumáticos para aviones. En este caso, en principio es concebible la aplicación en todos los componentes del neumático, como la banda de rodadura y/o la pared lateral y/o en al menos un componente interno.

En este caso se denominan mezcla de masa las mezclas de caucho para los componentes internos de un neumático. Se denominan componentes de neumáticos internos esencialmente escobillas, pared lateral, nervio interno (capa interna), perfil central, cinturón, hombro, perfil de cinturón, carcasa, refuerzo de borde, perfil de borde, perfil de saliente y vendaje.

No obstante, la mezcla de caucho según la invención se emplea preferentemente en bandas de rodadura de neumáticos para vehículos, en este caso preferentemente en la cubierta de bandas de rodadura con construcción cubierta/base.

Para el empleo en neumáticos para vehículos, la mezcla se lleva preferentemente a la forma de una banda de rodadura, preferentemente al menos a la forma de una cubierta de banda de rodadura, como mezcla acabada antes de la vulcanización, y se aplica como es sabido en la producción de la pieza bruta para neumático de automóvil. Las bandas de rodadura, preferentemente al menos la cubierta de la banda de rodadura, se puede arrollar también en forma de una banda de mezcla de caucho estrecha sobre la pieza bruta para neumático. 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 también para la base.

La producción de la mezcla de caucho según la invención para empleo en mezclas de masa en neumáticos para vehículos se efectúa como se ha descrito ya para las bandas de rodadura. La diferencia consiste en la conformación tras el proceso de extrusión, o bien el calandrado de la mezcla. Las formas obtenidas de la mezcla de caucho aún no vulcanizada obtenidas de este modo para una o varias mezclas de masa diferentes sirven entonces para la construcción de una pieza bruta para neumático. Para empleo de la mezcla de caucho según la invención en correas y cinturones, en especial en cintas transportadoras, la mezcla extrusionada aún no vulcanizada se lleva a la correspondiente forma, y en este caso o a continuación se dota frecuentemente de soportes de resistencia, por ejemplo fibras sintéticas o cordal de acero. En la mayor parte de los casos, de este modo resulta una estructura de varias capas, constituida por una y/o varias capas de mezcla de caucho, una y/o varias capas de soportes de resistencia iguales y/o diferentes y una y/o varias capas adicionales de la misma y/o de una mezcla de caucho diferente.

La invención se explicará ahora más detalladamente por medio de ejemplos comparativos y de realización, que se agrupan en las Tablas 1 y 2.

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

El polibutadieno líquido modificado con organosilicio en posición terminal se produjo mediante reacción de 3-isocianato-n-propil-trietoxisilano con polibutadieno funcionalizado con hidroxilo en posición terminal (Krasol LBH-P3000), análogamente a la descripción en el documento US 2002/0082333 A1, párrafo [0053], empleándose 155 g de 3-isocianato-n-propil-trietoxisilano por kg de Krasol LBH-P3000. La reacción se llevó a cabo a 80°C en un reactor de 5 L (litros).

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

ES 2 698 351 T5

A partir de todas las mezclas se produjeron cuerpos de ensayo mediante vulcanización después de 20 minutos bajo presión a 160°C, y con estos cuerpos de ensayo se determinaron propiedades de materiales típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados a continuación:

- viscosidad de Mooney (ML1+3), según ASTM D1646 (unidades de Mooney en forma abreviada M.E.)
- 5
- tiempo de conversión de un 10% (t_{10} tiempo de vulcanización inicial), un 90 % y un 95 % de conversión (t_{90} y t_{95} tiempos de vulcanización final) por medio de un vulcámetro sin rotor (MDR = Moving Disc Rheometer) según la norma ASTM D 5289-12 /ISO 6502
 - dureza Shore-A a temperatura ambiente (RT) y a 70 °C según la norma DIN ISO 7619-1
 - elasticidad de rebote (rebote) a 70 °C según la norma DIN 53 512
- 10 Sustancias empleadas
- a) NR: caucho natural TSR
 - b) SBR: SSBR, SLR 4601, firma Trinseo
 - c) Ácido silícico Ultrasil® VN3, firma Evonik
 - d) Polibutadieno líquido, modificado con organosilicio, obtenido como se describe anteriormente
- 15 Contenido en vinilo = 63,3 %, proporción trans = 17,5 %, proporción cis = 19 %, T_g = - 56 °C, M_w = 7400 g/mol M_n = 6300 g/mol, polímero con modificación según la fórmula III)
- e) Plastificante: 5 phr de aceite de colza + 20 phr de MES
 - f) Aditivos: 5, 2 phr de agente antienviejecimiento (DTPD, 6PPD, TMQ),
2 phr de cera para la protección frente a ozono, 2 phr de óxido de cinc (ZnO), 1 phr de ácido esteárico, 4 phr de agente auxiliar de elaboración (ésteres de ácidos grasos y jabones de cinc)
- 20
- g) S₂-silano: TESP, JH-S75, firma Jingzhou Jiangnan Fine Chemical
 - h) Mercaptosilano bloqueado:
3-(octanoiltio)-1-propil-trietoxisilano, firma Momentive
 - i) Acelerador: 2 phr de DPG, 2 phr de CBS
- 25
- j) Azufre soluble
 - k) SSBR Sprintan SLR-3402, firma Trinseo
 - l) Plastificante: polibutadieno líquido (no modificado, MW = 8000 g/mol), LBR307, firma Kuraray
 - m) Acelerador: 3 phr de DPG + 2,4 phr de CBS

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	V2	V3	E1
NR ^{a)}	phr	30	30	30	30
SBR ^{b)}	phr	70	70	70	70
Hollín N339	phr	5	5	5	5
Ácido silícico ^{c)}	phr	86	86	86	86
PB liq. ^{d)}	phr	-	15	-	15
Plastificante ^{e)}	phr	25	25	25	25
Aditivos ^{f)}	phr	14,2	14,2	14,2	14,2
Silano ^{g)}	phf	7,2	7,2	-	-
Mercaptosilano bloqueado ^{h)}	phf	-	-	10,2	10,2
Acel. ⁱ⁾	phr	4	4	4	4
S ^{j)}	phr	1,7	1,7	1,7	1,7
Propiedades físicas					
Viscosidad	M.E.	61	49	49	46
t ₁₀	min.	2,9	4,9	3,3	3,7
t ₉₀	min.	13,2	14,8	12,4	11,2
t ₉₅	min.	17,6	18,5	16,9	14,7
Dureza RT	Shore A	67	66	65	63
Dureza 70 °C	Shore A	61	60	60	58
Rebote 70 °C	%	46,9	49,6	50,5	53

Tabla 2

Componentes	Unidad	V4	V5	V6	E2
NR ^{a)}	phr	20	20	20	20
SBR ^{k)}	phr	80	80	80	80
Hollín N339	phr	5	5	5	5
Ácido silícico ^{c)}	phr	110	110	110	110
PB liq. ^{d)}	phr	-	15	-	15
Plastificante ^{l)}	phr	49	49	49	49
Aditivos ^{f)}	phr	14,2	14,2	14,2	14,2
Silano ^{g)}	phf	7,2	7,2	-	-
Mercaptosilano bloqueado ^{h)}	phf	-	-	11,8	11,8
Acel. ^{m)}	phr	5,4	5,4	5,4	5,4
S ^{j)}	phr	2,0	2,0	2,0	2,0
Propiedades físicas					
Viscosidad	M.E.	68	60	57	55
t ₁₀	min.	0,7	4,2	2,8	3,4
t ₉₀	min.	9,3	11,5	10,3	8,6
t ₉₅	min.	13,1	14,9	14,9	11,3
Dureza RT	Shore A	60	56	55	54
Dureza 70 °C	Shore A	53	50	50	49
Rebote 70 °C	%	41	44	45	46

Como se puede extraer de las Tablas 1 y 2, con las mezclas de caucho E1 y E2 según la invención, mediante la combinación de polibutadieno líquido modificado con organosilicio y mercaptosilano se reducen los tiempos de vulcanización final, aunque esto no sería de esperar mediante las medidas individuales (véase V2 y V3, o bien V5 y V6). Simultáneamente mejoran los indicadores de resistencia a la rodadura, en especial las elasticidades de rebote a 70°C. Por consiguiente, mediante la citada combinación de componentes se muestra sorprendentemente una

interacción sinérgica respecto a la mejora de la resistencia a la rodadura y los tiempos de calentamiento, con otras propiedades del neumático constantes.

REIVINDICACIONES

1.- Mezcla de caucho reticulable con azufre que contiene

- al menos un caucho diénico y
- al menos un ácido silícico y
- 3 a 15 phf de al menos un mercaptosilano bloqueado, presentando los mercaptosilanos bloqueados un grupo protector en el átomo de azufre, siendo los grupos protectores grupos acilo y
- 1 a 40 phr de al menos un polibutadieno líquido, que está modificado con organosilicio en posición terminal, y presenta una media ponderal Mw del peso molecular según GPC de 500 a 12000 g/mol, estando modificado el polibutadieno líquido con al menos un resto según la fórmula I):

10 I) $(R^1R^2R^3)Si-$

-pudiendo ser R^1 , R^2 , R^3 iguales o diferentes en las estructuras, y pudiéndose seleccionar éstos a partir de grupos alcoxi, cicloalcoxi, alquilo, cicloalquilo o arilo lineales, ramificados, con 1 a 20 átomos de carbono, y estando unido el resto según la fórmula I) a la cadena polimérica de polibutadieno directamente o a través de un puente, y estando constituido el puente por una cadena de carbono saturada o insaturada, que también puede contener elementos cíclicos y/o alifáticos y/o aromáticos, así como heteroátomos en la cadena de carbono.

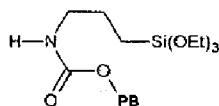
2.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que el resto según la fórmula I) no está unido directamente, sino a través de un puente según la fórmula II):

II) $(R^1R^2R^3)Si-Y-X-$,

20 siendo en la fórmula II) Y una cadena de alquilo $(-CH_2)_n-$ con $n = 1$ a 8 y X un grupo funcional, que se selecciona a partir del grupo constituido por éster, éter, uretano, urea, amina, amida, tioéter, tioéster.

3.- Mezcla de caucho según la reivindicación 2, caracterizada por que el polibutadieno líquido modificado con organosilicio presenta una estructura según la fórmula III):

25 III)



4.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el polibutadieno líquido con modificación de organosilicio en posición terminal presenta una temperatura de transición vítrea T_g según DSC de -85 a -30 °C.

30 5.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 2 a 17 phr de polibutadieno líquido, que está modificado con organosilicio en posición terminal.

6.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el mercaptosilano bloqueado presenta la fórmula molecular general IV):

IV) $(R^4)_3Si-Z-S-R^5$

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

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

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

40 7.- Mezcla de caucho según la reivindicación 6, caracterizada por que, en el caso del mercaptosilano, se trata del mercaptosilano bloqueado 3-octanoiltio-1-propiltriethoxisilano.

8.- Neumático para vehículo que presenta al menos un componente, que está constituido al menos en parte por una mezcla de caucho vulcanizada con azufre según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7.

9.- Neumático para vehículo según la reivindicación 8, caracterizado por que, en el caso del componente, se trata al menos de la banda de rodadura.