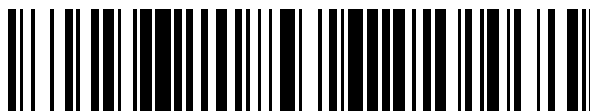


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 882 685**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08C 19/25 (2006.01)
C08C 19/44 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08L 15/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.08.2017 PCT/EP2017/070551**
87 Fecha y número de publicación internacional: **22.02.2018 WO18033505**
96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.08.2017 E 17752379 (2)**
97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.07.2021 EP 3500439**

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

30 Prioridad:

17.08.2016 DE 102016215355

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
02.12.2021

73 Titular/es:

**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH
(100.0%)
Vahrenwalder Str. 9
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**RECKER, CARLA;
SÁ, CATARINA;
WEHMING-BOMKAMP, KATHRIN;
PAVON SIERRA, VIKTORIA;
MÜLLER, NORBERT y
RADKE, MICHAEL**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 882 685 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 reticulado con azufre y neumático para vehículo

La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulado con azufre, que contiene una combinación de caucho, y a un neumático para vehículo que contiene tal mezcla de caucho.

- 5 Ya que las propiedades de conducción de un neumático, en especial de un neumático para vehículo, dependen en gran medida de la composición de caucho de la banda de rodadura, se plantean requisitos especialmente elevados en la composición de la mezcla de banda de rodadura. Mediante la sustitución parcial o completa del material de relleno hollín por ácido silícico en mezclas de caucho, las propiedades de conducción se llevaron a un nivel más elevado en suma en los pasados años. Sin embargo, los conflictos de objetivos conocidos de las propiedades de neumáticos de comportamiento contradictorio también existen en mezclas de bandas de rodadura que contienen ácido silícico. De este modo, por regla general una mejora del agarre en húmedo y del frenado en seco trae consigo además un deterioro de la resistencia a la rodadura, de las propiedades de invierno y del comportamiento de abrasión.
- 10 Para solucionar los conflictos de objetivos en la banda de rodadura se han seguido ya diversos métodos. A modo de ejemplo, se han empleado los más diversos polímeros, también modificados, resinas, plastificantes y materiales de relleno altamente dispersos para mezclas de caucho, y se ha intentado influir sobre las propiedades de vulcanizado mediante modificación de la producción de la mezcla.
- 15 Por el documento EP 1052270 A son conocidas, por ejemplo, mezclas de banda de rodadura a base de hollín como material de relleno, que contienen, entre otros, un polímero líquido, por ejemplo, polibutadieno, para un buen agarre sobre hielo.
- 20 Por el documento DE 3804908 A1 son conocidas igualmente mezclas de banda de rodadura a base de hollín como material de relleno, que contienen polibutadieno líquido para buenas propiedades de invierno. En el documento EP 1035164 A se propone polibutadieno líquido con contenido en vinilo elevado y una temperatura de transición vítrea (T_g) elevada como sustitución de aceites plastificantes convencionales.
- 25 También por el documento WO 2012/084360 A1 es conocida una mezcla de caucho con resistencia de rodadura mejorada, que contiene un caucho de butadieno líquido, además de un caucho de estireno-butadieno sólido.
- En el documento EP 2 778 184 A1 se genera además una mezcla de polímeros a partir de un SSBR de peso molecular elevado y un SSBR de peso molecular reducido, pudiendo también estar funcionalizado el SSBR. Esta mezcla de polímeros se emplea en mezclas de caucho para neumáticos.
- 30 El documento DE 102008058996 A1 y el documento DE 102008058991 A1 dan a conocer polibutadienos líquidos modificados con amina en posición terminal, o bien polibutadienos líquidos modificados en posición terminal de carboxilo como sustitución de aceites plastificantes habituales en mezclas de banda de rodadura con una cantidad elevada de caucho sintético no funcionalizado. Los neumáticos se deben distinguir por un equilibrio muy bueno entre consumo de combustible reducido y buenas propiedades de adherencia, y la capacidad de suprimir la formación de grietas en el fondo de surcos bajo protección simultánea de la resistencia al desgaste.
- 35 El documento EP 2060604 B1 da a conocer una mezcla de caucho que contiene un polímero funcionalizado con un M_w de 20000 g/mol, así como hollín como material de relleno en combinación con 60 phr de caucho natural.
- Para la mejora de la procesabilidad, en el documento US 20020082333 A1 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 no funcionalizado y ácido silícico como material de relleno.
- 40 El documento JP 2014-231575 A y el documento JP 2014-231550 describen mezclas de caucho para neumáticos para vehículo, que contienen SBR funcionalizado y polibutadieno no funcionalizado de bajo peso molecular, ácido silícico y TESPT como agente de copulación de silano, no añadiéndose los polímeros como combinación de caucho a las mezclas.
- 45 En el documento EP 1 535 948 B1 se da a conocer un caucho de estireno-butadieno, que porta como funcionalización grupos poliorganosiloxano que contienen grupos epoxi, estando enlazados tres o más cadenas poliméricas a un grupo poliorganosiloxano. En la combinación de estos polímeros con un caucho de butadieno no funcionalizado en una mezcla de caucho que contiene ácido silícico deben resultar propiedades de resistencia a la rodadura, abrasión y agarre en húmedo mejoradas.

Por el documento EP 2 853 558 A1 es conocido emplear un caucho de estireno-butadieno, que está funcionalizado con grupos ftalocianina y/o grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o grupos silano-sulfuro y cuyo contenido en estireno asciende a 0 hasta 12 % en peso, y que presenta en estado no vulcanizado una temperatura de transición vítrea (T_g) según DSC de -75 a -120 °C, para la mejora de la resistencia a la rodadura y del comportamiento de abrasión en una mezcla de caucho para neumáticos para vehículo.

El documento EP 1 925 363 B1 da a conocer una composición de caucho para neumáticos que contiene un SBR modificado (funcionalizado) con un peso molecular reducido en combinación con un caucho diénico modificado de peso molecular elevado. De este modo se mejorará, entre otras cosas, la resistencia a la rodadura.

La invención toma ahora como base la tarea de poner a disposición una mezcla de caucho que se pueda elaborar convenientemente. La invención se refiere además a la tarea de poner a disposición una mezcla de caucho con una combinación de caucho que conduzca a propiedades de invierno y/o propiedades de abrasión y/o propiedades de resistencia a la rodadura mejoradas, sin mermar las propiedades de agarre en húmedo en este caso.

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

- una combinación de caucho a partir de
- al menos un polímero diénico A de peso molecular elevado, polimerizado en disolución, a partir de al menos un dieno conjugado y, en caso dado, uno o varios compuestos aromáticos vinílicos con un contenido en compuesto aromático vinílico de 0 a 50 % en peso, una proporción de vinilo de 8 a 80 % en peso, referido a la proporción de dieno, una temperatura de transición vítrea T_g según DSC de -100 °C < T_g < +20 °C, un peso molecular M_w según GPC de más de 350000 g/mol y con una polidispersividad PD de 1,1 < PD < 3 y
- al menos un polímero B de peso molecular reducido, polimerizado en disolución, a partir de al menos un dieno conjugado o al menos un dieno conjugado y uno o varios compuestos aromáticos vinílicos o al menos uno o varios compuestos aromáticos vinílicos con un contenido en compuesto aromático vinílico de 0 a 50 % en peso, una proporción de vinilo de 8 a 80 % en peso, referido a la proporción de dieno, presente en caso dado, una temperatura de transición vítrea T_g según DSC de -100 °C < T_g < +80 °C, un peso molecular M_w según GPC de 1300 g/mol < M_w < 10000 g/mol y con una polidispersividad PD de 1 < PD < 1,5, estando funcionalizado al menos uno de los polímeros A y B en el extremo de cadena y/o a lo largo de la cadena polimérica y/o en un centro de copulación (en un centro de funcionalización se pueden situar varios polímeros) con al menos un grupo seleccionado a partir de grupos epoxi, grupos hidroxilo, grupos carboxi, grupos silano-sulfuro, grupos amino, grupos siloxano, grupos organosilicio, grupos ftalocianina y grupos alcoxisililo que contienen grupos amino,
- 30 a 300 phr de al menos un ácido silícico y
- 1 a 20 phf de al menos una sustancia según la Fórmula I) como agente de copulación de silano



pudiendo R^1 , R^2 , R^3 ser iguales o diferentes en la estructura, y pudiéndose seleccionar estos a partir de grupos alcoxi, cicloalcoxi, alquilo, cicloalquilo o arilo lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono.

Sorprendentemente se descubrió que la mezcla de caucho citada anteriormente, con la combinación de caucho especial a partir del polímero diénico especial A y el polímero especial B, se puede elaborar de modo especialmente conveniente en conjunción con ácido silícico y sustancia según la Fórmula I). En este caso, el polímero B actúa análogamente a un plastificante. Este buen comportamiento de elaboración se mostró incluso en mezclas con un grado de llenado elevado y una proporción de plastificante elevada (compuesta por polímero B y otros plastificantes presentes).

En el caso de los neumáticos producidos con la mezcla se pudo obtener una clara mejora del conflicto de objetivos entre propiedades de invierno/propiedades de abrasión/propiedades de resistencia a la rodadura y las propiedades de agarre en húmedo.

En el caso de la indicación de polidispersividad PD empleada en este documento se trata del cociente del peso molecular promedio en peso M_w y el peso molecular promedio en número M_n de los polímeros ($PD = M_w/M_n$).

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 de peso molecular elevado, y de este modo generalmente sólidos, presentes en la mezcla, o bien en la combinación. Por lo tanto, el polímero B con un M_w de 1300 a 10000 g/mol contenido según la invención no se considera como caucho en las cien partes del cálculo de phr.

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

- 5 Según la invención, la combinación de caucho para la mezcla de caucho contiene un polímero diénico A de peso molecular elevado, que sería generalmente un caucho sólido a temperatura ambiente considerado en sí, y un polímero B de peso molecular reducido, que sería generalmente líquido a temperatura ambiente considerado en sí.

10 En el caso del polímero diénico A de peso molecular elevado, polimerizado en disolución, a partir de al menos un dieno conjugado y, en caso dado, uno o varios compuestos aromáticos vinílicos, se puede tratar de los más diversos polímeros diénicos a base, por ejemplo, de butadieno, isopreno y estireno. Si el polímero diénico A contiene unidades dieno sustituidas conjugadas, el dato de la proporción de vinilo se refiere a las proporciones 3,4-enlazadas, por ejemplo de manera equivalente al caso de unidades isopreno, mientras que el dato de proporción de vinilo se refiere a proporciones 1,2-enlazadas en el caso de presencia de unidades butadieno.

15 En el caso del polímero diénico A se trata preferentemente de polibutadieno o caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno-butadieno).

20 En la combinación de caucho, la mezcla de caucho según la invención contiene además un polímero B de peso molecular reducido polimerizado en disolución, a partir de al menos un dieno conjugado o al menos un dieno conjugado y uno o varios compuestos aromáticos vinílicos o al menos uno o varios compuestos aromáticos vinílicos. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de polibutadieno líquido de peso molecular reducido, de copolímeros de estireno-butadieno de peso molecular reducido o de compuestos similares a resinas a base de compuestos aromáticos vinílicos.

25 Es esencial para la invención que al menos uno de los polímeros A o B al menos uno de los polímeros A o B esté funcionalizado en el extremo de cadena y/o a lo largo de la cadena polimérica y/o en un centro de copulación con al menos un grupo seleccionado a partir de grupos epoxi, grupos hidroxil, grupos carboxi, grupos silano-sulfuro, grupos amino, grupos siloxano, grupos organosilicio, grupos ftalocianina y grupos alcoxisililo que contienen grupos amino. En la funcionalización es posible que a un centro de funcionalización o a un centro de copulación estén unidas varias cadenas poliméricas.

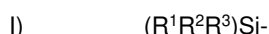
Las funcionalizaciones posibilitan una elaborabilidad óptima en una mezcla de caucho y provocan una buena interacción material de carga-polímero en las mezclas de caucho, lo que produce en último término un cuadro de propiedades mejorado.

30 Las combinaciones de caucho para las mezclas de caucho según la invención se pueden producir según procedimientos conocidos por el especialista. A modo de ejemplo, el polímero diénico A y el polímero B se pueden generar por separado mediante polimerización aniónica en disolvente orgánico con dosificación posterior de reactivos de funcionalización. Después se reúnen ambas disoluciones de reacción y se elaboran conjuntamente para dar una combinación de caucho sin disolvente (eliminación de disolvente, por ejemplo, mediante destilación o evaporación en vacío), de modo que se obtiene una combinación convenientemente transportable y elaborable.

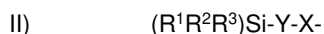
Según un perfeccionamiento preferente de la invención, al menos el polímero B de bajo peso molecular, polimerizado en disolución, está funcionalizado con los citados grupos. De este modo se consigue una buena distribución del polímero B en la matriz polimérica y los materiales de relleno se pueden unir convenientemente.

40 Es especialmente preferente que también esté funcionalizado el polímero diénico A de peso molecular elevado, polimerizado en disolución. De este modo se mejoran ulteriormente la elaborabilidad y la influencia positiva de las propiedades de mezclas de caucho resultantes de ello.

Los polímeros A o B están funcionalizados con los más diversos grupos. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de grupos organosilicio de la siguiente estructura I):



45 pudiendo R^1 , R^2 , R^3 ser iguales o diferentes en las estructuras, y pudiéndose seleccionar estos a partir de grupos alcoxi, cicloalcoxi, alquilo, cicloalquilo o arilo lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono, y estando unida la funcionalización según la Fórmula I) a la cadena polimérica del polímero 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 o junto a esta. Los restos R^1 , R^2 , R^3 son preferentemente grupos alcoxi, por ejemplo, un grupo etoxi. Si la estructura I) puede estar unida al polímero a través de un puente, por ejemplo, se puede tratar del enlace de una estructura II) siguiente



siendo Y en la Fórmula II) una cadena de alquilo $(-\text{CH}_2)_n-$ con $n = 1$ a 8 y siendo X un grupo funcional que se selecciona a partir del grupo constituido por éster, éter, uretano, urea, amina, amida, tioéter, tioéster. A este respecto, X e Y forman el puente.

- 5 Para obtener propiedades especialmente buenas de las mezclas de caucho ha demostrado ser ventajoso que al menos uno de los polímeros A o B esté funcionalizado en el extremo de la cadena con un grupo alcoxisililo que contiene grupos amino y al menos otro grupo amino y/o al menos otro grupo alcoxisililo y/o al menos otro grupo alcoxisililo que contiene grupos amino, estando unidos los grupos amino al extremo de cadena de la cadena polimérica con o sin espaciador.
- 10 Se pueden obtener propiedades de mezcla igualmente buenas si al menos uno de los polímeros A o B está funcionalizado en el extremo de la cadena y/o a lo largo de la cadena polimérica y/o en un centro de copulación con un grupo silano-sulfuro. En el ámbito de la presente invención, se denominan grupos silano-sulfuro restos orgánicos que contiene al menos un átomo de azufre y al menos un grupo sililo sustituido $-\text{SiR}_3$.
- 15 Se descubrió que se pueden obtener propiedades físicas mejoradas, como en especial indicadores de resistencia a la rodadura mejorados y/o un comportamiento de abrasión mejorado y/o propiedades de rotura mejoradas y/o predictores de manejo mejorados, como en especial una rigidez elevada y/o propiedades de agarre en húmedo mejoradas, con un polímero funcionalizado que esté funcionalizado con al menos un grupo silano-sulfuro frente a un polímero funcionalizado que esté funcionalizado con grupos siloxi, siloxano, siloxi-aldehído o aminosiloxano, pero que esté exento de azufre, es decir, que no contenga átomos de azufre. A modo de ejemplo, en el documento
- 20 EP 2 853 558 A1 se dan a conocer polímeros que están funcionalizados con grupos silano-sulfuro. Esto se pueden obtener mediante polimerización aniónica en presencia de un reactivo de funcionalización de silano-sulfuro. Como reactivo de funcionalización de silano-sulfuro se pueden emplear, por ejemplo, $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{C}(\text{Me})_3$, $(\text{MeO})_2(\text{Me})\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{C}(\text{Me})_3$ o $(\text{MeO})_3\text{Si}-(\text{CH}_2)_2-\text{S}-\text{SiMe}_2\text{C}(\text{Me})_3$.
- 25 Además es preferente que al menos uno de los polímeros A o B esté funcionalizado con un grupo siloxano en el extremo de la cadena y/o a lo largo de la cadena polimérica y/o en un centro de copulación. Tales grupos siloxano se describen, a modo de ejemplo, en el documento WO 2009077295 A1 y el documento WO 2009077296 A1.
- Según un perfeccionamiento preferente de la invención, al menos uno de los polímeros A o B presenta un centro de copulación. En el caso de estos centros de copulación se puede tratar, por ejemplo, de estaño (Sn) o silicio (Si).
- 30 Para obtener una mezcla de caucho elaborable de modo especialmente conveniente ha demostrado ser ventajoso que la combinación de caucho presente 5 a 100 phr (referido al polímero diénico A de peso molecular elevado, polimerizado en disolución) de al menos un polímero B de peso molecular reducido, polimerizado en disolución. Por lo tanto, este puede presentar una proporción ponderal de polímero diénico A respecto a polímero B de hasta 1:1.
- El comportamiento de elaboración se puede mejorar ulteriormente presentando la combinación de caucho para la mezcla de caucho una viscosidad de Mooney (ML1+4, 100 °C gemäß ASTM-D 1646) de 40 a 100 unidades Mooney.
- 35 La mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención con las propiedades de invierno y/o propiedades de abrasión y/o propiedades de resistencia a la rodadura mejoradas sin deterioro de las propiedades de agarre en húmedo en el caso de empleo en neumáticos para vehículo, contiene además la combinación de caucho según la reivindicación 1 y 30 a 300 phr, preferentemente 20 a 250 phr, de modo especialmente preferente 20 a 150 phr, y de modo muy especialmente preferente 80 a 110 phr de al menos un ácido silícico. Mediante la presencia de al
- 40 menos un polímero A o B que está funcionalizado se puede efectuar una distribución óptima de ácido silícico en la matriz polimérica, pudiéndose efectuar simultáneamente una buena unión del ácido silícico a los polímeros a través de los grupos funcionales. Esto conduce a un cuadro de propiedades mejorado.
- En el caso del ácido silícico presente se puede tratar de los tipos de ácido silícico conocidos por el especialista, que son apropiados habitualmente como material de relleno para mezclas de caucho para neumático. Sin embargo, es especialmente preferente emplear un ácido silícico finamente distribuido, precipitado, que presente una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 400
- 45 m^2/g , preferentemente de 35 a 350 m^2/g , de modo especialmente preferente de 100 a 320 m^2/g , y de modo muy especialmente preferente de 120 a 235 m^2/g , y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 a 400 m^2/g , preferentemente de 50 a 330 m^2/g , de modo especialmente preferente de 100 a 300 m^2/g , y de modo muy
- 50 especialmente preferente de 110 a 230 m^2/g . Tales ácidos silícicos, por ejemplo en mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumático, conducen a propiedades físicas de los vulcanizados especialmente buenas. En este caso se pueden dar ventajas en la elaboración de mezcla debido a una reducción del tiempo de mezclado con propiedades de producto constantes, que conducen a una productividad mejorada. Por consiguiente, se pueden emplear como ácidos silícicos, 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).

La mezcla de caucho según la invención contiene además 1 a 20 phf, preferentemente 1 a 15 phf de al menos una sustancia según la Fórmula I) como agente de copulación de silano. Los agentes de copulación de silano se emplean para la mejora ulterior de la elaborabilidad y para la unión de ácido silícico y otros materiales de relleno polares, presentes en caso dado, al caucho diénico en mezclas de caucho. A este respecto se pueden emplear uno o varios agentes de copulación de silano diferentes en combinación entre sí.

La mezcla de caucho contiene preferentemente como sustancia con la Fórmula I) bis-(3-trietoxisililpropil)-tetrasulfuro (TESPT). En este caso, TESPT se puede añadir también como mezcla con hollín industrial (nombre comercial X50S® de la firma Evonik). Frecuentemente, además del tetrasulfuro se presentan también moléculas con 1 a 8 átomos de azufre entre los átomos de silicio debido a la síntesis. No obstante, es importante que estén presentes al menos 1 a 20 phf de tetrasulfuro en la mezcla de caucho.

Además, la mezcla de caucho puede contener otros activadores y/o agentes para la unión 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 la combinación con al menos un hollín como material de relleno.

Los citados silanos y activadores se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado básico en la producción de la mezcla de caucho.

Además de la combinación de caucho especial, la mezcla de caucho puede contener otros cauchos.

En este caso, estos otros cauchos se pueden seleccionar a partir del grupo constituido por poliisopreno natural, poliisopreno sintético, caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución, caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión, caucho de halobutilo, polinorborneno, copolímero de isopreno-isobutileno, caucho de etileno-propileno-dieno, caucho de nitrilo, caucho de cloropreno, caucho de acrilato, caucho de flúor, caucho de silicona, caucho de polisulfuro, caucho de epiclorhidrina, terpolímero de estireno-isopreno-butadieno, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, copolímero de isopreno-butadieno y caucho de estireno-butadieno hidrogenado.

En el caso de los otros cauchos se trata preferentemente de 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.

El caucho diénico, al menos uno, se selecciona preferentemente a partir del grupo constituido por poliisopreno sintético (IR) y poliisopreno natural (NR) y caucho de estireno-butadieno (SBR) y polibutadieno (BR).

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-poliisopreno 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 alquileno de litio finamente distribuido. Por otra parte, en el caso de caucho natural (NR) se trata de tal cis-1,4-poliisopreno, la proporción cis-1,4 en el caucho natural es mayor que 99 % en peso.

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

En el caso del caucho de butadieno (= BR, polibutadieno) se puede tratar de todos los tipos conocidos por el especialista. A éstos corresponden, 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.

En el caso de caucho de estireno-butadieno como caucho adicional 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.

5 Preferentemente, la proporción de polímero diénico A de la combinación de caucho en la mezcla de caucho asciende al menos a 50 phr, referido a la cantidad total de cauchos sólidos presentes en la mezcla de caucho, no influyendo – como se ha mencionado ya anteriormente – el polímero B de peso molecular reducido en la determinación de las cien partes de caucho para la base de phr.

10 Además del ácido silícico, la mezcla de caucho puede contener otros materiales de relleno conocidos por el especialista en cantidades habituales. A este respecto se puede tratar de hollín u otros materiales de relleno, como por ejemplo aluminosilicatos, caolín, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio, geles de caucho, fibras (como por ejemplo fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa), 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, carboxi y carbonilo), grafito y grafenos y los denominados “carbon-silica dual-phase filler”.

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

15 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/100g, de modo especialmente preferente 90 a 200 ml/100g.

20 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.

25 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 a la rodadura y acumulación de calor, que influye a su vez en la resistencia a la 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. No obstante, la cantidad total de hollines contenidos corresponde como máximo a 300 phr.

30 Según un perfeccionamiento preferente de la invención, la mezcla de caucho contiene 0,1 a 20 phr de hollín. Con estas cantidades de hollín reducidas se pueden obtener las mejores propiedades del neumático respecto a la resistencia a la rodadura y al agarre en húmedo.

La mezcla de caucho según la invención puede contener hasta 150 phr, preferentemente 80 phr de al menos un plastificante.

35 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 parafrénicos, como por ejemplo MES (mild extraction solvent) 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 aceite de colza o cauchos facticios o resinas plastificantes u otros polímeros líquidos diferentes al polímero B. El plastificantes o los plastificantes se añaden preferentemente en al menos una etapa de mezclado básica en la producción de la mezcla de caucho según la invención.

Por lo demás, la mezcla de caucho según la invención puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales. Entre estos aditivos cuentan

45 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), N,N'-bis-(1,4-dimetilpentil)-p-fenilendiamina (77PD),

b) activadores, como por ejemplo óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico),

c) ceras,

d) resinas, en especial resinas adhesivas,

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

f) 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.

5 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, se añade aún un sistema adhesivo apropiado, frecuentemente en forma de resinas adhesivas, a la mezcla de caucho.

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.

10 En la proporción cuantitativa total de los demás aditivos se encuentran aún 0,1 a 10 phr, preferentemente 0,2 a 8 phr, de modo especialmente preferente 0,2 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 auf. No obstante, también se puede emplear un denominado nano-óxido de cinc con una superficie según BET de 10 a 60 m²/g,

15 La vulcanización se realiza, en caso dado, se realiza 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.

20 En el último paso de mezclado de la mezcla de caucho se añaden azufre y/u otros donadores de azufre, así como uno o varios aceleradores. En este caso, el acelerador se selecciona a partir del grupo constituido por aceleradores de tiazol, aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida, aceleradores de tiocarbamato, aceleradores de tiuram, aceleradores de tiofosfato, aceleradores de tiourea, aceleradores de xantogenato y aceleradores de guanidina. Es preferente el empleo de al menos un acelerador de sulfenamida, que se selecciona a partir del grupo constituido por N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS), N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS), benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS) y/o un acelerador de guanidina, por ejemplo difenilguanidina (DPG).

30 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, ésta se selecciona preferentemente a partir del grupo que contiene, por ejemplo, tiuramdisulfuros, como por ejemplo tetrabenciltiuramdisulfuro (TBzTD), tetrametiltiuramdisulfuro (TMTD), tetraetiltiuramdisulfuro (TETD), bis[3-(trietoxisilil)propil]tetrasulfuro (TESPT), tiuramtetrasulfuros, como por ejemplo dipentametiltiuramtetrasulfuro (DPTT), ditiofosfatos, como por ejemplo DipDis (bis-(diisopropil)tiofosforildisulfuro), bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforil)polisulfuro (por ejemplo Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH), diclorilditiofosfato de cinc (por ejemplo Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH), alquilditiofosfato de cinc, 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano, diarilpolisulfuros y dialquilpolisulfuros.

35 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.

En la mezcla de caucho pueden estar presentes además retardadores de vulcanización.

40 La producción de la mezcla de caucho reticulable con azufre según la invención se efectúa según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que se produce en primer lugar 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 elabora ulteriormente, por ejemplo mediante un proceso de extrusión, y se lleva a la correspondiente forma. A continuación se efectúa la elaboración subsiguiente mediante vulcanización, teniendo lugar
45 una reticulación con azufre en base al sistema de vulcanización añadido en el ámbito de la presente invención.

La mezcla de caucho se puede emplear para los más diversos artículos de goma, como fuelles, bandas de transporte, amortiguadores de aire, cinturones, correas, manguitos o suelas de zapato.

No obstante, la mezcla de caucho se aplica preferentemente en neumáticos para automóvil, debiéndose entender por estos ruedas neumáticas para vehículo y neumáticos de goma maciza, incluyendo neumáticos para vehículos industriales y de construcción, neumáticos para camiones, turismos, así como bicicletas.

La mezcla de caucho según la invención se puede emplear en los más diversos componentes de neumáticos para vehículo, en especial ruedas neumáticas para vehículo. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de la pared lateral, el perfil hueco, así como componentes de neumático internos. No obstante, la mezcla de caucho se emplea preferentemente para la parte de la banda de rodadura de un neumático para vehículo que entra en contacto con la carretera. De este modo se obtienen neumáticos que se distinguen por propiedades de invierno y/o propiedades de abrasión y/o propiedades de resistencia a la rodadura mejoradas, sin mermar en este caso las propiedades de agarre en húmedo.

La banda de rodadura puede estar constituida completamente o solo en parte por la mezcla de caucho. De este modo, la banda de rodadura puede presentar, a modo de ejemplo, una construcción cubierta/base, pudiendo estar constituida solo la cubierta o solo la base por la mezcla de caucho según la reivindicación 1. En el ámbito de la presente invención, se debe entender por "cubierta" la parte de la banda de rodadura que entra 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 en la circulación 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).

La mezcla de caucho según la invención es apropiada además para bandas de rodadura que están constituidas por diversas mezclas de bandas de rodadura dispuestas en yuxtaposición y/o en superposición (bandas de rodadura multicomponente).

En la producción de neumáticos para vehículo, la mezcla se extruye en forma del componente deseado y se aplica sobre la pieza bruta para neumático según procedimientos conocidos. También es posible que el componente se genere mediante el enrollado de una tira de mezcla de caucho estrecha. A continuación se vulcaniza el neumático bajo condiciones habituales.

La invención se explicará ahora más detalladamente por medio de ejemplos comparativos y de realización.

Producción de la mezcla de caucho:

Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno (polímero diénico A)

La copolimerización se realizó en un reactor de acero de 40 l de pared doble, que se lavó con nitrógeno antes de la adición del disolvente orgánico, de los monómeros, del compuesto de coordinación polar, del compuesto iniciador y otros componentes. Se añadieron los siguientes componentes en el orden indicado: disolvente ciclohexano (18,560 g), monómero de butadieno (1,777 g), monómero de estireno (448 g) y tetrametiletilendiamina (TMEDA, 1,0 g), y se calentó la mezcla a 40°C, seguido de titración con n-butil-litio para la eliminación de trazas de humedad u otras impurezas. Se añadió n-BuLi (14,08 mmoles) al reactor de polimerización al inicio de la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 20 min, no dejándose aumentar la temperatura de polimerización a más de 70°C. Después se añadieron butadieno (1,202 g) y estireno (91 g) como monómeros durante 55 min. La polimerización se realizó durante otros 20 min, seguida de la adición de 63 g de monómero de butadieno. Después de 20 min se interrumpió la polimerización mediante adición de hexametilditrioxiloxano (D3) para la funcionalización (0,5 equivalentes a base de iniciador). El polímero producido está funcionalizado con grupos siloxano. A la disolución polimérica se añadió 0,25 % en peso de IRGANOX® 1520, BASF, referido al peso total de monómero, como estabilizador. Se agitó esta mezcla durante 10 min.

Para la producción del polímero A-1 no funcionalizado, en lugar de hexametilditrioxiloxano (D3) se concluyó la reacción de polimerización mediante adición de metanol.

Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno (polímero B con peso molecular reducido)

La copolimerización se realizó en un reactor de acero de 5 l de pared doble, que se lavó con nitrógeno antes de la adición del disolvente orgánico, de los monómeros, del compuesto de coordinación polar, del compuesto iniciador y otros componentes. Se añadieron los siguientes componentes en el orden indicado: disolvente ciclohexano (3000 g), tetrahidrofurano (45 g), monómero de butadieno (375 g), monómero de estireno (125 g), y se calentó la mezcla a 25°C, seguido de titración con n-butil-litio para la eliminación de trazas de humedad u otras impurezas. Se añadió n-BuLi (5,6 g) al reactor de polimerización al inicio de la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 15 min, no dejándose aumentar la temperatura de polimerización a más de 70°C. Después de 15 min se interrumpió la polimerización mediante adición de hexametilditrioxiloxano (D3) para la funcionalización (0,5 equivalentes a base de

iniciador). El polímero producido está funcionalizado con grupos siloxano. A la disolución polimérica se añadió 0,25 % en peso de IRGANOX® 1520, BASF, referido al peso total de monómero, como estabilizador. Se agitó esta mezcla durante 10 min. Para la producción del polímero comparativo B-1 no funcionalizado, en lugar de hexametildiclotrisiloxano (D3) se concluyó la reacción de polimerización mediante adición de metanol.

5 Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno (polímero diénico C)

La copolimerización se realizó en un reactor de acero de 40 l de pared doble, que se lavó con nitrógeno antes de la adición del disolvente orgánico, de los monómeros, del compuesto de coordinación polar, del compuesto iniciador y otros componentes. Se añadieron los siguientes componentes en el orden indicado: disolvente ciclohexano (18,560 g), monómero de butadieno (1,412 g), monómero de estireno (507 g) y tetrametiletildiamina (TMEDA, 7,8 g), y se calentó la mezcla a 40°C, seguido de titración con n-butil-litio para la eliminación de trazas de humedad u otras impurezas. Se añadió n-BuLi (8,32 mmoles) al reactor de polimerización al inicio de la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 20 min, no dejándose aumentar la temperatura de polimerización a más de 70°C. Después se añadieron butadieno (955 g) y estireno (103 g) como monómeros durante 55 min. La polimerización se realizó durante 20 min más, seguida de la adición de 50 g de monómero de butadieno. Después de 20 min se interrumpió la polimerización mediante adición de 3-terc-butildimetilsililpropildimetoxisilano [(MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂C(Me)₃] (0,97 equivalentes en base al iniciador). Después de otros 20 min se concluyó la polimerización mediante adición de metanol. El polímero producido está funcionalizado con grupos silano-sulfuro. A la disolución polimérica se añadió 0,25 % en peso de IRGANOX® 1520, BASF, referido al peso total de monómero, como estabilizador. Se agitó esta mezcla durante 10 min.

20 Polimerización de 1,3-butadieno (polímero D-1 y D-2 con peso molecular reducido)

La polimerización se realizó en un reactor de acero de 5 l de pared doble, que se lavó con nitrógeno antes de la adición del disolvente orgánico, de los monómeros, del compuesto de coordinación polar, del compuesto iniciador y otros componentes. Se añadieron los siguientes componentes en el orden indicado: disolvente ciclohexano (3000 g), 2,2-ditetrahidrofurilpropano (1,05 g), monómero de butadieno (409 g), y se calentó la mezcla a 40°C, seguido de titración con n-butil-litio para la eliminación de trazas de humedad u otras impurezas. Se añadió n-BuLi (5,2 g) al reactor de polimerización al inicio de la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 15 min, no dejándose aumentar la temperatura de polimerización a más de 70°C. Después de 15 min se interrumpió el polímero mediante adición de 3-terc-butildimetilsililpropildimetoxisilano para la funcionalización (0,97 equivalentes en base al iniciador). Después de 60 min se terminan las cadenas poliméricas vivas remanentes mediante adición de metanol. El polímero producido está funcionalizado con grupos silano-sulfuro. A la disolución polimérica se añadió 0,25 % en peso de IRGANOX® 1520, BASF, referido al peso total de monómero, como estabilizador. Se agitó esta mezcla durante 10 min.

Para la producción del polímero D-1 no funcionalizado, en lugar de 3-terc-butildimetilsililpropildimetoxisilano [(MeO)₂(Me)Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂C(Me)₃] se concluyó la reacción de polimerización mediante adición de metanol.

35 Copolimerización de 1,3-butadieno con estireno (polímero D-3 y D-4 con peso molecular reducido)

La copolimerización se realizó en un reactor de acero de 5 l de pared doble, que se lavó con nitrógeno antes de la adición del disolvente orgánico, de los monómeros, del compuesto de coordinación polar, del compuesto iniciador y otros componentes. Se añadieron los siguientes componentes en el orden indicado: disolvente ciclohexano (3000 g), tetrahidrofurano (45 g), monómero de butadieno (400 g), monómero de estireno (100 g), y se calentó la mezcla a 25°C, seguido de titración con n-butil-litio para la eliminación de trazas de humedad u otras impurezas. Se añadió n-BuLi (5,7 g) al reactor de polimerización al inicio de la reacción de polimerización. La polimerización se realizó durante 15 min, no dejándose aumentar la temperatura de polimerización a más de 70°C. Después de 15 min se interrumpió el polímero mediante adición de 3-terc-butildimetilsililpropildimetoxisilano para la funcionalización (0,97 equivalentes en base al iniciador). Después de 60 min se terminan las cadenas poliméricas vivas remanentes mediante adición de metanol. El polímero producido está funcionalizado con grupos silano-sulfuro. A la disolución polimérica se añadió 0,25 % en peso de IRGANOX® 1520, BASF, referido al peso total de monómero, como estabilizador. Se agitó esta mezcla durante 10 min.

Para la producción del polímero D-3 no funcionalizado, en lugar de 3-terc-butildimetilsililpropildimetoxisilano [(MeO)₂(Me)₂Si-(CH₂)₃-S-SiMe₂C(Me)₃] se concluyó la reacción de polimerización mediante adición de metanol.

50 En la Tabla 1 se indican los datos analíticos de los polímeros A a D.

Tabla 1

	M _w [g/mol]	M _n [g/mol]	Viscosidad Mooney de	Proporción de vinilo [% en peso]	Proporción de estireno [% en peso]	T _g [°C]
Polímero diénico A (funcionalizado)	436080	396421	92,5	29,3	15,0	- 60,5
Polímero diénico A-1 (no funcionalizado)	438020	393900	95,3	29,2	15,1	- 60,6
Polímero B-1 (no funcionalizado)	9450	7800	n. d.	66,0	25,0	- 32
Polímero B	9450	7800	n. d.	66,0	25,0	- 32
DienPolímero C (funcionalizado)	568000	418000	91,7	59,1	19,1	- 22,5
Polímero D-1 (no funcionalizado)	8280	7990	n. d.	20	0	- 83
Polímero D-2 (funcionalizado)	9260	8860	n. d.	21	0	- 83
Polímero D-3 (no funcionalizado)	8340	7840	n. d.	67	20	-19,1
Polímero D-4 (funcionalizado)	9230	8500	n. d.	63	22	-21

Se reunieron las disoluciones poliméricas de polímero diénico A, o bien A-1, y 2,149 cargas de polímero B, o bien B-1, en diferentes combinaciones. A continuación se rectificó con vapor de agua para eliminar disolvente y otras sustancias volátiles, y se secó en un horno a 70°C durante 30 min y después adicionalmente durante tres días a temperatura ambiente. Las combinaciones de caucho obtenidas de este modo contenían, referido a 100 partes de polímero diénico A, o bien A-1, 30 partes (phr) de polímero B, o bien B-1.

Para la producción de los polímeros puros A/B, o bien A-1/B-1, las disoluciones poliméricas se elaboraron directamente, es decir, sin reunión previa con otra disolución polimérica, a partir de las cargas para la producción de estos componentes.

En la Tabla 2a se indican las denominaciones de las siguientes combinaciones producidas. Según la invención, con E se caracterizan combinaciones según la invención, con V se caracterizan las correspondientes combinaciones comparativas. Adicionalmente, en la Tabla 2a se indican las viscosidades de Mooney de las respectivas combinaciones en MU (unidades Mooney) como coeficiente analítico.

Tabla 2a

	Contenido en polímero A (phr)	Contenido en polímero (phr)	Contenido en A-1	Contenido en polímero B (phr)	Contenido en polímero (phr)	Contenido en B-1	Viscosidad de Mooney (ML 1+4) (MU)
Combinación de caucho V	0	100		0	30		61
Combinación de caucho E-1	100	0		0	30		62
Combinación de caucho E-2	0	100		30	0		62
Combinación de caucho E-3	100	0		30	0		65

Del mismo modo se reunieron proporciones de las disoluciones poliméricas de polímero diénico C y proporciones de las disoluciones poliméricas de las cargas de polímero D-1, o bien D-2, o bien D-3, o bien D-4, de modo que la proporción ponderal, referida al polímero C contenido respecto al polímero D-1, o bien D-2, o bien D-3, o bien D-4 contenido se situaba en 100 respecto a 20. A continuación se rectificó con vapor de agua para eliminar disolvente y otras sustancias volátiles, y se secó en un horno a 70°C durante 30 min y después adicionalmente durante tres días a

temperatura ambiente. La combinación de caucho obtenida de este modo contenía, referido a 100 partes de polímero diénico C, respectivamente 20 partes (phr) de polímero D-1, o bien D-2, o bien D-3, o bien D-4.

En la Tabla 2b se indican las denominaciones de estas diferentes combinaciones producidas. Con E se caracterizan combinaciones según la invención también en este caso. Adicionalmente, en la Tabla 2b se indican las viscosidades de Mooney de las respectivas combinaciones en MU (unidades Mooney) como coeficiente analítico.

5

Tabla 2b

	Contenido en polímero C (phr)	Contenido en polímero D-1 (phr)	Contenido en polímero D-2 (phr)	Contenido en polímero D-3 (phr)	Contenido en polímero D-4 (phr)	Viscosidad de Mooney (ML 1+4) (MU)
Combinación de caucho E-4	100	20	0	0	0	64,9
Combinación de caucho E-5	100	0	20	0	0	66,1
Combinación de caucho E-6	100	0	0	20	0	76,6
Combinación de caucho E-7	100	0	0	0	20	75,7

Con las combinaciones de caucho de la Tabla 2a se elaboraron las mezclas de caucho de la Tabla 3 con la mezcla de caucho V a partir de los polímeros A-1 y B-1 no funcionalizados, así como las mezclas de caucho E-1 a E-3 según la invención con TESPd, como agente de copulación de silano como mezclas comparativas V1 a V5. Además, las mezclas de caucho según la invención E1 a E3 se han producido con las combinaciones de caucho especiales E-1 a E-3 en combinación con una sustancia según la Fórmula I) como agente de copulación de silano.

10

Tabla 3

Componentes	Unidad	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
BR ^a	phr	20	20	20	20	20	20	20	20
Combinación V	phr	104	-	-	-	104	-	-	-
Combinación E-1	phr	-	104	-	-	-	104	-	-
Combinación E-2	phr	-	-	104	-	-	-	104	-
Combinación E-3	phr	-	-	-	104	-	-	-	104
Hollín N339	phr	9	9	9	9	9	9	9	9
Ácido silícico ^e	phr	90	90	90	90	90	90	90	90
Agente de copulación de silano ^f	phr	6,5	6,5	6,5	6,5	--	--	--	--
Agente de copulación de silano ^g	phr	--	--	--	--	7,2	7,2	7,2	7,2
ZnO	phr	2	2	2	2	2	2	2	2
Agente antienviejecimiento/agente protector frente a ozono/ ácido esteárico	phr	5	5	5	5	5	5	5	5
Agente auxiliar de elaboración ^j	phr	3	3	3	3	3	3	3	3
DPG	phr	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	phr	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6	2,6
Azufre	phr	2,1	2,1	2,1	2,1	1,4	1,4	1,4	1,4

^a BR con proporción cis mayor que 80 % en peso;
^e Zeosil 1165MP, firma Rhodia (BET 149 m²/g, CTAB 154 m²/g);
^f TESPd Si261, firma Evonik;
^g TESPT Si69, firma Evonik;
^j Aktiplast TS, firma Rheinchemie;

Los resultados de ensayo reunidos en la Tabla 4 se determinaron en neumáticos de tamaño 195/65 R15 con el perfil de neumático de ContiWinterContact TS830. A tal efecto se produjo respectivamente la mezcla de caucho para la

15

superficie de rodadura del neumático análogamente a las composiciones representadas en la Tabla 3. Todos los resultados se indican como valoración relativa con una base de 100 % para el neumático V1. Valores por encima de 100 % son superiores al neumático comparativo V1 y representan una mejora.

5 El comportamiento de frenado en húmedo ABS se determinó mediante la vía de frenado a partir de 80 km/h con carretera húmeda.

El comportamiento de frenado en seco ABS se determinó mediante la vía de frenado a partir de 100 km/h con carretera seca.

La resistencia a la rodadura corresponde a la fuerza de resistencia a la rodadura que se mide en la correspondiente máquina a 90 km/h.

10 Los valores para la abrasión representan la pérdida de peso del neumático después de 10.000 kilómetros conducidos.

Para la valoración de las propiedades de invierno se determina la tracción en nieve, es decir, la fuerza de tracción en una conducción con aceleración sobre una carretera nevada.

Tabla 4

Propiedad de neumático	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3
Frenado en seco AB S	100	100	101	103	101	102	102	103
Frenado en húmedo ABS	100	100	102	101	100	100	101	102
Resistencia a la rodadura	100	104	104	108	102	106	106	110
Propiedades de invierno	100	100	101	101	102	104	104	106
Abrasión	100	106	106	106	104	116	116	116
Procesamiento	o	o	o	-	o	o	+	o

15 Por medio de la Tabla 4 se muestra que, mediante el empleo de la combinación de caucho especial en conjunción con una sustancia según la Fórmula I) como agente de copulación de silano se ofrece una clara mejora respecto a resistencia a la rodadura, propiedades de invierno y abrasión, sin reducir las propiedades de agarre en húmedo, véase E1 a E3. El comportamiento de frenado en seco permanece prácticamente inalterado, o asimismo se mejora ligeramente de este modo. Sin embargo, como se puede identificar además, estas ventajas resultan solo si un componente de la combinación de caucho E está funcionalizado.

20

Del mismo modo, las mezclas que contienen las combinaciones especiales de caucho tienen ventajas en el comportamiento de procesamiento (+ = muy bueno, o = bueno, - = con dificultades) frente a las demás mezclas.

Además, con las combinaciones de caucho de la Tabla 2b se elaboraron las mezclas de caucho de la Tabla 5. Como mezclas comparativas, con las mezclas V6, V7, V13 y V14 se introducen también mezclas con un SBR funcionalizado.

25 En V7 y V13 se añade un SBR líquido en la producción de la mezcla. Las mezclas V6 a V11 contienen TESPd como agente de copulación de silano, mientras que las mezclas V12, V13 y E4 a E7 presentan una sustancia según la Fórmula I) (TESPT) como agente de copulación de silano. La producción de la mezcla se efectuó bajo condiciones habituales bajo producción de una mezcla básica y a continuación de la mezcla acabada en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se produjeron cuerpos de ensayo mediante vulcanización óptima bajo presión a 160°C, y con estos cuerpos de ensayo se determinaron las propiedades del material típicas para la industria del caucho con los siguientes procedimientos de ensayo.

30

- Dureza Shore-A a temperatura ambiente y 70°C por medio de Durometer según la norma DIN ISO 7619-1
- Elasticidad de rebote (Reb) a temperatura ambiente y 70°C según la norma DIN 53 512
- Factor de pérdida tan δ a 0°C y 70°C a partir de medición dinámico-mecánica según la norma DIN 53 513 a una compresión previa de 10 % con una amplitud de extensión de $\pm 0,2$ % y una frecuencia de 10 Hz (barrido de temperatura)
- Abrasión a temperatura ambiente según la norma DIN 53 516, o bien recientemente la norma DIN/ISO 4649

35

Tabla 5

Componentes	Ud.	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	E4	E5	E6	E7
NR	phr	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10	10
SBR ^b	phr	90	90	-	-	-	-	90	90	-	-	-	-
Combinación E-4	phr	-	-	108	-	-	-	-	-	108	-	-	-
Combinación E-5	phr	-	-	-	108	-	-	-	-	-	108	-	-
Combinación E-6	phr	-	-	-	-	108	-	-	-	-	-	108	-
Combinación E-7	phr	-	-	-	-	-	108	-	-	-	-	-	108
SBR ^c líquido	phr	-	18	-	-	-	-	-	18	-	-	-	-
Aceite plastificante ^d	phr	35	17	17	17	17	17	35	17	17	17	17	17
Ácido silícico ^h	phr	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95	95
Agente de copulación de silano ^f	phr	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	6,8	-	-	-	-	-	-
Agente de copulación de silano ^g	phr	-	-	-	-	-	-	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6	7,6
ZnO	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Agente antienviejecimiento/agente protector frente a ozono/ácido esteárico	phr	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5	6,5
DPG	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
CBS	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Azufre	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Propiedades													
Dureza Shore RT	ShA	71,2	69,2	70,0	65,3	71,4	66,3	72,5	69,9	69,5	64,7	69,7	65,4
Dureza Shore 70°C	ShA	66,8	64,8	66,5	62,1	67,2	63,2	67,0	65,2	66,4	60,4	66,8	62,7
Reb. RT	%	17,6	15,2	19,0	24,4	15,4	16,2	18,2	16,2	18,6	23,8	15,4	15,2
Reb. 70°C	%	51,4	47,7	46,6	57,6	47,4	53,2	52,8	49,1	47,2	58,8	49,2	54,6
tan δ 0°C	-	0,627	0,686	0,529	0,539	0,643	0,691	0,589	0,638	0,500	0,551	0,649	0,683
tan δ 70°C	-	0,113	0,139	0,135	0,091	0,14	0,111	0,114	0,134	0,129	0,076	0,135	0,100

(continuación)

Componentes	Ud.	V6	V7	V8	V9	V10	V11	V12	V13	E4	E5	E6	E7
Abrasión	mm ³	136	147	125	131	143	147	131	140	101	110	126	121
<p>^b SBR, Sprintan® SLR-4602, firma Trinseo, proporción de vinilo: 63 % en peso, proporción de estireno: 21 % en peso, funcionalizado</p> <p>^c Flüssig SBR, Ricon® 100, firma Cray Valley</p> <p>^d Aceite TDAE</p> <p>^h Ultrasil® VN3, firma Evonik (BET 180 m²/g)</p> <p>^f TESPD Si261, firma Evonik;</p> <p>^g TESPT Si69, firma Evonik</p>													

- 5 Los resultados que se enumeran en la Tabla 5 muestran que el comportamiento de abrasión se mejora claramente en el caso de sustitución de un TESPd como agente de copulación de silano por una sustancia según la Fórmula I) en conjunción con la combinación de caucho especial. Al mismo tiempo, las propiedades de agarre en húmedo (indicador: elasticidad de rebote a temperatura ambiente) permanecen en el mismo nivel o se mejoran ligeramente. También la resistencia a la rodadura (indicadores elasticidad de rebote a 70°C, o bien el factor de pérdida $\tan \delta$ bei 70 °C) permanece en el mismo nivel en este caso. Se puede obtener una mejora del conflicto de objetivos entre abrasión, resistencia a la rodadura y agarre en húmedo. Los datos de la Tabla 5 reflejan las ventajas mostradas también en la Tabla 4.

REIVINDICACIONES

1.- Mezcla de caucho reticulable con azufre que contiene

- una combinación de caucho a partir de
 - al menos un polímero diénico A de peso molecular elevado, polimerizado en disolución, a partir de al menos un dieno conjugado y, en caso dado, uno o varios compuestos aromáticos vinílicos con un contenido en compuesto aromático vinílico de 0 a 50 % en peso, una proporción de vinilo de 8 a 80 % en peso, referido a la proporción de dieno, una temperatura de transición vítrea T_g según DSC de $-100\text{ }^{\circ}\text{C} < T_g < +20\text{ }^{\circ}\text{C}$, un peso molecular M_w según GPC de más de 350000 g/mol y con una polidispersividad PD de $1,1 < PD < 3$ y
 - al menos un polímero B de peso molecular reducido, polimerizado en disolución, a partir de al menos un dieno conjugado o al menos un dieno conjugado y uno o varios compuestos aromáticos vinílicos o al menos uno o varios compuestos aromáticos vinílicos con un contenido en compuesto aromático vinílico de 0 a 50 % en peso, una proporción de vinilo de 8 a 80 % en peso, referido a la proporción de dieno, presente en caso dado, una temperatura de transición vítrea T_g según DSC de $-100\text{ }^{\circ}\text{C} < T_g < +80\text{ }^{\circ}\text{C}$, un peso molecular M_w según GPC de $1300\text{ g/mol} < M_w < 10000\text{ g/mol}$ y con una polidispersividad PD de $1 < PD < 1,5$,
- estando funcionalizado al menos uno de los polímeros A y B en el extremo de cadena y/o a lo largo de la cadena polimérica y/o en un centro de copulación (en un centro de funcionalización se pueden situar varios polímeros) con al menos un grupo seleccionado a partir de grupos epoxi, grupos hidroxilo, grupos carboxi, grupos silano-sulfuro, grupos amino, grupos siloxano, grupos organosilicio, grupos ftalocianina y grupos alcóxisililo que contienen grupos amino,
- y obteniéndose la combinación de caucho mediante reunión de las disoluciones poliméricas de polímeros A y B y subsiguiente rectificación y secado,
- 30 a 300 phr de al menos un ácido silícico y
 - 1 a 20 phf de al menos una sustancia según la Fórmula I) como agente de copulación de silano



pudiendo R^1 , R^2 , R^3 ser iguales o diferentes en la estructura, y pudiéndose seleccionar estos a partir de grupos alcoxi, cicloalcoxi, alquilo, cicloalquilo o arilo lineales o ramificados con 1 a 20 átomos de carbono.

2.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que al menos un polímero B de peso molecular reducido, polimerizado en disolución, está funcionalizado.

3.- Mezcla de caucho según la reivindicación 2, caracterizada por que también el polímero diénico A de peso molecular elevado, polimerizado en disolución, está funcionalizado.

4.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que al menos uno de los polímeros A o B está funcionalizado en el extremo de la cadena con un grupo alcóxisililo que contiene grupos amino y al menos otro grupo amino y/o al menos otro grupo alcóxisililo y/o al menos otro grupo alcóxisililo que contiene grupos amino, estando unidos los grupos amino al extremo de cadena de la cadena polimérica con o sin espaciador.

5.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que al menos uno de los polímeros A o B en el extremo de la cadena y/o a lo largo de la cadena polimérica y/o en un centro de copulación está funcionalizado con un grupo silano-sulfuro.

6.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que al menos uno de los polímeros A o B en el extremo de la cadena y/o a lo largo de la cadena polimérica y/o en un centro de copulación está funcionalizado con un grupo siloxano.

7.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que al menos uno de los polímeros A o B presenta centros de copulación.

8.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la combinación de caucho presenta 5 a 100 phr (referido a al menos un polímero diénico A de peso molecular elevado, polimerizado en disolución) de al menos un polímero B de peso molecular reducido, polimerizado en disolución.

- 9.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la combinación de caucho presenta una viscosidad de Mooney (ML1+4, 100 °C según la norma ASTM-D 1646) de 40 bis 100 unidades Mooney.
- 5 10.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que la proporción de polímero diénico A de la combinación de caucho en la mezcla de caucho asciende al menos a 50 phr, referido a la cantidad total de cauchos sólidos presentes en la mezcla de caucho.
- 11.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene bis-(3-trietoxisililpropil)-tetrasulfuro (TESPT) como sustancia con la fórmula I).
- 10 12.- Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 0,1 a 20 phr de hollín.
- 13.- Neumático para vehículo, en especial rueda neumática para vehículo, en la que al menos un componente presenta la mezcla de caucho reticulada con azufre según una de las reivindicaciones 1 a 12.
- 15 14.- Neumático para vehículo según la reivindicación 13, caracterizado por que al menos su parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la carretera presenta la mezcla de caucho reticulada con azufre según una de las reivindicaciones 1 a 12.