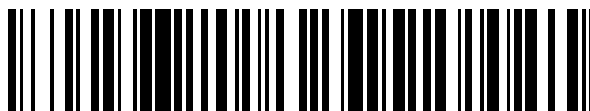


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 300**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08K 3/22 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
B60C 1/00 (2006.01)
C08K 5/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.07.2013 E 13174451 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2700670**

54 Título: **Mezcla de caucho**

30 Prioridad:

20.08.2012 DE 102012107607

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

14.03.2016

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**RECKER, CARLA, DR.;
JUNGK, JULIANE y
GROSSE, JULIA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 563 300 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

La invención se refiere a una mezcla de caucho, en particular para protectores de neumáticos.

5 En el caso de la vulcanización de mezclas de caucho reticulables con azufre es habitual emplear como activador óxido de zinc (ZnO). Mediante la formación del complejo con el azufre, éste se activa para la vulcanización y, por consiguiente, se alcanza una reticulación suficiente.

10 Sin embargo, los compuestos de zinc en las mezclas de caucho están siendo objeto de debate, dado que en el caso del zinc se trata de un metal pesado el cual posee un potencial para el deterioro del medio ambiente acuático. Se parte del hecho de que, en particular mediante el desgaste de los neumáticos, acceden al medio ambiente, en particular desde el protector, grandes cantidades de zinc. Además, elevadas cantidades de zinc en la mezcla de caucho provocan un problema en la producción de neumáticos, dado que durante la vulcanización se forma sulfuro de zinc que se deposita en las válvulas de aireación de los moldes de neumáticos y puede conducir a válvulas de aireación bloqueadas. Esto conduce entonces a los denominados puntos de contracción en el neumático por burbujas de aire incluidas.

15 En virtud de los problemas antes mencionados, se pretende continuar reduciendo la proporción de compuestos de zinc en mezclas de caucho para neumáticos.

20 A partir del documento DE 102009059207 A1 se conoce para ello, por ejemplo, una mezcla de caucho reticulable con azufre y exenta de óxido de zinc, en particular para protectores de neumáticos, que contiene 0 phr de ZnO y 1 phr del acelerador de ditiocarbamato ZBEC (dibencilditiocarbamato de zinc). Presenta una dureza relativamente baja. Se desconocen de ello las consecuencias sobre la resistencia a la abrasión. A partir de los indicadores elasticidad de rebote a 70°C, así como tan δ a 55 y 100°C se puede deducir que la mezcla presenta un nivel de agarre mejorado en el caso de una resistencia a la rodadura elevada.

25 En el documento DE 102009003720 A1 se describe una mezcla de caucho con un bajo contenido en zinc que contiene 0,005 a 2 phr de al menos un óxido y/o sulfuro de metal de transición funcionalizado con un tamaño de partícula menor que 100 nm y 0,5 a 6 phr de óxido de magnesio. En los ejemplos se alcanzan buenas propiedades de la abrasión con 1 phr de óxido de zinc a nanoescala funcionalizado y 2 phr de óxido de magnesio.

El documento WO 00/37267 A1 da a conocer una mezcla de caucho que contiene 1 phr de ZnO y 2,4 a 3 phr de un acelerador de sulfonamida y/o acelerador de tiazol, así como 1 phr de azufre y presenta buenas propiedades de la abrasión.

30 El documento EP 1773938 B1 da a conocer una mezcla de caucho que contiene hasta 0,5 phr de zinc, en la que, mediante la combinación de un silano monofuncional con un contenido reducido en negro de carbono, se compensa el acortamiento del tiempo de calentamiento que va acompañado con la reducción de la cantidad de óxido de zinc.

35 En el documento DE 102005050764 A1 se describe una mezcla de caucho que, para un contenido en zinc reducido sin mermas en las propiedades de vulcanizado, contiene óxido de zinc muy activo en combinación con un coadyuvante del proceso que se compone de jabones de sodio y/o potasio, así como ésteres de glicerol de ácidos carboxílicos C₁₀ a C₂₈. No se examinó la influencia sobre la abrasión.

40 El documento EP 1505115 A1 da a conocer una mezcla de caucho con 0,05 a 5 phr de partículas de óxido de zinc con un diámetro menor que 20 nm y un sistema de reticulación, en el que la relación molar (relación en moles) de acelerador/azufre oscila entre 1 y 1,9. De este documento no se puede deducir qué influencia tiene una mezcla de caucho de este tipo sobre las propiedades físicas, en particular sobre el comportamiento frente a la abrasión.

La invención tiene ahora la misión de reducir el contenido en zinc en mezclas de caucho reticulables con azufre, sin que tengan que tolerarse mermas en las propiedades del vulcanizado relevantes para neumáticos, en particular la abrasión. Además de ello, no deben aumentar las propiedades económicas de los neumáticos, en particular los costes de producción.

45 El problema se resuelve conforme a la invención mediante una mezcla de caucho que contiene:

- al menos un caucho de dieno y
 - 0 a 1,2 phr de óxido de zinc y
 - un sistema de vulcanización que contiene al menos un acelerador y
- 5 azufre elemental y/o al menos una sustancia donante de azufre, siendo la relación molar de acelerador a azufre de 0,9 a 5, consistiendo la cantidad en moles totales de azufre en azufre elemental y en el azufre entregado por las sustancias donantes de azufre.

El dato phr (partes por cien partes de caucho en peso) utilizado en este documento es en este caso el dato cuantitativo habitual en la industria del caucho para recetas de mezcla. La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere en este caso siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

Sorprendentemente la mezcla de caucho de acuerdo con la invención presenta muy buenas propiedades de vulcanizado, en particular muy buenas propiedades abrasivas.

Mediante la combinación del contenido reducido en zinc con el sistema de vulcanización resultan adicionalmente en la mezcla de caucho ventajas ecológicas y la producción de neumáticos se ve claramente menos obstaculizada por depósitos de sulfuro en las válvulas de aireación de los moldes de neumáticos.

Además de ello, los tiempos de calentamiento reducidos posibilitan ahorros de costes, así como un procesamiento económicamente conveniente de la mezcla de caucho de acuerdo con la invención.

La mezcla de caucho de acuerdo con la invención contiene 0 a 1,2 phr de ZnO. En este caso, entran en consideración todos los tipos de óxido de zinc conocidos por el experto en la materia. Así, el ZnO empleado puede presentarse, p. ej., como polvo o granulado. Además de ello, puede tratarse también de óxido de zinc a nanoescala.

La mezcla de caucho de acuerdo con la invención contiene al menos un caucho de dieno. Los cauchos de dieno pueden emplearse en mezcla. A los cauchos de dieno pertenecen todos los cauchos con una cadena de carbonos insaturada que se derivan, al menos en parte, de dienos conjugados.

25 Cauchos de dieno empleables son, por ejemplo, poliisopreno natural (NR), poliisopreno sintético (IR), polibutadieno (BR), copolímero de estireno-butadieno (SBR), terpolímero de estireno-isopreno-butadieno, caucho de butilo, caucho de halobutilo, caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM) o cauchos de dieno modificados. En el caso de la modificación se puede tratar de una con grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxilo y/o grupos ftalocianina. Sin embargo, también entran en consideración otras modificaciones, conocidas por la persona experta, también denominadas funcionalizaciones.

30 Componente de funcionalizaciones de este tipo puede ser también átomos de metales.

Se prefiere el caucho de dieno elegido del grupo consistente en poliisopreno natural y/o sintético y/o polibutadieno y/o caucho de estireno-butadieno.

Las cantidades de poliisopreno natural y/o sintético en la mezcla de caucho de acuerdo con la invención ascienden a 5 hasta 100 phr.

35 En el caso del copolímero de estireno-butadieno se puede tratar de copolímero de estireno-butadieno polimerizado en disolución (S-SBR) con un contenido en estireno, referido al polímero, de 5 a 45% en peso, y un contenido en vinilo (contenido en 1,2-butadieno unido, referido al polímero total) de 5 a 70% en peso, que puede prepararse, por ejemplo, utilizando litio-alqueno en un disolvente orgánico. Los S-SBR también pueden estar acoplados y/o modificados en los grupos extremos y/o modificados a lo largo de la cadena de carbonos (en inglés backbone modified). En el caso de la modificación, se puede tratar de los grupos y funcionalizaciones arriba descritos. Sin embargo, también pueden emplearse copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (E-SBR), así como mezclas a base de E-SBR y S-SBR. El contenido en estireno del E-SBR asciende a aprox. 15 a 50% en peso, y pueden utilizarse los tipos conocidos del estado de la técnica que se obtuvieron mediante copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en emulsión acuosa.

45 Las cantidades en caucho de estireno-butadieno en la mezcla de caucho de acuerdo con la invención ascienden a 0 hasta 100, preferiblemente a 10 hasta 100, de manera particularmente preferida a 10 hasta 80 phr.

En el caso del polibutadieno (= caucho de butadieno, BR) se puede tratar de todos los tipos conocidos por el experto en la materia. Están incluidos, entre otros, los denominados tipos de alto-cis y bajo-cis, designándose polibutadieno con una proporción cis mayor que o igual a 90% en peso como tipo de alto-cis y designándose polibutadieno con

- una proporción cis menor que 90% en peso como tipo de bajo-cis. Un polibutadieno de bajo-cis es, p. ej., Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con una proporción cis de 20 a 50% en peso. Un polibutadieno de alto-cis es, p. ej., Nd-BR (caucho de butadieno catalizado con neodimio). Con Nd-BR se alcanzan propiedades de abrasión particularmente buenas de la mezcla de caucho. El polibutadieno empleado puede estar modificado en los grupos extremos. En el caso de la modificación se puede tratar de los grupos y funcionalizaciones arriba descritos.
- Las cantidades de caucho de butadieno ascienden a 0 hasta 100, preferiblemente a 0 hasta 60, de manera particularmente preferida a 10 hasta 60 phr.
- En lo que sigue se describen formas de realización preferidas de la invención con variaciones en la composición del polímero. En el caso de todas las formas de realización, la cantidad total de todos los cauchos ha de ascender siempre a 100 phr.
- Conforme a un perfeccionamiento preferido de la invención, la mezcla de caucho contiene 5 a 15 phr de un poliisopreno natural y/o sintético y 10 a 25 phr de un caucho de polibutadieno y 65 a 80 phr de un caucho de estireno-butadieno y 0 phr de ZnO. Una mezcla de caucho de este tipo está exenta de ZnO y muestra propiedades abrasivas particularmente ventajosas en protectores de vehículos de turismo.
- En otra forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 80 a 100 phr de un poliisopreno natural y/o sintético y hasta 20 phr de un caucho de polibutadieno y hasta 10 phr de un caucho de estireno-butadieno y 0,8 a 1,2 phr de ZnO, preferiblemente 0,9 a 1,1 phr de ZnO, de manera particularmente preferida 0,95 a 1,05 phr de ZnO. Una mezcla de caucho de este tipo muestra propiedades de desgarramiento progresivo particularmente ventajosas en protectores de camiones, lo cual mejora el "Chip&Chunk-Performance" (comportamiento frente al astillado y la fragmentación) del neumático conocido por el experto en la materia. Además, una mezcla de este tipo posibilita una reducción de la resistencia a la rodadura y de la abrasión de un neumático de camión.
- En una tercera forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 100 phr de un poliisopreno natural y/o sintético y 0,8 a 1,2 phr de ZnO, preferiblemente 0,9 a 1,1 phr de ZnO, de manera particularmente preferida 0,95 a 1,05 phr de ZnO. En el protector de un neumático de camión es ventajosa una mezcla de este tipo para el comportamiento frente al astillado y la fragmentación y de resistencia a la rodadura. Menos de 0,9 phr o más de 1,2 phr de ZnO conducen, en combinación con 100 phr de un poliisopreno natural y/o sintético, a un empeoramiento de la resistencia a la abrasión.
- En una cuarta forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 20 a 80 phr de un poliisopreno natural y/o sintético y 10 a 60 phr de un caucho de estireno-butadieno y/o 10 a 60 phr de un caucho de polibutadieno y 0,4 a 1,2 phr de ZnO, preferiblemente 0,9 a 1,1 phr de ZnO, de manera particularmente preferida 0,95 a 1,05 phr de ZnO. Una mezcla de caucho de este tipo presenta muy buenas propiedades abrasivas, buenos indicadores de la resistencia a la rodadura y tiempos de calentamiento económicamente favorables.
- En una quinta forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 20 a 80 phr de un poliisopreno natural y/o sintético y 20 a 60 phr de un caucho de estireno-butadieno o 20 a 60 phr de un caucho de polibutadieno y 0,4 a 1,2 phr de ZnO, preferiblemente 0,4 a 0,8 phr de ZnO, de manera particularmente preferida 0,45 a 0,55 phr de ZnO. Una mezcla de caucho de este tipo presenta excelentes propiedades abrasivas y, al mismo tiempo, tiempos de calentamiento económicamente muy favorables.
- La mezcla de caucho de acuerdo con la invención contiene, además, un sistema de vulcanización que contiene al menos un acelerador y azufre elemental y/o al menos una sustancia donante de azufre, ascendiendo la relación molar de acelerador a azufre (relación acelerador/azufre) a 0,9 hasta 5, preferiblemente a 1,0 hasta 2. Un sistema de vulcanización de este tipo se designa también como sistema de vulcanización eficiente. En este caso, la cantidad molar de acelerador es comparativamente elevada con respecto a la cantidad de azufre y se forman durante la reticulación predominantemente puentes de azufre monosulfurosos entre las cadenas de polímeros.
- El acelerador se elige del grupo consistente en aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de guanidina y/o aceleradores de xantogenato. Se prefiere el uso de al menos un acelerador de sulfenamida, el cual se elige del grupo consistente en N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazil-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenmorfolida (MBS) y/o N-terc.-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

En la mezcla de caucho pueden emplearse también otros sistemas formadores de redes tal como se pueden adquirir, por ejemplo, bajo los nombres comerciales Vulkuren[®], Duralink[®] o Perkalink[®], o sistemas formadores de redes tal como se describen en el documento WO 2010/049261 A2.

5 Es esencial para la invención que en el cálculo de la relación molar de acelerador a azufre en la cantidad molar total de azufre se incluya tanto el azufre añadido como azufre elemental como el azufre de sustancias donantes de azufre. El azufre elemental, denominado también azufre libre, se añade a la mezcla de caucho habitualmente en forma de polvo o granulado.

10 Sustancias donantes de azufre que contienen agentes reticulantes y que entregan azufre a la red son conocidas por la persona experta o se describen, p. ej., en Hofmann & Gupta: Handbuch der Kautschuktechnologie, editorial Gupta (2001), Capítulo 7. Sustancias donantes de azufre se designan también donadores de azufre o donantes de azufre.

15 La sustancia donante de azufre se elige en este caso preferiblemente del grupo que contiene, p. ej., disulfuros de tiuram tales como, p. ej., disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y/o disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y/o monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM) y/o disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y/o tetrasulfuros de tiuram tales como, p. ej., tetrasulfuro de dipentametilentiuram (DPTT) y/o ditiofosfatos tales como, p. ej., DipDis (disulfuro de bis-(diisopropil)tiofosforilo) y/o polisulfuro de bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforilo) (p. ej., Rhenocure SDT50[®], Rheinchemie GmbH) y/o dicloriditiofosfato de zinc (p. ej., Rhenocure ZDT/S[®], Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiofosfato de zinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarmolditio)hexano y/o polisulfuros de diarilo y/o polisulfuros de dialquilo y/o tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT).

20 La sustancia donante de azufre puede ser, según ello, también un acelerador donante de azufre. En este caso, 1 mol del acelerador añadido en la relación molar de acelerador a azufre cuenta como 1 mol de acelerador y x moles de azufre, representando x la cantidad en moles de átomos de azufre que entregan 1 mol del acelerador donante de azufre durante la vulcanización.

25 Es conocido por el experto en la materia que, p. ej., TBzTD entrega dos átomos de azufre que participan en la vulcanización. Con TBzTD como acelerador donante de azufre es posible, en una mezcla de caucho pobre en azufre (cantidades muy pequeñas, < 0,3 phr, de azufre elemental/libre añadido) o en una mezcla de caucho sin azufre libre añadido, ajustar una red predominantemente monosulfurosa, es decir, una red eficiente en la vulcanización.

30 Cuando la mezcla de caucho contiene uno o varios silanos sulfurosos, entonces sólo éstos se incluyen en el cálculo de la relación molar de acelerador a azufre en la cantidad molar total de azufre, que pueden entregar átomos de azufre. Así, el silano disulfuroso TESPd (disulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) en el marco de la invención no cuenta como sustancia donante de azufre que se incluye en el cálculo de la relación molar de acelerador a azufre. El silano tetrasulfuroso TESPT (tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo)) entrega, tal como es conocido por el experto en la materia, dos átomos de azufre y, por lo tanto, se incluye en el cálculo de la relación molar.

35 Con el fin de obtener la relación molar pretendida de acelerador a azufre del sistema de vulcanización eficiente de 0,9 a 5 en la mezcla de caucho de acuerdo con la invención, la cantidad añadida de acelerador oscila entre 2 y 10 phr y la cantidad de azufre elemental oscila entre 0,3 y 1 phr, preferiblemente entre 0,4 y 0,8 phr, de manera particularmente preferida entre 0,5 y 0,75 phr.

40 Cuando en la mezcla de caucho está contenido más de un acelerador, todos los aceleradores añadidos se incluyen como aceleradores en la relación molar de acelerador a azufre, y la suma de todas las cantidades de los aceleradores añadidos oscila entre 2 y 10 phr.

45 Se prefiere que el sistema de vulcanización contenga un acelerador de guanidina y otro acelerador de azufre elemental. En este caso, las cantidades añadidas del acelerador de guanidina y el acelerador adicional oscilan entre 2 y 10 phr, preferiblemente entre 3 y 9 phr, de manera particularmente preferida entre 4 y 9 phr. Es particularmente preferido en este caso que el sistema de vulcanización contenga 0 a 3 phr, pero al menos 0,1 phr de DPG (difenilguanidina) y 4 a 7 phr del acelerador adicional. En una forma de realización preferida, en el caso del acelerador adicional se trata de CBS (N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida).

En una forma de realización preferida, el sistema de vulcanización contiene 1,5 a 2,5 phr de DPG y 5 a 7 phr de CBS y 0,4 a 0,8 phr de azufre elemental. En una forma de realización particularmente preferida, el sistema de vulcanización contiene 1,5 a 2,5 phr de DPG y 5 a 7 phr de CBS y 0,5 a 0,75 phr de azufre elemental.

La mezcla de caucho puede contener como cargas negro de carbono y ácido silícico en cantidades habituales. Además, puede contener todavía otras cargas tales como, por ejemplo, aluminosilicatos, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

- 5 Los negros de carbono empleados presentan preferiblemente las siguientes características: índice de DBP (conforme a la norma ASTM D 2414) de 90 a 200 ml/100 g, índice de CTAB (conforme a la norma ASTM D 3765) de 80 a 170 m²/g e índice de adsorción de yodo (conforme a la norma ASTM D 1510) de 10 a 250 g/kg.

- 10 En el caso de los ácidos silícicos se puede tratar de los ácidos silícicos conocidos por el experto en la materia que son adecuados como carga para mezclas de caucho para neumáticos. No obstante, se prefiere particularmente utilizar un ácido silícico precipitado y finamente dividido que presente una superficie de nitrógeno (superficie según BET) (conforme a las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 a 350 m²/g, preferiblemente de 35 a 260 m²/g, de manera particularmente preferida de 100 a 260 m²/g y de manera muy particularmente preferida de 150 a 220 m²/g, y una superficie según CTAB (conforme a la norma ASTM D 3765) de 30 a 350 m²/g, preferiblemente de 30 a 250 m²/g, de manera particularmente preferida de 100 a 250 m²/g y de manera muy particularmente preferida de 140 a 210 m²/g.

- 15 Ácidos silícicos de este tipo conducen, p. ej., en mezclas de caucho para protectores de neumáticos, a propiedades físicas particularmente buenas de los vulcanizados. Además, pueden resultar ventajas en el procesamiento de la mezcla mediante una reducción del tiempo de mezclado con propiedades del producto estables que conducen a una productividad mejorada. Como ácidos silícicos pueden pasar a emplearse, por consiguiente, p. ej., tanto los del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la razón social Evonik como ácidos silícicos muy dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (p. ej., Zeosil® 1165 MP de la razón social Rhodia).

- 25 Para mejorar la procesabilidad y para la unión del ácido silícico y de otras cargas polares eventualmente presentes al caucho de dieno pueden emplearse agentes de acoplamiento de silano en mezclas de caucho. Como agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse en este caso todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la materia para su uso en mezclas de caucho. Estos pueden ser, p. ej., polisulfuros de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) con 2 a 8 átomos de azufre tales como, p. ej., tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD) o también mezclas de silano a base de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos en los distintos sulfuros. TESPT puede añadirse en este caso, por ejemplo, también como mezcla con negro de carbono industrial (nombre comercial X50S de la razón social Evonik). Preferiblemente, se emplea una mezcla de silanos que contiene hasta 40 a 100% en peso de disulfuros, de manera particularmente preferida 55 a 85% en peso de disulfuros y de manera muy particularmente preferida 60 a 80% en peso de disulfuros. Una mezcla de este tipo se puede obtener, p. ej., bajo el nombre comercial Si 261® de la razón social Evonik, la cual está descrita, p. ej., en el documento DE 102006004062 A1.

- 30 Dado que esta mezcla contiene predominantemente silanos disulfurosos (silanos S2), sólo se incluye la porción de los silanos donantes de azufre contenidos en ella (silanos S3 y S4) en el cálculo arriba descrito de la relación molar de acelerador a azufre. Partiendo del hecho de que un silano S3 entrega un átomo de azufre y un silano S4 entrega 2 átomos de azufre, estos átomos de azufre se incluyen en el cálculo de la relación molar de acelerador a azufre.

- 40 También mercaptosilanos bloqueados tal como se conocen, p. ej., del documento WO 99/09036, pueden emplearse como agente de acoplamiento de silano. También pueden emplearse silanos tal como se describen en el documento WO 2008/083241 A1, el documento WO 2008/083242 A1, el documento WO 2008/083243 A1 y el documento WO 2008/083244 A1. Se pueden utilizar, p. ej., silanos que se comercializan bajo el nombre NXT en diferentes variantes por la razón social Momentive, USA, o aquellos que se comercializan bajo el nombre VP Si 363® por la razón social Evonik Industries.

- 45 Los agentes de acoplamiento de silano se emplean en cantidades de 0,2 a 30 phf, preferiblemente de 1 a 15 phf, de manera particularmente preferida de 1 a 10 phf, dado que entonces puede tener lugar una unión óptima de la carga al o a los cauchos. El dato phf se refiere a 100 partes en peso de carga (partes por cien partes en peso de carga en peso).

Además de ello, la mezcla de caucho de acuerdo con la invención puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales. A estos aditivos pertenecen

- 50 a) agentes protectores frente al envejecimiento tales como, p. ej., N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ), b) activadores tales como, p. ej., ácidos grasos (p. ej., ácido esteárico), c) ceras, d) resinas y e) coadyuvantes de la masticación tales como, p. ej., disulfuro de 2,2'-dibenzamiddifenilo (DBD).

- La mezcla de caucho puede contener, además, plastificantes. A ellos pertenecen todos los plastificantes conocidos por el experto en la material tales como plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos tales como, p. ej., MES (siglas inglesas de solvato de extracción suave) o TDAE (siglas inglesas de extracto aromático destilado tratado), o aceites de caucho-a-líquido (RTL) o aceites de biomasa-a-líquido (BTL) o resinas plastificantes o facticios o polímeros líquidos (tales como BR líquido), cuyo peso molecular medio (determinación mediante GPC = cromatografía de permeación en gel basada en BS ISO 11344:2004) se encuentra entre 500 y 25000 g/mol.
- Si en la mezcla de caucho se emplean polímeros líquidos como plastificantes, entonces éstos no se incluyen como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.
- Preferiblemente, en el caso del plastificante se trata de TDAE. También es imaginable en el marco de esta invención emplear una mezcla de los plastificantes mencionados. La cantidad de estos plastificantes asciende a 0 hasta 70 phr, preferiblemente a 0 hasta 60 phr, pero al menos a 0,1 phr. De manera particularmente preferida, se emplean 0,1 a 50 phr de plastificante. Se muestran muy buenos resultados en relación con las propiedades abrasivas así como las demás propiedades de mezcla cuando la mezcla de caucho contiene 30 a 40 phr de plastificante.
- La invención tiene por misión, además, proporcionar un neumático de vehículo que en al menos un componente contenga la mezcla de caucho de acuerdo con la invención. Preferiblemente en el caso del componente se trata de un protector. La mezcla de caucho puede pasar a emplearse también, sin embargo, en otros componentes de un neumático de vehículo tal como la pared lateral y/o en los componentes internos, los denominados componentes del cuerpo.
- La preparación de la mezcla de caucho de acuerdo con la invención tiene lugar de manera habitual, en donde primero se prepara, por norma general, una mezcla base que contiene todos los componentes, con excepción del sistema de vulcanización (azufre elemental, eventualmente sustancias donantes de azufre, aceleradores, así como, eventualmente, retardadores de la vulcanización) en una o varias etapas de mezcla y, a continuación, mediante la adición del sistema de vulcanización se genera la mezcla final.
- A continuación, la mezcla se continúa elaborando, p. ej., mediante un proceso de extrusión, y se introduce en el molde correspondiente. Preferiblemente, la mezcla se introduce en el molde de un protector. Una pieza en bruto de la mezcla del protector, así generada, se dispone durante la producción de la pieza en bruto del neumático, en particular de la pieza en bruto del neumático de vehículo, tal como es conocido. El protector puede ser enrollado, sin embargo, también sobre una pieza en bruto del neumático que ya contiene todas las partes del neumático a excepción del protector, en forma de una tira estrecha de mezcla de caucho.
- La mezcla de caucho es adecuada, además, para la producción de artículos de caucho técnicos tales como, p. ej., cintas transportadoras, correas, cinturones, mangueras, mantillas de prensa, resortes neumáticos o elementos amortiguadores.
- La invención se ha de explicar ahora con mayor detalle con ayuda de ejemplos comparativos y de realización que están recopilados en las Tablas 1 a 3.
- Las mezclas comparativas se identifican con una V, las mezclas de acuerdo con la invención se identifican con una E.
- En el cálculo de la relación molar se incluyen, tal como se describe arriba, los dos aceleradores así como azufre elemental y el azufre a base de los silanos donantes de azufre que están presentes en la mezcla de silanos utilizada Si 261® en las proporciones descritas en el documento DE 102006004062 A1. En este caso se supuso que el trisulfuro, que está presente en hasta un 14,7% en peso en la mezcla, entrega un átomo de azufre por molécula de trisulfuro, y el tetrasulfuro que está presente en un 1,8% en peso entrega dos átomos de azufre por molécula de tetrasulfuro. El monosulfuro y el disulfuro no entregan, en el caso de esta suposición, átomos de azufre. El peso molecular medio de la mezcla de silanos se calculó a partir de las proporciones indicadas en el documento DE 102006004062 A1.
- La preparación de la mezcla tuvo lugar bajo condiciones habituales en dos etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se prepararon probetas mediante vulcanización óptima bajo presión a 160°C, y con estas probetas se determinaron las propiedades del material típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados en lo que sigue.
- tiempos de conversión de una conversión del 10% (tiempo de vulcanización t_{10}) y conversión del 90% (tiempo de vulcanización t_{90}) mediante un vulcámetro sin rotor (MDR = acrónimo de Moving Disc Rheometer = reómetro de disco móvil) conforme a la norma DIN 53 529
 - dureza Shore A a temperatura ambiente (RT) y 70°C conforme a la norma DIN ISO 7619-1
 - elasticidades de rebote a temperatura ambiente (RT) y 70°C conforme a la norma DIN 53 512

- resistencia a la tracción, alargamiento de rotura y valor de tensión en el caso de una extensión estática de 300 % (módulo 300 %) a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 504
- abrasión a temperatura ambiente conforme a la norma DIN/ISO 4649

Tabla 1

Componentes	Unidad	V (1)	V (2)	V (3)	E (1)
NR ^{a)}	phr	10	10	10	10
BR ^{b)}	phr	18	18	18	18
SSBR ^{c)}	phr	72	72	72	72
Plastificante ^{d)}	phr	35	35	35	35
Ácido silícico ^{e)}	phr	95	95	95	95
Agente protector frente al envejecimiento	phr	2	2	2	2
Cera	phr	2	2	2	2
ZnO ^{f)}	phr	2,5	0	2,5	0
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5
Silano ^{g)}	phf	7,2	7,2	7,2	7,2
DPG	phr	2	2	2	2
Acelerador de sulfenamida ^{h)}	phr	2	2	5,77	5,77
Azufre elemental	phr	2	2	0,64	0,64
Relación molar Acet./S		0,26	0,26	1,4	1,4
Propiedades					
t ₁₀	min	3,5	1,5	6,55	2,82
t ₉₀	min	16,7	11,0	17,0	12,3
Dureza Shore A a RT	Shore A	71	75	69	69
Dureza Shore A a 70 °C	Shore A	67	72	66	64
Elasticidad de rebote a RT	%	25	25	26	26
Elasticidad de rebote 70 °C	%	48	48	48	44
Resistencia a la tracción	MPa	15	15	14	14
Alargamiento de rotura a RT	%	415	350	407	468
Abrasión	mm ³	150	156	130	79

^{a)} NR: TSR

^{b)} BR: BUNA® CB 25, razón social Lanxess

^{c)} SSBR: Sprintan®SLR-4601, Styron Deutschland GmbH

^{d)} Plastificante: TDAE

^{e)} Ácido silícico: Ultrasil® VN3 GR/HD, Evonik Industries AG

^{f)} Óxido de zinc (ZnO): ZnO Rotsiegel Gran, Grillo ZnO GmbH

^{g)} Silano: Si261®, Evonik Industries AG

^{h)} Acelerador de sulfenamida: CBS

Tabla 2

Componentes	Unidad	V (4)	E (2)	V (5)	V (6)	E (3)	V (7)
NR ^{a)}	phr	100	100	100	-	-	-
Poliisopren, sintét. ^{b)}	phr	-	-	-	100	100	100
Plastificante ^{c)}	phr	35	35	35	35	35	35
Ácido silícico ^{d)}	phr	95	95	95	95	95	95
Agente protector frente al envejecimiento	phr	2	2	2	2	2	2
Cera	phr	2	2	2	2	2	2
ZnO ^{e)}	phr	2,5	1	0,5	2,5	1	0,5
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Silano ^{f)}	phf	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
DPG	phr	2	2	2	2	2	2
Acel. de sulfenamida ^{g)}	phr	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Azufre elemental	phr	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
Relación molar acel./S		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Propiedades							
t ₉₀	Min	8,1	5,6	4,5	8,7	6,5	6,0
Dureza Shore a RT	Shore A	75	73	69	72	70	69
Dureza Shore a 70 °C	Shore A	70	68	62	68	64	62
Elasticidad de rebote a RT	%	34	31	31	36	34	32
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	49	47	45	52	50	47
Resistencia a la tracción	MPa	20	20	18	21	20	19
Alargamiento de rotura a RT	%	447	489	548	527	544	588
Módulo 300 %	MPa	14	13	10	12	11	9
Abrasión	mm ³	129	119	150	86	79	91

^{a)} NR: TSR

^{b)} Poliisopreno: SKI -3 LV, NizhnekamskNeftekhim Inc.

^{c)} Plastificante: TDAE

^{d)} Ácido silícico: Ultrasil® VN3 GR/HD, Evonik Industries AG

^{e)} Óxido de zinc (ZnO): ZnO Rotsiegel Gran, Grillo ZnO GmbH

^{f)} Silano: Si261®, Evonik Industries AG

^{g)} Aceletador de sulfenamida: CBS

Tabla 3

Componentes	Unidad	V (8)	E (4)	E (5)	V (9)	E (6)	E (7)
NR ^{a)}	phr	50	50	50	70	70	70
SSBR ^{b)}	phr	50	50	50	30	30	30
Plastificante ^{c)}	phr	35	35	35	35	35	35
Ácido silícico ^{d)}	phr	95	95	95	95	95	95
Agente protector frente al envejecimiento	phr	2	2	2	2	2	2
Cera	phr	2	2	2	2	2	2
ZnO ^{e)}	phr	2,5	1	0,5	2,5	1	0,5
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Silano ^{f)}	phf	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2	7,2
DPG	phr	2	2	2	2	2	2
Acel. de sulfenamida ^{g)}	phr	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4	6,4
Azufre elemental	phr	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64	0,64
Relación molar acel./S		1,5	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Propiedades							
t ₁₀	Min	3,5	3,4	2,9	4,3	3,2	2,8
t ₉₀	Min	11,1	8,2	7,5	9,5	7,1	6,7
Dureza Shore a RT	Shore A	72	71	70	72	72	71
Dureza Shore a 70 °C	Shore A	68	66	65	67	67	65
Elasticidad de rebote a RT	%	24	24	23	28	28	27
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	46	45	44	48	46	44
Resistencia a la tracción	MPa	16	18	17	17	18	17
Alargamiento de rotura a RT	%	417	498	534	438	480	512
Módulo 300 %	MPa	11,8	10,6	9,4	12,1	11,5	9,7
Abrasión	mm ³	79	70	71	81	75	77

^{a)} NR: TSR

^{b)} SSBR: Sprintan®SLR-4601, Styron Deutschland GmbH

^{c)} Plastificante: TDAE

^{d)} Ácido silícico: Ultrasil® VN3 GR/HD, Evonik Industries AG

^{e)} Óxido de zinc (ZnO): ZnO Rotsiegel Gran, Grillo ZnO GmbH

^{f)} Silano: Si261®, Evonik Industries AG

^{g)} Acelerador de sulfenamida: CBS

- 10 A partir de la Tabla 1 resulta evidente que la medida individual de la reducción de óxido de zinc (compárese V (1) con V (2)) conduce a un comportamiento a la abrasión peor, lo cual se puede reconocer por el desgaste incrementado de material. El sistema de reticulación con una elevada relación acelerador/azufre V (1) frente a V (3)) muestra, por el contrario, un comportamiento frente a la abrasión mejorado.

- 15 Sorprendentemente, con la mezcla de caucho E (1) de acuerdo con la invención se alcanza una reducción clara de la abrasión y, con ello, un claro mejor comportamiento frente a la abrasión. Al mismo tiempo, el inconveniente de los largos tiempos de calentamiento del sistema de reticulación eficiente (véase V (3)) se compensa mediante la reducción del contenido en ZnO. El tiempo t₉₀ de E (1) ha disminuido con respecto a los de V (1) y V (3) de modo que se puede alcanzar un ahorro de costes y/o se puede evitar un sobrecalentamiento de otros componentes en la producción del neumático.

Además, mediante un tiempo t_{10} comparativamente elevado (compárese E (1) frente a V (2)) de la E (1) se garantiza una capacidad de procesamiento buena y segura de la mezcla, dado que un tiempo t_{10} demasiado bajo puede conducir a una vulcanización durante el procesamiento, lo cual se designa también como "chamuscado".

5 A partir de la Tabla 2 resulta evidente que la mezcla de caucho E (2) con 100 phr de poliisopreno natural, el sistema de vulcanización eficiente y 1 phr de óxido de zinc presenta resultados de abrasión relativamente buenos, mientras que las mezclas comparativas con 2,5 phr de óxido de zinc (V (4)) y 0,5 phr (V (5)) presentan en cada caso más abrasión, es decir, una menor resistencia a la abrasión. También la mezcla de caucho E (3) de acuerdo con la invención con 100 phr de poliisopreno sintético y 1 phr de ZnO muestra resultados frente a la abrasión sorprendentemente buenos en comparación con las mezclas V (6) y V (7).

10 Al mismo tiempo, las demás propiedades del vulcanizado de las mezclas de caucho E (2) y E (3) se encuentran a un buen nivel, mientras que los tiempos de calentamiento t_{90} representan un ahorro de costes con respecto a las mezclas con 2,5 phr de ZnO.

15 De la Tabla 3 se deduce que en una mezcla de caucho con una mezcla de polímeros de caucho natural (poliisopreno natural) y caucho de estireno-butadieno polimerizado en disolución (SSBR) y el sistema de reticulación eficiente, la reducción de la cantidad de óxido de zinc conduce a una mejora de la resistencia a la abrasión con buenas propiedades de vulcanizado. Al mismo tiempo se reducen los tiempos de calentamiento t_{10} y t_{90} . En este caso, t_{90} se reduce de manera tan intensa que mediante una reducción del tiempo de calentamiento es posible un ahorro de costes, mientras que t_{10} permanece en un nivel que no provoca tendencia alguna al chamuscado de la mezcla.

20

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de caucho que contiene:
 - al menos un caucho de dieno y
 - 0 a 1,2 phr de óxido de zinc y
 - un sistema de vulcanización que contiene al menos un acelerador y azufre elemental y/o al menos una sustancia donante de azufre, siendo la relación molar de acelerador a azufre de 0,9 a 5, consistiendo la cantidad en moles totales de azufre en azufre elemental y en el azufre entregado por las sustancias donantes de azufre, en donde el acelerador se elige del grupo consistente en aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de guanidina y/o aceleradores de xantogenato, y en donde la cantidad añadida de acelerador se encuentra entre 2 y 10 phr y la cantidad de azufre elemental se encuentra entre 0,3 y 1 phr.
2. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que la sustancia donante de azufre se elige del grupo que contiene, p. ej., disulfuros de tiuram tales como, p. ej., disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y/o disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y/o monosulfuro de tetrametiltiuram (TMTM) y/o disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y/o tetrasulfuros de tiuram tales como, p. ej., tetrasulfuro de dipentametilentiuram (DPTT) y/o ditiofosfatos tales como, p. ej., DipDis (disulfuro de bis-(diisopropil)tiofosforilo) y/o polisulfuro de bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforilo) y/o diclorilditiofosfato de zinc y/o alquilditiofosfato de zinc y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarmoilditio)hexano y/o polisulfuros de diarilo y/o polisulfuros de dialquilo y/o tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisisililpropilo) (TESPT).
3. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que contiene 5 a 15 phr de un caucho de poliisopreno natural y/o sintético y 10 a 25 phr de un caucho de polibutadieno y 65 a 80 phr de un caucho de estireno-butadieno y 0 phr de ZnO.
4. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que contiene 20 a 80 phr de un poliisopreno natural y/o sintético y 10 a 60 phr de un caucho de estireno-butadieno y/o 10 a 60 phr de un caucho de polibutadieno y 0,4 a 1,2 phr de ZnO.
5. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que contiene 100 phr de un poliisopreno natural y/o sintético y 0,8 a 1,2 phr de ZnO.
6. Neumático de vehículo, caracterizado por que contiene al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 5.