

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 951 522**

51 Int. Cl.:

C08L 9/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

B60C 11/00 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.12.2020 E 20212114 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.05.2023 EP 3932984**

54 Título: **Neumático para vehículos**

30 Prioridad:

30.06.2020 DE 102020208165

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

23.10.2023

73 Titular/es:

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

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

72 Inventor/es:

**EICHHORST, CHRISTOPH;
PUPPA, MARION y
SÀ, CATARINA**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 951 522 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

Neumático para vehículos

5 La invención se refiere a un neumático para vehículos con al menos un componente del cuerpo que presenta una composición de caucho.

10 Dado que las propiedades de un neumático, en particular de un neumático para vehículos, dependen en gran medida de las composiciones de caucho utilizadas para los diversos componentes del neumático, se plantean exigencias especialmente elevadas a la composición de las mezclas de caucho. Así, se han hecho muchos intentos de influir positivamente en las propiedades del neumático variando los componentes poliméricos, los rellenos y otros aditivos de las mezclas de caucho. Hay que tener en cuenta que la mejora de una de las propiedades del neumático y/o del compuesto suele implicar el deterioro de otras propiedades, por ejemplo, una mejora del comportamiento a la abrasión suele ir asociada a un deterioro de otras propiedades deseadas del compuesto, como la resistencia a la tracción o las propiedades de desgarró.

15 Para influir positivamente en las propiedades de los neumáticos y/o compuestos, se conoce, por ejemplo, el empleo de copolímeros de estireno-butadieno polimerizados en solución con diferentes microestructuras. Además, se pueden modificar los copolímeros estireno-butadieno variando, por ejemplo, los contenidos de estireno y vinilo y mediante modificaciones de los grupos terminales, acoplamientos o hidrogenaciones. Los distintos tipos de copolímeros influyen de forma diferente en el vulcanizado y, por tanto, también en las propiedades del neumático.

20 Por el documento EP 0 775 725 B1 se conoce la posibilidad de proporcionar mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos de vehículos con buen agarre en mojado, buena procesabilidad y baja resistencia a la rodadura, que contienen copolímeros de estireno-butadieno parcialmente hidrogenados, ácido silícico y agentes de acoplamiento de silano. Los copolímeros de estireno-butadieno revelados en el documento EP 0 775 725 B1 presentan grados de hidrogenación de hasta un 80%.

25 En el documento EP 2 092 013 B1 se revelan mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos de vehículos con un buen agarre en mojado, baja resistencia a la rodadura y buenas propiedades para el invierno, que presentan de 30 a 80 phr de al menos un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución parcialmente hidrogenado con un grado de hidrogenación superior al 30%. En concreto, se describen copolímeros de estireno-butadieno con un grado de hidrogenación del 35 y 67 %.

30 El estado de la técnica antes mencionado se refiere a mezclas de caucho para bandas de rodadura de neumáticos. Sin embargo, se imponen requisitos diferentes a los compuestos para bandas de rodadura en lo que se refiere a la composición del compuesto y a las propiedades del compuesto o de vulcanización que a los compuestos de caucho para los denominados componentes del cuerpo de un neumático para vehículos. Los componentes del cuerpo de un neumático, es decir, los componentes que forman el "cuerpo" del neumático, incluyen todos los componentes del neumático a excepción de la banda de rodadura. Los componentes del cuerpo son, por ejemplo, los revestimientos de caucho del núcleo del talón, las cubiertas del talón, los refuerzos del talón, el cinturón, la carcasa o los refuerzos del cinturón, pero también otros compuestos próximos al elemento de refuerzo, como los pilotos del núcleo, los rascadores, las almohadillas del borde del cinturón, las hombreras, los flancos y las placas inferiores de la banda de rodadura.

40 La invención tiene por objeto proporcionar un neumático de vehículos con componentes de cuerpo hechos de mezclas de caucho, que se caracteriza por propiedades mejoradas, en particular con respecto a la abrasión del componente o de los componentes del cuerpo.

La tarea se resuelve según la invención por presentar al menos un componente de cuerpo una mezcla de caucho que comprende

- 45
- 10 - 100 phr de al menos un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado con un grado de hidrogenación superior al 90 %,
 - hasta 90 phr de al menos otro caucho de dieno, y
 - 20 - 80 phr de al menos un relleno, incluyendo los componentes del cuerpo de un neumático todos los componentes del neumático con excepción de la banda de rodadura.

50 Los componentes del cuerpo de un neumático según la presente invención son componentes que forman el "cuerpo" del neumático. Incluyen todos los componentes del neumático a excepción de la banda de rodadura. Los componentes del cuerpo son, por ejemplo, los revestimientos de caucho del núcleo del talón, las cubiertas del talón, los refuerzos del talón, el cinturón, la carcasa o los refuerzos del cinturón, pero también otros compuestos relacionados con los elementos de refuerzo, como los pilotos del núcleo, la rasqueta, las almohadillas del borde del cinturón, las hombreras, los flancos y las placas inferiores de la banda de rodadura.

55 La especificación phr (partes por cien partes de caucho en peso) utilizada en este documento es la especificación de cantidad habitual en la industria del caucho para formulaciones compuestas. La dosificación de las partes en peso de

las distintas sustancias está siempre relacionada con 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

Por grado de hidrogenación de un caucho se entiende la relación entre los dobles enlaces hidrogenados y los dobles enlaces no hidrogenados. Los dobles enlaces aromáticos de los bloques de estireno no se tienen en cuenta.

5 Sorprendentemente, se ha descubierto que utilizando un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado con un grado de hidrogenación muy elevado, superior al 90 %, en compuestos con un bajo contenido de relleno de 20 a 80 phr, se puede mejorar significativamente el comportamiento a la abrasión. Esto no se esperaba en absoluto, ya que normalmente un bajo contenido de relleno se asocia a una mayor cantidad de abrasión en los vulcanizados y, por lo tanto, a un peor comportamiento a la abrasión.

10 Al mismo tiempo, los componentes del cuerpo presentan las ventajas de un bajo factor de pérdida $\tan \delta$ a 55° (predictor de baja resistencia a la rodadura) y una alta resistencia a la tracción.

La mezcla de caucho del componente de cuerpo contiene de 10 a 100 phr, preferiblemente de 20 a 80 phr, de al menos un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado con un grado de hidrogenación superior al 90%, que puede producirse mediante procesos de polimerización e hidrogenación conocidos por el experto en la materia. También se pueden utilizar en la mezcla varios copolímeros de estireno-butadieno hidrogenados polimerizados en solución.

15 Se pueden obtener resultados particularmente buenos en términos de comportamiento a la abrasión si el copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado presenta un grado de hidrogenación superior al 95%.

Para obtener unas propiedades de vulcanizado y de neumático especialmente buenas, se ha comprobado que resulta ventajoso que el copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado presente un contenido de estireno del 5 al 40% en peso. La determinación del contenido de estireno se produce por medio de ¹³C-NMR (disolvente: deuteriocloroformo CDCl₃; NMR: resonancia magnética nuclear) y comparación con datos de espectrometría infrarroja (IR; espectrómetro FT-IR de la firma Nicolet, ventana KBr de 25 mm de diámetro x 5 mm, 80 mg de muestra en 5 mL de 1,2-diclorobenceno).

25 Según una forma de realización ventajosamente perfeccionada de la invención, el copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenada presenta una temperatura de transición vítrea T_g inferior a -25°C, preferentemente inferior a -50°C. La determinación de la temperatura de transición vítrea (T_g) de los polímeros se lleva a cabo mediante calorimetría diferencial de barrido dinámica (DSC según DIN 53765: 1994-03 o ISO 11357-2: 1999-03, DSC calibrado con dispositivo de baja temperatura, calibrado según el tipo de dispositivo y las instrucciones del fabricante, muestra en crisol de aluminio con tapa de aluminio, enfriamiento a temperaturas inferiores a -120 °C a 10 °C/min).

El copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenada se puede funcionalizar para mejorar aún más las propiedades del vulcanizado. Las funcionalizaciones pueden estar presentes en el extremo de las cadenas poliméricas y/o a lo largo de las cadenas poliméricas. Las funcionalizaciones pueden ser aquellas con grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxi y/o grupos ftalcianina y/o grupos silano sulfuro. Sin embargo, también son posibles otras funcionalizaciones (modificaciones) conocidas por el experto en la materia. Los componentes de dichas funcionalizaciones pueden ser átomos metálicos. Con preferencia, el copolímero de estireno-butadieno hidrogenado polimerizado en solución se funcionaliza con grupos organosilícicos que contienen grupos amino y/o grupos amonio, de manera especialmente preferida con grupos organosilícicos que contienen grupos amonio.

La composición de caucho según la invención comprende además hasta 90 phr, preferiblemente 80 phr, de al menos otro caucho de dieno. Los cauchos de dieno son cauchos que están formados por polimerización o copolimerización de dienos y/o cicloalquenos y, por lo tanto, presentan dobles enlaces C=C en la cadena principal o en los grupos laterales.

45 En el caso de los cauchos de dieno se puede tratar, por ejemplo, de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o polibutadieno (caucho butadieno) y/o copolímeros estireno-butadieno (caucho estireno-butadieno) con un grado de hidrogenación inferior al 90% y/o poliisopreno epoxidado y/o caucho estireno-isopreno y/o caucho halobutílico y/o polinorborno y/o copolímero isopreno-isobutileno y/o caucho etileno-propileno-dieno. Los cauchos pueden utilizarse como cauchos puros o en forma extendida en aceite.

50 Sin embargo, con preferencia el otro caucho de dieno se selecciona de entre el grupo de poliisopreno natural, poliisopreno sintético, polibutadieno y otros copolímeros de estireno-butadieno. Estos cauchos de dieno pueden transformarse fácilmente en la mezcla de caucho y ofrecen buenas propiedades en los neumáticos vulcanizados.

En el caso del poliisopreno natural y/o sintético se puede tratar de cis-1,4-poliisopreno o 3,4-poliisopreno. Sin embargo, se prefiere utilizar cis-1,4-poliisoprenos con un contenido de cis-1,4 > 90% en peso. Por un lado, dicho poliisopreno puede obtenerse mediante polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores de Ziegler-Natta o utilizando alquilos de litio finamente distribuidos. Por otra parte, en el caso del caucho natural (NR) se trata de un poliisopreno cis-1,4 de este tipo; el contenido de cis-1,4 en el caucho natural es superior al 99% en peso.

También es concebible una mezcla de uno o más poliisoprenos naturales con uno o más poliisoprenos sintéticos. Por poliisopreno natural se entiende el caucho que puede obtenerse mediante la recolección de fuentes como los árboles del caucho (*Hevea brasiliensis*) o fuentes que no son árboles del caucho (como el guayule o el diente de león (por ejemplo, *Taraxacum koksaghyz*)). Por poliisopreno natural (NR) se entiende el poliisopreno no sintético.

5 En el caso del caucho butadieno (BR, polibutadieno) se puede tratar de cualquier tipo conocido por el experto con un Mw de 250000 a 500000 g/mol. Esto incluye, entre otros, los denominados tipos de altocis y bajocis, en los que el polibutadieno con un contenido de cis superior o igual al 90% en peso se define como tipo de altocis y el polibutadieno con un contenido de cis inferior al 90% en peso se define como tipo de bajocis. Un polibutadieno de bajo contenido en cis es, por ejemplo, el Li-BR (caucho de butadieno catalizado por litio) con un contenido en cis del 20 al 50 % en peso.
 10 Con un BR de alto contenido en cis se consiguen unas propiedades de abrasión especialmente buenas y una histéresis baja de la mezcla de caucho. El polibutadieno utilizado puede modificarse en los grupos terminales con modificaciones y funcionalizaciones y/o funcionalizarse a lo largo de las cadenas poliméricas. Las modificaciones pueden ser aquellas con grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxi y/o grupos ftalocianina y/o grupos silano sulfuro. Sin embargo, también son posibles otras
 15 modificaciones conocidas por el experto en la materia, que reciben el nombre de funcionalizaciones. Los átomos metálicos pueden ser un componente de estas funcionalizaciones.

En el caso del otro caucho estireno-butadieno adicional (copolímero estireno-butadieno) se puede tratar de caucho estireno-butadieno polimerizado en solución (SSBR) o caucho estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), pudiéndose utilizar también una mezcla de al menos un SSBR y al menos un ESBR. Los términos "caucho de estireno-butadieno" y "copolímero de estireno-butadieno" se usan como sinónimos en el contexto de la presente invención. En
 20 cualquier caso, se prefieren los copolímeros de estireno-butadieno con un Mw de 250000 a 600000 g/mol (doscientos cincuenta mil a seiscientos mil gramos por mol).

El (los) copolímero(s) de estireno-butadieno adicional(es) utilizado(s) se puede(n) modificar en sus grupos finales y/o funcionalizar a lo largo de las cadenas poliméricas con las modificaciones y funcionalizaciones. En la modificación se
 25 puede tratar de grupos hidroxilo y/o grupos etoxi y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxi y/o grupos ftalocianina y/o grupos silano sulfuro. Sin embargo, también son posibles otras modificaciones conocidas por el experto en la materia, denominadas también como funcionalizaciones. Un componente de estas funcionalizaciones pueden ser los átomos metálicos.

La mezcla de caucho del componente de cuerpo contiene de 20 a 80 phr de al menos un relleno. Se puede tratar de
 30 rellenos como negros de humo, ácido silícico, aluminosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho en cantidades habituales, siendo posible utilizar los rellenos en combinación. Además, son concebibles los nanotubos de carbono (CNT), incluidos los CNT discretos, las denominadas fibras huecas de carbono (HCF) y los CNT modificados que contienen uno o más grupos funcionales, como grupos hidroxilo, carboxi y carbonilo. El grafito y el grafeno, así como los denominados "rellenos de doble fase carbono-ácido silícico", también pueden
 35 utilizarse como rellenos. Los rellenos también se pueden emplear en mezclas.

Para reducir la resistencia a la rodadura, se ha comprobado que resulta ventajoso que la mezcla de caucho del componente de cuerpo contenga ácido silícico como relleno. Se ha demostrado que los denominados componentes de cuerpo también influyen en la resistencia a la rodadura de los neumáticos.

Se puede utilizar una amplia variedad de ácidos silícicos, como el ácido silícico de "baja superficie" o el ácido silícico altamente dispersable, incluso en mezclas. Es particularmente preferible utilizar un ácido silícico precipitado finamente dividido que presente una superficie CTAB (según ASTM D 3765) inferior a 105 m²/g (ácido silícico de "baja
 40 superficie").

Con preferencia, la mezcla de caucho contiene de 30 a 700 phr de ácido silícico para conseguir una buena procesabilidad con buenas propiedades para los neumáticos.

45 Para mejorar la procesabilidad y unir el ácido silícico al caucho de dieno en compuestos que contienen ácido silícico, se utiliza preferiblemente al menos un agente de acoplamiento de silano en cantidades de 1 - 15 phf (partes en peso, basadas en 100 partes en peso de ácido silícico) en la mezcla de caucho del componente de cuerpo.

El phf (partes por cien partes de relleno en peso) utilizado en la presente solicitud es la especificación de cantidad de agentes de acoplamiento para rellenos utilizados habitualmente en la industria del caucho. En el contexto de la
 50 presente solicitud, phf se refiere al ácido silícico presente, lo que significa que otros rellenos que puedan estar presentes, como el negro de humo, no se incluyen en el cálculo de la cantidad de agente de acoplamiento de silano.

Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante la mezcla del caucho o de la mezcla de caucho (in situ) o incluso antes de la adición del relleno al caucho o a la mezcla de caucho en el sentido de un pretratamiento (premodificación). Como agentes de acoplamiento
 55 de silano pueden utilizarse todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto para su uso en mezclas de caucho. Estos agentes de acoplamiento conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales que poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo saliente en el átomo de silicio y que presentan, como otra funcionalidad, un grupo que después de la escisión, puede entrar opcionalmente en una reacción química con los dobles enlaces del polímero. En el caso de este último grupo se puede tratar, por ejemplo, de los siguientes grupos químicos: -SCN, -SH, -NH₂ o -S_x- (con x = 2-8). Por ejemplo, 3-mercaptopropiltriethoxisilano,
 60

3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre, tales como. 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el disulfuro correspondiente o también mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos de los distintos sulfuros. El TESPT también se puede añadir, por ejemplo, como mezcla con negro de humo industrial (nombre comercial X50S de Degussa). Los mercaptosilanos bloqueados, como los conocidos en el documento WO 99/09036, también pueden utilizarse como agentes de acoplamiento de silano. También pueden utilizarse silanos como los descritos en WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y WO 2008/083244 A1. Por ejemplo, se pueden utilizar silanos que se comercializan bajo el nombre NXT® en diferentes variantes por la empresa Momentive, EE.UU., o silanos que se comercializan bajo el nombre VP Si 363 por la empresa Evonik Industries. También son aplicables los denominados "polisulfuros de núcleo sililado" (SCP, polisulfuros con núcleo sililado), que se describen, por ejemplo, en los documentos US 20080161477 A1 y EP 2 114 961 B1.

Según una forma de realización alternativa de la invención, la mezcla de caucho del componente de cuerpo contiene únicamente negro de humo como relleno, pudiéndose utilizar todos los tipos de negro de humo conocidos por el experto. Sin embargo, se prefiere utilizar negro de humo que tenga un número de adsorción de yodo según ASTM D 1510 de 30 a 180 g/kg, preferiblemente de 30 a 60 g/kg, y un número DBP según ASTM D 2414 de 80 a 200 mL/100 g, preferiblemente de 80 a 150 mL/100 g.

La mezcla de caucho para los componentes de cuerpo puede contener plastificantes y resinas en cantidades convencionales. Los plastificantes pueden ser cualquier plastificante conocido por el experto, como plastificantes de aceite mineral aromático, nafténico o parafínico, como MES (solvato de extracción suave) o RAE (extracto aromático residual) o TDAE (extracto aromático de destilado tratado), o aceites de caucho a líquido (RTL) o aceites de biomasa a líquido (BTL) preferiblemente con un contenido aromático policíclico inferior al 3 % en peso según el método IP 346 o aceite de colza o facticio o resinas plastificantes o polímeros líquidos, como el polibutadieno líquido -también en forma modificada-. El plastificante o los plastificantes se añaden con preferencia en al menos una fase de mezcla básica durante la producción de la mezcla de caucho según la invención.

Además, la mezcla de caucho para los componentes de cuerpo puede contener aditivos habituales en proporciones habituales en peso, que se añaden preferiblemente en al menos una etapa de mezcla básica durante su fabricación. Entre estos aditivos cuentan:

a) agentes antienviejimiento, por ejemplo N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difetil-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 óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico) o complejos de cinc tales como hexanoato de etilo y cinc,

c) ceras,

d) coadyuvantes de masticación, como el 2,2'-dibenzamidodifenil disulfuro (DBD), y

e. agentes auxiliares de procesamiento, tales como sales de ácidos grasos, como jabones de zinc, y ésteres de ácidos grasos y sus derivados,

f. sistemas adhesivos, tales como hexametoximetilmelamina (HMMM), hexametilentetramina (HMT), sales de cobalto.

La fracción cuantitativa de la cantidad total de aditivos adicionales es de 3 a 150 phr, preferiblemente de 3 a 100 phr y en especial de 5 a 80 phr.

La vulcanización de la mezcla de caucho para los componentes de cuerpo se lleva a cabo en presencia de azufre y/o donantes de azufre con la ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo actuar algunos de los aceleradores de vulcanización como donantes de azufre. A este respecto, el acelerador se selecciona de entre el grupo de aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina.

Preferiblemente, se utiliza un acelerador de sulfenamida seleccionado de entre el grupo de N-ciclohexil-2-benzotiazolesulfenamida (CBS) y/o N,N-diclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

Además, la mezcla de caucho para los componentes de cuerpo puede contener retardadores de la vulcanización.

Como sustancia donadora de azufre puede utilizarse cualquier sustancia donadora de azufre conocida por el experto. Si la mezcla de caucho del componente de cuerpo contiene una sustancia donadora de azufre, ésta se selecciona preferiblemente de entre el grupo de, por ejemplo, disulfuros de tiuram, como, por ejemplo, el tetrabenciltiururo. disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD), disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) o disulfuro de tetraetiltiuram (TETD), tetrasulfuros de tiuram como el tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT), ditiofosfatos como, por ejemplo, DipDis (Bis), por ejemplo DipDis (bis(diisopropil)tiofosforil disulfuro), bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforil) polisulfuro (por ejemplo, Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH, dicloruro de zinc ditiofosfato (por ejemplo, Rhenocure ZDT/S®),

Rheinchemie GmbH) o alquilditiofosfato de cinc, y 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y polisulfuros de diarilo y polisulfuros de dialquilo.

5 También se pueden utilizar en la mezcla de caucho otros sistemas de formación de redes, como los disponibles bajo los nombres comerciales de Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas de formación de redes como los descritos en el documento WO 2010/049216 A2. Este último sistema contiene un agente vulcanizante que reticula con una funcionalidad superior a cuatro y al menos un acelerador de vulcanización.

10 A la mezcla de caucho del componente de cuerpo se le añade preferiblemente al menos un agente vulcanizante seleccionado de entre el grupo de azufre, donante de azufre, acelerador de vulcanización y agente vulcanizante que reticula con una funcionalidad superior a cuatro durante su producción en la fase final de mezclado. Esto permite fabricar a partir de la mezcla acabada, por vulcanización, una mezcla de caucho reticulado con azufre para su uso en neumáticos de vehículos.

Los términos "vulcanizado" y "reticulado" se utilizan indistintamente en el contexto de la presente invención.

15 La producción de la mezcla de caucho del componente de cuerpo se lleva a cabo de acuerdo con el proceso habitual en la industria del caucho, en el que se fabrica en primer lugar una mezcla básica con todos los componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización) en una o varias fases de mezclado. Al añadir el sistema de vulcanización en una última fase de mezclado, se produce la mezcla final. La mezcla final se sigue procesando, por ejemplo, mediante un proceso de extrusión, y se le da la forma adecuada. Posteriormente, se lleva a cabo un procesamiento adicional mediante vulcanización, en el que tiene lugar la reticulación con azufre debido al sistema de vulcanización añadido en el marco de la presente invención.

20 En el caso del neumático de vehículo según la presente invención, los componentes de cuerpo más diversos pueden presentar la mezcla de caucho con 10 - 100 phr de al menos un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado con un grado de hidrogenación superior al 90%, hasta 90 phr de al menos otro caucho de dieno y 20 - 80 phr de al menos un relleno. Dentro de un neumático de vehículo, sólo un componente de cuerpo puede presentar esta mezcla de caucho, pero también pueden ser varios los componentes de cuerpo que pueden presentar esta mezcla de caucho.

En la fabricación del neumático para vehículos según la invención, la mezcla de caucho para el componente de cuerpo se introduce en el molde apropiado como mezcla acabada antes de la vulcanización o se utiliza para engomar los elementos de refuerzo y se aplica, tal como es sabido, durante la fabricación del neumático para vehículos en bruto.

30 Según una forma de realización preferida de la invención, el componente de cuerpo consiste en un revestimiento de caucho de un elemento de refuerzo, por ejemplo, el revestimiento de caucho de la carcasa o la banda del cinturón. Los neumáticos se caracterizan por una alta durabilidad causada por una adherencia mejorada entre el revestimiento de caucho y los elementos de refuerzo.

35 De acuerdo con otra forma de realización preferida de la invención, el componente de cuerpo es un componente situado en el exterior del neumático, por ejemplo, el flanco o el refuerzo del talón. En el caso de estos componentes de cuerpo, el comportamiento mejorado a la abrasión tiene un efecto particularmente positivo, ya que estos componentes están sujetos a procesos abrasivos que se incrementan durante la conducción.

La invención se explica ahora con más detalle a la vista de las siguientes tablas 1 a 3.

En las mezclas de las tablas, se variaron, entre otras cosas, la cantidad y el tipo de los polímeros y los rellenos. Las mezclas comparativas están marcadas con una V, las mezclas según la invención están marcadas con una E.

40 Las mezclas se prepararon en las condiciones habituales preparando una mezcla base y luego la mezcla final en un mezclador tangencial de laboratorio.

A partir de las mezclas se prepararon probetas de ensayo mediante vulcanización bajo presión a 160 °C durante 20 minutos y se determinaron las propiedades típicas de material de la industria del caucho con estas probetas de ensayo utilizando los métodos de ensayo que se indican a continuación.

- 45 * Dureza Shore A a temperatura ambiente según DIN ISO 7619-1
 * Resistencia al rebote a 70 °C según DIN 53 512
 * Resistencia a la tracción a temperatura ambiente según DIN 53 504
 * Factor de pérdida máxima $\tan \delta_{\max}$ por medición dinámico-mecánica a 55 °C según DIN 53 513, barrido de deformación
 50 * Abrasión a temperatura ambiente según DIN ISO 4649

Con las mezclas de la tabla 2 se realizaron adicionalmente ensayos de resistencia al ozono a la vista de la siguiente descripción de ensayo:

Resistencia al ozono a temperatura ambiente en condiciones similares a DIN 53 509 / DIN ISO 1431-1: concentración de ozono 200 pphm +/- 30 pphm, temperatura 25 °C +/- 3 °C, humedad 60 % +/- 5 %, a una elongación estática entre

ES 2 951 522 T3

10 y 60 %, en la que la evaluación se basó en DIN 53 509 / DIN ISO 1431-1, evaluación: positiva (sin agrietamiento o agrietamiento reducido) o negativa (agrietamiento pronunciado presente).

5 Con las mezclas de la tabla 3 se realizaron además ensayos de adhesión, los llamados ensayos de pelado, según ISO 36:2011 (E), así como DIN 53 530, con valoración según DIN ISO 6133 en elementos de refuerzo textiles de nailon y poliéster sin envejecimiento. Para ello, los cordones de refuerzo de nailon (940x2 dtex, 80 EPDM) y poliéster (1440x2 dtex, 121 EPDM) equipados con RFL-Dip se cubrieron con las mezclas de caucho sin vulcanizar y, a continuación, se vulcanizaron durante 10 min a 170 °C. A continuación, se determinó la fuerza de desprendimiento. Acto seguido se determinó la fuerza de desprendimiento de la mezcla de los cordones (fuerza de adhesión) y se determinó ópticamente la cobertura de los cordones con la mezcla tras el desprendimiento (5: cobertura completa, 1: sin cobertura). Para la fuerza de adherencia, los valores de las mezclas de la primera columna de mezclas se fijaron en el 100 %; los valores de las demás mezclas se relacionaron con la respectiva mezcla.

10

Tabla 1

Componentes	Unidad	1(V)	2(V)	3(V)	4(E)	5(V)	6(V)	7(V)	8(E)	9(V)	10(V)	11(V)	12(E)
SSBR A ^{a)}	phr	100	-	100	-	100	-	100	-	100	-	100	-
SSBR B ^{b)}	phr	-	100	-	100	-	100	-	100	-	100	-	100
Negro de humo N 339	phr	100	100	50	50	-	-	-	-	-	-	-	-
Negro de humo N 550	phr	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5	5
Ácido silícico A ^{c)}	phr	-	-	-	-	100	100	50	50	-	-	-	-
Ácido silícico B ^{d)}	phr	-	-	-	-	-	-	-	-	100	100	50	50
Plastificante, antienviejecimiento	phr	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5	22,5
Vulcanizante	phr	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5	4,5
Agente de acoplamiento de silano	phr	-	-	-	-	10,2	10,2	5,1	5,1	5,8	5,8	2,9	2,9
Accelerador	phr	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3	1,3
Azufre	phr	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3	3,3
Propiedades													
Dureza a RT	ShoreA	83,3	57,4	67,8	72,5	73,0	54,4	59,1	66,5	69,2	52,1	58,8	58,8
Carga de rebote. a 70 °C	%	34,7	55,0	51,3	49,0	47,3	59,8	60,6	54,6	55,3	63,8	65,4	65,4
Resistencia a la tracción a RT	MPa	12,5	21,8	21,9	17,3	22,2	11,5	20,9	14,3	23,4	9,4	20,5	20,5
tan δ _{max} a 55 °C	-	0,348	0,168	0,190	0,184	0,202	0,120	0,127	0,154	0,163	0,107	0,105	0,105
Abrasión	mm ³	104	115	88	94	90	116	82	91	77	125	75	75

a) SSBR A, copolímero estireno-butadieno monofuncionalizado polimerizado en solución, contenido de estireno: 20 % en peso, contenido de vinilo: 54 % en peso, Tg = -34 °C, grado de hidrogenación: 0 %, funcionalizado en un extremo con un grupo organosililo que contiene un grupo amonio.

b) copolímero estireno-butadieno monofuncionalizado polimerizado en solución, contenido de estireno: 34 % en peso, contenido de vinilo: 24 % en peso, Tg = -30 °C, grado de hidrogenación: 95 %, funcionalizado en un extremo con un grupo organosililo que contiene amonio

c) Zeosil® 1165 MP, superficie BET = 160 m²/g, Fa. Solvay

d) Zeosil® 1085 GR, BET = 90 m²/g, Fa. Solvay

ES 2 951 522 T3

- De los datos de la tabla 1 se desprende que las mezclas de caucho para los componentes de cuerpo que contienen un SSBR con un nivel de hidrogenación del 95 % y una pequeña cantidad de relleno se caracterizan sorprendentemente por un mejor comportamiento a la abrasión, es decir, una abrasión reducida. Esto no era en absoluto de esperar, ya que una reducción de la cantidad de relleno (aquí en 50 phr cada una) en mezclas con un polímero no hidrogenado (SSBR A) conduce a un deterioro del comportamiento a la abrasión, es decir, a una mayor abrasión (véase 1(V) en comparación con 3(V), 5(V) en comparación con 7(V), 9(V) en comparación con 11 (V)). El comportamiento a la abrasión significativamente mejorado sólo se produce cuando el SSBR B especial se combina con la pequeña cantidad de relleno.
- 5
- 10 Además, las mezclas según la invención se caracterizan por una muy buena resistencia a la tracción y un bajo $\tan \delta_{\max}$ a 55 °C. Este último es un indicador de la reducción de la resistencia a la rodadura cuando la mezcla se utiliza en un neumático de vehículo.

Tabla 2

Componentes	Unidad	13(V)	14(E)	15(E)	16(E)	17(E)
SSBR A ^{a)}	phr	100	60	40	20	0
SSBR B ^{b)}	phr	0	40	60	80	100
Negro de humo N339	phr	65	65	65	65	65
Plastificante, agente antienviejecimiento	phr	20	20	20	20	20
Auxiliares de vulcanización	phr	5	5	5	5	5
Aceleradores	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Azufre	phr	3,73	3,73	3,73	3,73	3,73
Propiedades						
Dureza a RT	Shore A	69,50	75,00	75,70	77,05	72,10
Carga de rebote. a 70 °C	%	57,90	52,33	51,46	49,64	51,92
esistencia a la tracción a RT	MPa	16,94	14,97	17,07	21,07	24,69
$\tan \delta_{\max}$ a 55 °C	-	0,20	0,21	0,21	0,22	0,23
Abrasión	mm ³	116	109	100	92	88
Resistencia al ozono	-	negativa	positiva	positiva	positiva	positiva

a) SSBR A, copolímero estireno-butadieno monofuncionalizado polimerizado en solución, contenido en estireno: 20 % en peso, contenido en vinilo: 54 % en peso, Tg = -34 °C, grado de hidrogenación: 0 %, funcionalizado en un extremo con un grupo organosililo que contiene un grupo amonio.

b) Copolímero estireno-butadieno funcionalizado individualmente, polimerizado en solución, contenido de estireno: 34 % en peso, contenido de vinilo: 24 % en peso, Tg = -30 °C, grado de hidrogenación: 95 %, funcionalizado en un extremo con un grupo organosililo que contiene amonio. La Tabla 2 también demuestra que el comportamiento a la abrasión mejora en presencia de un SSBR con un grado de hidrogenación del 95 % y una pequeña cantidad de relleno. Esto se evidencia para proporciones variables del polímero en la mezcla. Las mezclas 15(E) a 17(E) se caracterizan además por una excelente resistencia al ozono, que se observó incluso con una cantidad inferior a 100 phr de copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado con un grado de hidrogenación superior al 90 %.

Tabla 3

Componentes	Unidad	18(V)	19(E)
NR	phr	80	80
SSBR A ^{a)}	phr	20	-
SSBR B ^{b)}	phr	-	20
Negro de humo N330	phr	5,15	5,15
Ácido silícico ^{c)}	phr	60	60
Plastificante, agente antienviejecimiento	phr	10,5	10,5
Auxiliares de vulcanización	phr	8,4	8,4
Agente de acoplamiento de silano	phr	5,15	5,15

ES 2 951 522 T3

Componentes	Unidad	18(V)	19(E)
Resorcinol	phr	2,5	2,5
HMMM(e)	phr	3,85	3,85
Acelerador	phr	1,5	1,5
Azufre	phr	6,5	6,5
Propiedades			
Dureza a RT	Shore A	80	83
Carga de rebote. a 70 °C	%	57	54
Resistencia a la tracción a RT	MPa	19,8	19,0
tan δ_{max} a 55 °C	-	0,141	0,15
Adherencia al nailon	N/25 mm	100	202
Cobertura del nailon	-	5	5
Adherencia al poliéster	N/25 mm	82	140
Cobertura de poliéster	-	3,5	4,5
a)) SSBR A, copolímero estireno-butadieno monofuncionalizado polimerizado en solución, contenido de estireno: 20 % en peso, contenido de vinilo: 54 % en peso, Tg = -34 °C, grado de hidrogenación: 0 %, funcionalizado en un extremo con un grupo organosililo que contiene un grupo amonio. b) copolímero estireno-butadieno monofuncionalizado polimerizado en solución, contenido de estireno: 34 % en peso, contenido de vinilo: 24 % en peso, Tg = -30 °C, grado de hidrogenación: 95 %, funcionalizado en un extremo con un grupo organosililo que contiene amonio c) Zeosil® 1165 MP, superficie BET = 160 m ² /g, Fa. Solvay e) Hexametoximetilmelamina, grado: 65			

5 La Tabla 3 indica las mezclas adhesivas típicas para refuerzos cauchutados. Puede observarse que la presencia del copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado con un nivel de hidrogenación del 95 % y un bajo contenido de relleno en comparación con una mezcla con polímero no hidrogenado (18(V)) puede lograr una mejora significativa de la adhesión tanto al nailon como al poliéster. Esto se refleja claramente en el aumento en una mayor fuerza de adhesión y en la mejora de la cobertura.

REIVINDICACIONES

1. Neumático para vehículos con al menos un componente de cuerpo que comprende una mezcla de caucho que contiene
- 5 - 10 - 100 phr (partes en peso, basadas en 100 partes en peso del total de cauchos de la mezcla) de al menos un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado con un grado de hidrogenación superior al 90%,
- hasta 90 phr de al menos otro caucho de dieno, y
- 20 - 80 phr de al menos un relleno,
- 10 formando parte de los componentes de cuerpo de un neumático todos los componentes del neumático excepto la banda de rodadura.
2. Neumático para vehículos según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de caucho del componente de cuerpo contiene 20 - 80 phr de al menos un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado con un grado de hidrogenación superior al 90%.
- 15
3. Neumático para vehículos según la reivindicación 1 o 2, caracterizado por que el copolímero estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenado presenta un grado de hidrogenación superior al 95%.
- 20
4. Neumático para vehículos según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el copolímero estireno-butadieno polimerizado en solución hidrogenada está funcionalizado.
5. Neumático para vehículos según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el otro caucho de dieno de la mezcla de caucho del componente de cuerpo se selecciona de entre el grupo formado por poliisopreno natural, poliisopreno sintético, polibutadieno y otros copolímeros de estireno-butadieno.
- 25
6. Neumático para vehículos según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que la mezcla de caucho del componente de cuerpo contiene ácido silícico como relleno.
- 30
7. Neumático para vehículos según la reivindicación 6, caracterizado por que el ácido silícico presenta una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según DIN ISO 9277 y DIN 66132) inferior a 105 m²/g.
8. Neumático para vehículos según al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que la mezcla de caucho del componente de cuerpo contiene únicamente negro de humo como relleno.
- 35
9. Neumático para vehículos según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente de cuerpo es un revestimiento de caucho de un elemento de refuerzo.
- 40
10. Neumático para vehículos según al menos una de las reivindicaciones anteriores, caracterizado por que el componente de cuerpo es un componente situado en el exterior del neumático.