



OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11) Número de publicación: 2 429 524

(51) Int. CI.:

C08L 7/00 (2006.01) B60C 1/00 (2006.01) C08K 5/01 (2006.01) C08L 9/00 (2006.01) C08L 57/02 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- (96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: 10.11.2010 E 10190627 (9)
- (97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: 24.07.2013 EP 2452972
- (54) Título: Neumático para vehículos comerciales
- (45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente: 15.11.2013

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

DALDRUP, NORBERT; RECKER, CARLA, DR.; JOCHER, CHRISTOPH, DR.; TORBRÜGGE, THORSTEN, DR.; KÖLLE, PHILIPP, DR.; KRAMER, THOMAS, DR. y DETTMER, FABIAN, DR.

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

DESCRIPCIÓN

Neumático para vehículos comerciales.

25

30

35

40

50

55

60

- La invención se refiere a un neumático para vehículos comerciales con una banda de rodadura, en donde al menos la parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la calzada se compone de una mezcla de cauchos vulcanizada con azufre.
- Dado que la propiedades de marcha de un neumático, en particular de un neumático para un vehículo, dependen en gran medida de la composición del caucho de la banda de rodadura, se establecen requisitos particularmente elevados a la composición de la mezcla de la banda de rodadura. Así, se llevaron a cabo numerosos ensayos para influir positivamente sobre las propiedades del neumático mediante la variación de los componentes polímeros y de los materiales de carga en la mezcla de la banda de rodadura. En este caso, se ha de tener en cuenta que una mejora en una de las propiedades del neumático conlleva, a menudo, un empeoramiento de otra propiedad. A las propiedades que actúan recíprocamente y en las que la mejora de una propiedad va acompañada habitualmente con el empeoramiento de al menos otra propiedad pertenece el trío a base de desgaste, resistencia a la rodadura y adherencia en mojado.
- Mediante el empleo de polibutadieno (BR) en mezclas de cauchos para bandas de rodadura de neumáticos puede mejorarse, por ejemplo, el comportamiento al desgaste, no obstante esto sucede a costa de la adherencia en mojado. En el caso de neumáticos para vehículos comerciales, también el consumo de combustible juega, sin embargo, un papel importante, de modo que los neumáticos deben presentar una resistencia a la rodadura lo más baja posible. Por lo tanto, mejoras en el sector de neumáticos para vehículos comerciales, por ejemplo en el caso del desgaste, deberían tener lugar, por lo tanto, a un nivel lo más constante posible de la resistencia a la rodadura.
 - A partir del documento EP 0 899 287 B1 se conoce ya mejorar el comportamiento al desgaste y la adherencia en mojado de un neumático para vehículo, debido a que la mezcla de cauchos para la banda de rodadura contiene 50 a 90 phr de un caucho con una temperatura de transición vítrea T_g de -110 a -80°C, p. ej. polibutadieno, 10 a 50 phr de un caucho con una temperatura de transición vítrea T_g de -79 a +20°C, p. ej., E-SBR, y 15 a 50 phr de una resina elegida del grupo consistente en resinas hidrocarbonadas, resinas de fenol/acetileno, resinas derivadas de colofonio o sus mezclas.
 - El documento US 7.084.228 B2 da a conocer, para la mejora del comportamiento al desgaste de neumáticos para vehículos, el empleo de resinas en la mezcla de la banda de rodadura en combinación con 40 a 100 phr de un elastómero de dieno con una temperatura de transición vítrea T_g de -65 a -10°C, p. ej. S-SBR y 0 a 60 phr de un elastómero de dieno con una temperatura de transición vítrea T_g de -110 a -80°C, p. ej. polibutadieno.
 - También, a partir del documento WO 02/072688 A1 y del documento WO 02/072689 A1 se conoce ya la combinación de resinas especiales con cauchos con bajas temperaturas de transición vítrea T_g en mezclas de bandas de rodadura de neumáticos para reducir el desgaste de neumáticos para vehículos. En los documentos antes mencionados se emplea en calidad de elastómero de dieno con una temperatura de transición vítrea T_g de -110 a -80°C, polibutadieno. Composiciones de mezclas que habitualmente se emplean para
- El documento EP 1 526 002 A1 se refiere a un neumático para vehículo, cuya base de la banda de rodadura (en el caso de bandas de rodadura con una estructura cubierta/base de la parte de la banda de rodadura que *no* entra en contacto con la calzada) se compone de una mezcla de cauchos que, entre otros, contiene al menos un caucho de dieno y 0,5 a 10 phr de al menos una resina hidrocarbonada aromática. En esta mezcla base, debe resolverse el conflicto objetivo entre adherencia verde, elevado módulo estático y baja Heat-Build-Up (acumulación de calor).

bandas de rodadura de vehículos comerciales, no se dan a conocer explícitamente en los documentos.

- También el documento EP 1589068 A1 se refiere a una mezcla de cauchos, en particular para la base de la banda de rodadura de neumáticos para vehículos. Ésta está exenta de aceites del proceso aromáticos y contiene caucho natural (NR) y caucho de butadieno (BR) en mezcla, así como 4 phr de resina adhesiva. El documento EP 1589068 A1 tiene por misión habilitar mezclas de cauchos cuyos vulcanizados se distingan por una flexibilidad mayor con una rigidez (módulo) elevada simultánea, de la cual, para la aplicación en una base de un neumático para vehículos, debe resultar una elevada comodidad de marcha y una mejor manipulación.
- En el documento WO 2008/133676 A1 se da a conocer una capa de caucho vulcanizado entre la carcasa y la banda de rodadura ("cushion gum") para la unión mejorada de la banda de rodadura de un neumático a la carcasa en el recauchutado de neumáticos ("retread"). Esta capa contiene 5 a 60 phr de una resina hidrocarbonada plastificante, en donde en una mezcla de cauchos que contiene 100 phr de NR se consiguen propiedades de desgarre mejoradas, con 15 phr de una resina de terpeno en lugar de 15 phr de aceite.

El documento EP 1808456 A1 se refiere a una mezcla de cauchos sin aceites del proceso aromáticos, en particular para bandas de rodadura de neumáticos para vehículos que contiene al menos un caucho de dieno y 5 a 30 phr de al menos una resina. Una mezcla de cauchos de este tipo con ESBR (caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión), 80 phr del negro de carbono N 121 y una combinación a base de 20 phr de TDAE y 10 phr de una resina de cumarona-indeno con un punto de reblandecimiento de 10°C, alcanza en la banda de rodadura de neumáticos para vehículos propiedades de desgarre mejoradas con una resistencia a la rodadura constante.

La invención tiene por misión habilitar neumáticos para vehículos comerciales en los que se resuelva a un nivel elevado el conflicto objetivo a base de desgaste, resistencia a la rodadura y agarre en mojado.

El problema se resuelve, de acuerdo con la invención, debido a que al menos la parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la calzada se compone de una mezcla de cauchos vulcanizada con azufre que contiene

- 90 a 50 phr (partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los cauchos totales en la mezcla) de caucho natural,
- 10 a 50 phr de al menos un polibutadieno con una temperatura de transición vítrea T_g de -110 a 65 $^{\circ}$ C y
- 5 a 50 phr de al menos una resina hidrocarbonada alifática y/o aromática, con un punto de reblandecimiento (anillo y bola conforme a la norma ASTM E 28) de 0 a 150°C y un peso molecular medio M_n menor que 2000 g/mol, así como una polidispersidad $D = M_w/M_n$ de 1 a 5.

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

Mediante la combinación especial de caucho natural con al menos un polibutadieno con una baja temperatura de transición vítrea y al menos una resina especial con las propiedades antes mencionadas en las cantidades citadas, se consigue mejorar claramente el comportamiento al desgaste de una mezcla para bandas de rodadura, no observándose al mismo tiempo la disminución de la adherencia en mojado a reseñar habitualmente mediante la adición de polibutadieno y siendo baja la resistencia a la rodadura en el neumático resultante.

La mezcla de cauchos para la parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la calzada contiene 90 a 50 phr de caucho natural (NR), tratándose de poliisopreno sintetizado por vía bioquímica en vegetales, con un contenido en cis-1,4 de más de 99%.

Como otro caucho, la mezcla de cauchos contiene 10 a 50 phr de al menos un polibutadieno (BR) con una temperatura de transición vítrea T_g de -110 a -65°C. Polibutadienos con temperaturas de transición vítrea en este intervalo se pueden obtener, p. ej., mediante polimerización en disolución en presencia de catalizadores del tipo de las tierras raras.

Adicionalmente al caucho natural y a los polibutadienos antes mencionados, la mezcla de cauchos para la banda de rodadura puede contener también todavía otros tipos de cauchos tales como, p. ej., polibutadienos con temperaturas de transición vítrea elevadas, poliisopreno sintético, copolímeros de estireno-butadieno (SBR), terpolímeros de estireno-butadieno, copolímeros de isopreno-butadieno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o cauchos de etileno-propileno-dieno (EPDM). Los otros tipos de cauchos pueden presentarse en este caso también en forma funcionalizada.

Se ha comprobado como particularmente ventajoso en relación con el agarre en mojado, el desgaste y la resistencia a la rodadura que la mezcla de cauchos de la banda de rodadura contenga 80 a 55 phr de caucho natural y 20 a 45 phr de al menos un polibutadieno con una temperatura de transición vítrea T_q de -110 a -65°C.

Conforme a un perfeccionamiento ventajoso de la invención, al menos un polibutadieno presenta una temperatura de transición vítrea T_q de -110 a -85°C.

La mezcla de cauchos para la parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la calzada contiene 5 a 50 phr, preferiblemente 5 a 25 phr de al menos una resina hidrocarbonada alifática y/o aromática, con un punto de reblandecimiento (anillo y bola conforme a la norma ASTM E 28) de 0 a 150°C y un peso molecular medio M_n menor que 2000 g/mol, así como una polidispersidad $D = M_w/M_n$ de 1 a 5. Sin embargo, también pueden emplearse varias resinas en mezcla.

Preferiblemente, la resina hidrocarbonada alifática y/o aromática se elige del grupo consistente en resinas de

3

15

10

5

20

30

25

35

40

50

45

55

60

terpeno, C_5 , C_9 , cumarona-dieno y diciclopentadieno (DCPD), resina aromática preparada a partir de α -metilestireno, así como copolímeros a base de los monómeros de estos tipos de resina. Resinas no adecuadas de acuerdo con la invención son resinas polares tales como resinas fenólicas que no determinan ninguna mejora en el desgaste. Las resinas C_5 o bien C_9 son resinas hidrocarbonadas que se basan en diferentes monómeros C_5 o bien C_9 .

Conforme a un perfeccionamiento preferido de la invención, en el caso de la resina hidrocarbonada se trata de una resina hidrocarbonada aromática, preferiblemente de una resina aromática preparada a partir de α -metilestireno. Estas resinas determinan un comportamiento al desgaste particularmente bueno.

La mezcla de cauchos puede contener materiales de carga, pudiendo emplearse los más diversos materiales de carga conocidos por el experto en la materia tales como negro de carbono, ácido silícico, aluminosilicatos, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

5

20

25

30

35

40

45

50

55

60

Con el fin de optimizar el desgaste y las propiedades al desgarre para el neumático de vehículos comerciales, se ha manifestado ventajoso que la mezcla de cauchos de la banda de rodadura contenga menos de 60 phr, en particular menos de 50 phr de ácido silícico.

En el caso de los ácidos silícicos puede tratarse de ácidos silícicos habituales para mezclas de cauchos para neumáticos. Es particularmente preferido que se utilice un ácido silícico precipitado, finamente dividido que presente una superficie de nitrógeno (superficie BET) (conforme a las normas DIN 66131 y 66132) de 35 a 350 m²/g, preferiblemente de 145 a 270 m²/g y una superficie CTAB (conforme a la norma ASTM D 3765) de 30 a 350 m²/g, preferiblemente de 100 a 285 m²/g. Ácidos silícicos de este tipo conducen, p. ej. en mezclas de cauchos para bandas de rodadura de neumáticos, a propiedades físicas particularmente buenas de los vulcanizados. Además, mediante una reducción del tiempo de mezcladura, con propiedades del producto constantes, pueden resultar ventajas en el tratamiento de la mezcla que conduzcan a una productividad mejorada. En calidad de ácidos silícicos pueden pasar a emplearse, por consiguiente, p. ej. tanto los del tipo VN3 (nombre comercial) de la razón social Degussa como también ácidos silícicos altamente dispersables, los así denominados ácidos silícicos HD (p. ej. Ultrasil 7000 de la razón social Degussa).

Para mejorar la aptitud para el tratamiento y para la unión del ácido silícico y de otros materiales de carga polares, eventualmente presentes, al caucho de dieno, pueden emplearse agentes de acoplamiento de silano en mezclas de cauchos. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante la mezcladura del caucho o bien de la mezcla de cauchos (in situ) o ya antes de la adición del material de carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). En calidad de 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 el uso en mezclas de cauchos. Agentes de acoplamiento de este tipo, conocidos a partir del estado de la técnica, son organosilanos bifuncionales que en el átomo de silicio poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo de partida y que presentan, en calidad de otra funcionalidad, un grupo que, eventualmente después de la disociación, puede pasar a formar parte de una reacción química con los dobles enlaces del polímero. En el caso del grupo mencionado en último lugar puede tratarse, p. ej., de los siguientes grupos químicos: -SCN, -SH, -NH₂ o -S_x- (con x = 2-8). Así, en calidad de agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse, p. ej., 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre tales como, p. ej., 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el correspondiente disulfuro, o también mezclas a base de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos en los diversos sulfuros. En este caso, TESPT puede añadirse, por ejemplo, también como mezcla con negro de carbono industrial (nombre comercial X50S de la razón social Degussa). 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 describe 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 son comercializados bajo el nombre NXT en diferentes variantes por la razón social Momentive Performance Materials, EE.UU., o aquellos que se comercializan bajo el nombre VP Si 363 por la razón social Evonik Industries, Alemania.

Los agentes de acoplamiento de silano se emplean en cantidades de 0,2 a 30 partes en peso, preferiblemente 1 a 15 partes en peso referidas a 100 partes en peso de material de carga, en particular ácido silícico, dado que entonces puede tener lugar una unión óptima del material de carga al o a los cauchos.

En calidad de material de carga, la mezcla de cauchos contiene para la parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la calzada, conforme a un perfeccionamiento preferido de la invención, 30 a 60 phr, preferiblemente 45 a 55 phr de negro de carbono, p. ej. negros de carbono que, según la clasificación ASTM, pertenecen a las series 100 ó 200 tal como el negro de carbono del tipo N121, para propiedades al desgarre y al desgarre progresivo óptimas en el caso de empleo en vehículos comerciales.

La mezcla de cauchos para la banda de rodadura puede presentar, aparte de las sustancias mencionadas, además otros aditivos tales como, p. ej., plastificantes (p. ej. plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, MES (mild extraction solvate – solvato de extracción suave), aceites RAE, TDAE (treated distillate aromatic extract - extracto aromático destilado y tratado), aceites a base de materias primas renovables (tales como, p. ej., aceite de colza o cauchos facticios), los así denominados aceites BTL (tal como se dan a conocer en la solicitud con el número de solicitud DE 10 2008 035962.9) o polímeros líquidos (tal como, p. ej., polibutadieno líquido)).

5

20

25

30

35

40

45

60

Además, la mezcla de cauchos para la banda de rodadura puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales. A estos aditivos pertenecen agentes protectores frente al envejecimiento tales como, p. ej., N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) y otras sustancias tal como se conocen, por ejemplo, de J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnilk, 2ª edición, editorial Hüthig Buch, Heidelberg, 1991, págs. 42-48, activadores tales como, p. ej., ácidos grasos (p. ej. ácido esteárico), ceras, resinas y coadyuvantes de la masticación tales como, p. ej., disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD).

La vulcanización se lleva a cabo en presencia de azufre o de donantes de azufre, pudiendo actuar algunos donantes de azufre al mismo tiempo como aceleradores de la vulcanización. Azufre o donantes de azufre se añaden a la mezcla de cauchos en la última etapa de mezcladura, en las cantidades habituales para el experto en la materia (0,4 a 4 phr, azufre, preferiblemente en cantidades de 1,5 a 2,5 phr).

Además de ello, la mezcla de cauchos para la banda de rodadura puede contener sustancias que afectan a la vulcanización tales como aceleradores de la vulcanización, retardantes de la vulcanización y activadores de la vulcanización en cantidades habituales con el fin de controlar el tiempo necesario y/o la temperatura necesaria de vulcanización y mejorar las propiedades de vulcanización. Los aceleradores de la vulcanización pueden elegirse en este caso, por ejemplo, de los siguientes grupos de aceleradores: aceleradores de tiazol tal como, p. ej., 2-mercaptobenzotiazol, aceleradores de sulfenamida tal como, p. ej., benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida (CBS), aceleradores de guanidina tal como, p. ej., N,N'-difenilguanidina (DPG), aceleradores de ditiocarbamato tal como, p. ej., dibencilditiocarbamato de zinc, disulfuros, tiofosfatos, aceleradores de tiuram. Los aceleradores pueden emplearse también en combinación entre sí, pudiendo resultar efectos sinérgicos.

La preparación de la mezcla de cauchos para la parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la calzada tiene lugar de un modo habitual, preparándose primeramente, por norma general, una mezcla base que contiene todos los componentes, con excepción del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización), en una o varias etapas de mezcladura y, a continuación, mediante la adición del sistema de vulcanización, se crea la mezcla acabada. A continuación, se continúa elaborando la mezcla, p. ej. mediante un proceso de extrusión y se incorpora en el molde correspondiente de una pieza en bruto de la banda de rodadura. La pieza elemental en bruto de la banda de rodadura se dispone como es conocido en la fabricación de la pieza elemental en bruto del neumático para vehículos comerciales. La banda de rodadura puede enrollarse, sin embargo, también en una pieza elemental en bruto de neumático que ya contiene todas las partes del neumático, a excepción de la banda de rodadura, en forma de una estrecha tira de mezcla de cauchos. Después del acabado de la pieza elemental en bruto del neumático para vehículos de servicio, ésta se vulcaniza en un molde de vulcanización. Los neumáticos para vehículos comerciales resultantes se distinguen por un escaso desgaste con una baja resistencia a la rodadura y una buena adherencia en mojado.

La invención se ha de explicar ahora con mayor detalle con ayuda de ejemplos comparativos y de realización que están recopilados en la Tabla 1.

En el caso de todos los ejemplos de mezcla contenidos en las tablas, los datos cuantitativos indicados son partes en peso que se refieren a 100 partes en peso de caucho total (phr). Las mezclas comparativas se distinguen con una V, y las mezclas para los neumáticos de vehículos comerciales de acuerdo con la invención, se distinguen con una E. La mezcla 1(V) es una mezcla para banda de rodadura para neumáticos sin resinas. Las mezclas V(4) a V(9) son mezclas comparativas que en lugar de caucho natural contienen copolímeros de estireno-butadieno. En el caso de las mezclas que contienen resinas se adaptaron el grado de llenado así como las cantidades de azufre y acelerador con el fin de configurar casi con la misma dureza las mezclas, es decir, con el fin de compensar la "dilución" por parte de la resina.

La preparación de las mezclas tuvo lugar bajo condiciones habituales en varias etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas, se crearon probetas mediante vulcanización durante 20 minutos bajo presión a 160°C, y con estas probetas se determinaron las propiedades de los materiales, típicas para la industria del caucho, con los procedimientos de ensayo indicados en lo que sigue.

- dureza Shore A a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 505
- elasticidad al rebote a la temperatura ambiente y 70°C, conforme a la norma DIN 53 512
- resistencia a la tracción a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 504
- alargamiento al desgarre a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 504
- 5 valor de tensión (módulo) al 50 y 300% de alargamiento a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 504
 - resistencia al desgarre progresivo según Graves a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 515
 - factor de pérdida δ_{max} a 55°C como valor máximo a lo largo del barrido de dilatación a partir de la medición dinámica-mecánica conforme a la norma DIN 53 513
 - desgaste a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 516

10

15

20

25

Tabla 1

Componentes	Unidad	1(V)	2(E)	3(E)	4(V)	5(V)	6(V)	7(V)	8(V)	9(V)
Caucho natural	phr	60	60	60	0	0	0	0	0	0
Polibutadieno ^a	phr	40	40	40	40	40	40	40	40	40
S-SBR ^b	phr	0	0	0	60	60	60	0	0	0
E-SBR ^c	phr	0	0	0	0	0	0	60	60	60
Negro de carbono N121	phr	45	50	50	45	50	50	45	50	50
Resina C ₅ ^d	phr	0	0	14	0	0	14	0	0	14
Resina arom. ^e	phr	0	14	0	0	14	0	0	14	0
Agente protector frente	phr	3	3	3	3	3	3	3	3	3
al envejecimiento										
Cera protectora del	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2
ozono										
Óxido de zinc	phr	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Ácido esteárico	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Acelerador	phr	1,3	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4
Azufre	phr	1,3	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4	1,3	1,4	1,4
Propiedades										
Dureza Shore A a TA	Shore	63	60	60	65	62	63	63	59	61
	Α									
Elasticidad al rebote a	%	55	48	46	47	41	41	44	39	38
TA										
Elasticidad al rebote a 70°C	%	64	61	60	57	52	51	54	51	49
Resistencia a la tracción	MPa	21,8	22,0	20,7	19,3	19,5	18,9	19,9	20,1	18,6
a TA										
Alargamiento al desgarre a TA	%	464	532	522	499	527	544	489	555	547
Valor de tensión 50%	MPa	1,5	1,3	1,2	1,4	1,4	1,4	1,4	1,2	1,2
Valor de tensión 300%	MPa	13,2	11,1	10,5	10,2	9,8	9,2	11,2	9,4	9,1
Resistencia al desgarre	N/mm	46	50	48	34	33	32	29	36	32
progresivo										
tan δ _{máx} a 55°C	-	0,120	0,139	0,142	0,174	0,190	0,202	0,184	0,195	0,215
desgaste	mm ³	14	19	24	39	36	23	36	43	32

A partir de la Tabla 1 se puede observar que mediante la combinación de caucho natural con polibutadieno y resina se obtiene una mezcla que en el neumático determina un bajo desgaste (véase desgaste DIN), una baja resistencia a la rodadura, lo cual se refleja en una elevada elasticidad al rebote a 70°C y un bajo factor de pérdida tan $\delta_{\text{máx}}$ a 55°C, y un buen agarre en mojado, lo cual se refleja en una baja elasticidad al rebote a temperatura ambiente. Si en lugar del caucho natural se emplean copolímeros de estireno-butadieno (mezclas 4(V) a 9(V)), se manifiestan valores

^a polibutadieno alto-cis, T_g = -105°C ^b copolímero de estireno-butadieno polimerizado en disolución, contenido en estireno: 25% en peso, proporción de vinilo, aprox. 11%, $T_g = -69$ °C

^c copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión, contenido en estireno: 23,5% en peso, proporción de vinilo, aprox. 16%, $T_g = -55$ °C

 $^{^{\}rm d}$ resina ${\rm C}_5$ alifática, punto de reblandecimiento, aprox. 100°C, ${\rm M}_{\rm n}$ = 1200 g/mol, D = 2,9, Escorez 1102, Exxon Mobil Central Europe Holding GmbH

e resina aromática a partir de α-metilestireno, punto de reblandecimiento, aprox. 85°C, M_n = 648 g/mol, D = 1,88, Sylvares SA 85, Arizona Chemical

ES 2 429 524 T3

peores en relación con la resistencia a la rodadura y el desgaste.

También es digno de mención que las mezclas 2(E) y 3(E) se distingan por una elevada resistencia al desgarre progresivo, lo cual, ante todo en neumáticos de vehículos comerciales, conduce a una duración mayor, dado que los cortes en la banda de rodadura no acceden tan rápidamente hasta el cinturón del cordón de acero, sensible a la corrosión.

Valores particularmente buenos en relación con el desgaste se alcanzan, tal como lo demuestra la mezcla 2(E), con resinas hidrocarbonadas aromáticas.

10

5

REIVINDICACIONES

- 1.- Neumático para vehículos comerciales con una banda de rodadura, en donde al menos la parte de la banda de rodadura que entra en contacto con la calzada se compone de una mezcla de cauchos vulcanizada con azufre que contiene
 - 90 a 50 phr (partes en peso, referidas a 100 partes en peso de los cauchos totales en la mezcla) de caucho natural.
 - 10 a 50 phr de al menos un polibutadieno con una temperatura de transición vítrea $T_{\rm g}$ de -110 a 65°C y
- 10 5 a 50 phr de al menos una resina hidrocarbonada alifática y/o aromática, con un punto de reblandecimiento (anillo y bola conforme a la norma ASTM E 28) de 0 a 150°C y un peso molecular medio M_n menor que 2000 g/mol, así como una polidispersidad D = M_w/M_n de 1 a 5.
- 2.- Neumático para vehículos comerciales según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de cauchos de la banda de rodadura contiene 80 a 55 phr de caucho natural y 20 a 45 phr de al menos un polibutadieno con una temperatura de transición vítrea T_q de -110 a -65°C.
 - 3.- Neumático para vehículos comerciales según la reivindicación 1 ó 2, caracterizado por que el al menos un polibutadieno presenta una temperatura de transición vítrea T_q de -110 a -85°C.
 - 4.- Neumático para vehículos comerciales según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que la resina hidrocarbonada alifática y/o aromática se elige del grupo consistente en resinas de terpeno, C_5 , C_9 , cumaronadieno y diciclopentadieno (DCPD), resina aromática preparada a partir de α -metilestireno, así como copolímeros a base de los monómeros de estos tipos de resina.
 - 5.- Neumático para vehículos comerciales según la reivindicación 4, caracterizado por que la resina hidrocarbonada es una resina hidrocarbonada aromática.
- Neumático para vehículos comerciales según la reivindicación 5, caracterizado por que la resina hidrocarbonada
 aromática es una resina preparada a partir de α-metilestireno.
 - 7.- Neumático para vehículos comerciales según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la mezcla de cauchos de la banda de rodadura contiene 5 a 25 phr de una resina hidrocarbonada alifática y/o aromática.
 - 8.- Neumático para vehículos comerciales según al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que la mezcla de cauchos de la banda de rodadura contiene menos de 60 phr, preferiblemente menos de 50 phr de ácido silícico.
- 40 9.- Neumático para vehículos comerciales según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que la mezcla de cauchos de la banda de rodadura contiene 30 a 60 phr, preferiblemente 45 a 55 phr de negro de carbono.

20

5

25

35