

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 563 301**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 9/00 (2006.01)
C08K 5/01 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08L 91/08 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **03.07.2013 E 13174984 (8)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.12.2015 EP 2821247**

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

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:
**SCHWARZENDAHL, CORINNA;
TANG, HON PENG;
BUSCH, VERENA;
PIETAG, THOMAS y
FRANCKE, MARTIN**

74 Agente/Representante:
LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 563 301 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 y neumático de vehículo

La invención se refiere a una mezcla de caucho y a un neumático de vehículo.

5 Es conocido que los neumáticos de vehículo contienen componentes que ralentizan claramente el envejecimiento y la oxidación de los cauchos contenidos y demás componentes y, por consiguiente, influyen positivamente sobre la durabilidad a lo largo de una vida útil relativamente larga del neumático.

10 Además, sin embargo, también es conocido que agentes protectores frente al envejecimiento y ceras protectoras frente al ozono, contenidos en los componentes externos de neumáticos de vehículo pueden migrar a la superficie y formar allí una película visible. Esta denominada eflorescencia actúa de nuevo desventajosamente sobre el aspecto óptico del neumático de vehículo.

En el documento EP 0867472 A1 se da a conocer una mezcla de caucho para la pared lateral de neumáticos de vehículo, que contiene una cera que contiene un componente con 45 o más átomos de carbono en una cantidad de 3 a 10% en peso.

15 También en el documento EP 1876037 B1 se describe una mezcla de caucho que contiene cera de parafina, para la pared lateral de neumáticos de vehículo.

El documento EP 0490533 B1 da a conocer una mezcla de caucho que contiene caucho natural y polipropileno, así como una mezcla de cera de parafina, cuyo contenido en hidrocarburos con 31 a 44 átomos de carbono asciende en cada caso a no menos de 2 por ciento en peso.

20 Los documentos mencionados tienen en común que con la composición de la mezcla de caucho se ha de mejorar el aspecto óptico y/o la resistencia al agrietamiento.

25 Ante los antecedentes del estado de la técnica, la invención tiene entonces por misión proporcionar una mezcla de caucho para componentes externos de neumáticos de vehículo que muestre una mejora adicional en relación con el comportamiento frente a la eflorescencia, en donde la estabilidad frente al envejecimiento, así como las restantes propiedades físicas tales como resistencia a la tracción y/o dureza y/o propiedades de agrietamiento y/o elasticidades de rebote no se vean negativamente perjudicadas y/o sean mejoradas.

El problema se resuelve, conforme a la invención, porque la mezcla de caucho contiene los siguientes componentes:

- 15 a 55 phr de al menos un poliisopreno natural y/o 15 a 55 phr de al menos un poliisopreno sintético y
- 15 a 85 phr de al menos un polibutadieno y
- 30 - 60 a 100 phr de al menos un negro de carbono y
- 1 a 10 phr de al menos una cera protectora frente al ozono, en donde la cera protectora frente al ozono contiene hidrocarburos no ramificados con la siguiente distribución de la longitud de cadena, consistente en al menos las tres zonas A y B y C:
 - 35 i. zona A: hidrocarburos con 26 a 31 átomos de carbono
 - ii. zona B: hidrocarburos con 32 a 36 átomos de carbono
 - iii. zona C: hidrocarburos con 37 a 47 átomos de carbono

en donde las proporciones cuantitativas relativas de las zonas de A a B a C ascienden a 0,7 hasta 1,5 a 1 a 0,6 hasta 1,4.

40 Sorprendentemente, la mezcla de caucho con la combinación de los componentes mencionados muestra un comportamiento frente a la eflorescencia particularmente bajo, lo cual se manifiesta en un aspecto óptico mejorado de la mezcla de caucho después de un tiempo correspondiente.

45 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.

La mezcla de caucho de acuerdo con la invención contiene 15 a 55 phr de al menos un poliisopreno natural y/o 15 a 55 phr de al menos un poliisopreno sintético.

Preferiblemente, la cantidad de poliisopreno natural y/o sintético asciende a 18 hasta 55 phr, de manera particularmente preferida a 18 hasta 45 phr.

Esto significa que también es imaginable una combinación de poliisopreno natural y sintético.

5 En una forma de realización particularmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 35 a 45 phr al menos de un poliisopreno natural y/o sintético. Esto significa que también es imaginable una combinación de poliisopreno natural y sintético. Preferiblemente, en esta forma de realización se trata, sin embargo, de poliisopreno natural. Una mezcla de caucho de este tipo muestra una buena procesabilidad, así como, en el perfil de cuerno de neumáticos de vehículo, un comportamiento frente a la eflorescencia particularmente bueno, así como propiedades de agrietamiento y de abrasión comparativamente buenas, en particular después del envejecimiento.

10 Con ello, en el caso del poliisopreno natural y del poliisopreno sintético se puede tratar de todos los tipos conocidos por el experto en la materia.

La mezcla de caucho de acuerdo con la invención contiene 15 a 85 phr, preferiblemente 51 a 85 phr de al menos un polibutadieno.

15 En una forma de realización particularmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 51 a 75 phr, de manera muy particularmente preferida 55 a 65 phr de al menos un polibutadieno. Una mezcla de caucho de este tipo muestra una buena procesabilidad, así como, en particular en el perfil de cuerno de neumáticos de vehículo, un comportamiento frente a la eflorescencia particularmente bueno, así como propiedades de agrietamiento y de abrasión comparativamente buenas, en particular después del envejecimiento.

20 En el caso del polibutadieno (BR, caucho de butadieno) 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 caucho de butadieno con una proporción cis mayor que o igual a 90% en peso como tipo de alto-cis y designándose caucho de butadieno 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 vulcanizado particularmente buenas de la mezcla de caucho. El polibutadieno empleado puede estar modificado en los grupos extremos.

30 Conforme a un perfeccionamiento ventajoso de la invención, en la mezcla de caucho está contenido, además, al menos otro caucho de dieno, entrando en consideración todos los cauchos de dieno conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente, conforme al perfeccionamiento ventajoso, en la mezcla de caucho está contenido al menos un caucho de estireno-butadieno. En el caso del caucho de estireno-butadieno (copolímero de estireno-butadieno) puede tratarse de un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en disolución (S-SBR) con un contenido en estireno, referido al polímero, de aprox. 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, el cual se puede preparar, 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).

35 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.

40 La mezcla de caucho de acuerdo con la invención contiene 60 a 100 phr, preferiblemente 61 a 100 phr de al menos un negro de carbono. Una mezcla de caucho de este tipo muestra una buena procesabilidad, así como, en particular en el perfil de cuerno de neumáticos de vehículo, un comportamiento frente a la eflorescencia particularmente bueno, así como propiedades de agrietamiento y abrasión comparativamente buenas, en particular después del envejecimiento.

45 En una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 61 a 80 phr, de manera particularmente preferida 67 a 80 phr de al menos un negro de carbono.

En este caso, son imaginables todos los tipos de negro de carbono conocidos por el experto en la materia.

50 Preferiblemente, sin embargo, se emplea al menos un negro de carbono que presenta un índice de adsorción de yodo conforme a la norma ASTM D 1510 de 15 a 100 g/kg, preferiblemente de 30 a 100 g/kg, de manera particularmente preferida de 50 a 100 g/kg, y un índice de DPB conforme a la norma ASTM D 2414 de 30 a 150 ml/100 g, preferiblemente de 50 a 150 ml/100 g, de manera particularmente preferida de 100 a 150 ml/100 g.

Con ello, en el caso de la aplicación en el neumático de vehículo se alcanzan propiedades de resistencia a la rodadura y/o de agrietamiento particularmente buenas.

También es imaginable emplear en la mezcla de caucho de acuerdo con la invención dos negros de carbono diferentes que caigan en los intervalos arriba mencionados.

5 Conforme a una forma de realización preferida de la invención, se emplea al menos un negro de carbono que presenta un índice de adsorción de yodo conforme a la norma ASTM D 1510 de 80 a 100 g/kg y un índice de DBP conforme a la norma ASTM D 2414 de 115 a 127 ml/100 g.

La mezcla de caucho de acuerdo con la invención puede contener, junto a negro de carbono, además otras cargas polares y/o no polares conocidas.

10 Preferiblemente, en la mezcla de caucho de acuerdo con la invención el negro de carbono está contenido como única carga o como carga principal, es decir, la cantidad de negro de carbono es claramente mayor que la cantidad de otras cargas eventualmente contenidas. Para el caso de que junto a negro de carbono esté contenida otra carga, en el caso de ésta se trata preferiblemente de ácido silícico. Por consiguiente, también es imaginable que la mezcla de caucho de acuerdo con la invención contenga negro de carbono y ácido silícico tal como, p. ej., 20 a 100 phr de negro de carbono en combinación con 0,1 a 10 phr de ácido silícico. En el caso de los ácidos silícicos se puede 15 tratar de 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 distribuido 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 130 a 235 m²/g, y una superficie según CTAB (conforme a la norma ASTM D 3765) de 30 a 400 m²/g, preferiblemente de 30 a 250 m²/g, de manera particularmente preferida de 20 100 a 250 m²/g y de manera muy particularmente preferida de 125 a 230 m²/g. Ácidos silícicos de este tipo conducen a propiedades físicas particularmente buenas de los vulcanizados. Además, en este caso 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 (norme comercial) de la razón social Evonik como ácidos silícicos altamente 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 en el caucho de dieno pueden emplearse en mezclas de caucho agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la materia.

30 De manera particularmente preferida, la mezcla de caucho está, sin embargo, exenta de otras cargas, a excepción de negro de carbono, es decir, en esta forma de realización preferida, la mezcla de caucho contiene 0 phr de otra carga. Por consiguiente, en esta forma de realización no es necesaria dosificación alguna de una segunda carga.

El óxido de zinc no se considera como carga en el marco de la presente invención.

35 Es esencial para la invención que la mezcla de caucho contenga 1 a 10 phr de al menos una cera protectora frente al ozono, conteniendo la cera protectora frente al ozono hidrocarburos no ramificados con la siguiente distribución de la longitud de cadena consistente en al menos las tres zonas A y B y C:

zona A: hidrocarburos con 26 a 31 átomos de carbono

zona B: hidrocarburos con 32 a 36 átomos de carbono

zona C: hidrocarburos con 37 a 47 átomos de carbono,

40 en donde las proporciones cuantitativas relativas de las zonas de A a B a C ascienden a 0,7 hasta 1,5 a 1 a 0,6 hasta 1,4.

En este caso, son imaginables todas las ceras protectores frente al ozono conocidas por el experto en la materia. Preferiblemente, la cera protectora frente al ozono es una cera de parafina.

45 La determinación de la distribución de la longitud de cadena tiene lugar mediante cromatografía de gases acoplada con un detector de la ionización de llama (GC-FID). La realización y evaluación tienen lugar conforme al método EWF (Federación Europea de Ceras).

50 Para cada una de las longitudes de cadena de los hidrocarburos no ramificados se determina la proporción cuantitativa relativa. Por "proporción cuantitativa relativa de un hidrocarburo no ramificado" se entiende en el marco de la presente invención la proporción de la superficie pico o bien la superficie señal de un hidrocarburo, referida a la totalidad de toda las superficies pico o bien superficies señal de la cera protectora frente al ozono.

La proporción cuantitativa relativa de cada una de las zonas A, B y C se calcula mediante la suma de las distintas proporciones cuantitativas relativas de los hidrocarburos no ramificados en cada caso correspondientes (n-alcanos).

Se prefiere que la relación de hidrocarburos no ramificados (n, normales) a ramificados (iso) de la cera protectora frente al ozono, referida a la totalidad de la cera protectora frente al ozono, es decir, la distribución de la longitud de cadena total incluidas las zonas A, B y C ascienda a 95 a 5 hasta 65 a 35.

Por hidrocarburos no ramificados, el experto en la materia entiende n-alcanos.

5 Además, se prefiere que la proporción cuantitativa relativa de cada uno de los hidrocarburos no ramificados individuales con un número de átomos de carbono de 26 a 47 de la cera protectora frente al ozono no rebase 5,5%. Esto significa que la distribución de la longitud de cadena de los hidrocarburos no ramificados con 26 a 47 átomos de carbono es relativamente plana.

10 Con una distribución de la longitud de cadena de este tipo de la cera protectora frente al ozono se alcanza en la mezcla de caucho de acuerdo con la invención un comportamiento frente a la eflorescencia particularmente bajo y, con ello, bueno.

15 La cera protectora frente al ozono contiene, tal como se ha descrito arriba, hidrocarburos no ramificados con una longitud de cadena de 26 a 47 átomos de carbono. Además, la cera protectora frente al ozono puede contener hidrocarburos no ramificados con una longitud de cadena de 25 o menos átomos de carbono y/o 48 o más átomos de carbono.

Además, se prefiere que la cera protectora frente al ozono contenga n-alcanos con 25 o menos y 48 o más átomos de carbono en una proporción cuantitativa total de 0 a 18%. En este caso, la proporción cuantitativa total de los n-alcanos con 25 o menos átomos de carbono asciende preferiblemente a 5 hasta 12% y la proporción cuantitativa total de los n-alcanos con 48 o más átomos de carbono asciende preferiblemente a 0 hasta 6%.

20 La cera protectora frente al ozono descrita está contenida en la mezcla de caucho de acuerdo con la invención en cantidades de 1 a 10 phr, preferiblemente de 1 a 5 phr, de manera particularmente preferida de 1 a 3 phr.

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

25 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., óxido de zinc y ácidos grasos (p. ej., ácido esteárico),

c) resinas tales como resinas de fenol y/o resinas alifáticas,

d) coadyuvantes de la masticación tales como, p. ej., disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD),

30 e) plastificantes tal como se describen más adelante.

La proporción cuantitativa de la cantidad total de aditivos adicionales asciende a 3 hasta 150 phr, preferiblemente a 3 hasta 100 phr y de manera particularmente preferida a 5 hasta 80 phr.

En la proporción cuantitativa total de los aditivos adicionales se encuentran todavía 0,1 a 4 phr, preferiblemente 0,1 a 3,8 phr, de manera particularmente preferida 2 a 3,8 phr de óxido de zinc (ZnO).

35 En este caso, se puede tratar de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por el experto en la materia tales como, p. ej., granulado o polvo de ZnO. El óxido de zinc utilizado habitualmente presenta, por norma general, una superficie según BET menor que 10 m²/g. Sin embargo, también puede utilizarse el denominado óxido de nano-zinc con una superficie según BET de 10 a 60 m²/g.

40 En la mezcla de caucho pueden estar presentes todavía 0 a 70 phr, preferiblemente 0,1 a 60 phr, preferiblemente 0,1 a 50 phr de al menos un plastificante que pertenece a los aditivos. Este plastificante se elige del grupo consistente en aceites minerales y/o plastificantes sintéticos y/o ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos y/o resinas y/o facticios y/o glicéridos y/o terpenos y/o aceites de biomasa-a-líquido (aceites BTL) y/o aceites de caucho-a-líquido (aceites RTL) y/o polímeros líquidos, siendo particularmente preferidos los aceites minerales. En el caso de utilizar aceite mineral, éste se elige preferiblemente del grupo consistente en DAE (Extractos Aromáticos Destilados) y/o RAE (Extractos Aromáticos Residuales) y/o TDAE (Extractos Aromáticos Destilados Tratados) y/o MES (Disolventes Extraídos Suaves) y/o aceite nafténico.

45 La vulcanización se lleva a cabo en presencia de azufre o donantes de azufre con ayuda de aceleradores de la vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de la vulcanización al mismo tiempo como donantes de azufre. Azufre o donantes de azufre, así como uno o varios aceleradores se añaden en la última etapa de mezclado en las cantidades mencionadas a la mezcla de caucho. En este caso, 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 tiosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina.

5 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-diclohexilbenzotiazil-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenmorfolida (MBS) y/o N-terc.-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

En una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene CBS y/o TBBS como aceleradores. Con ello, se alcanzan propiedades de agrietamiento de la mezcla de caucho particularmente buenas.

10 Preferiblemente, la mezcla de caucho de acuerdo con la invención contiene azufre elemental en cantidades de 0,5 a 3 phr, preferiblemente de 1 a 3 phr, de manera particularmente preferida de 1 a 2,7 phr, de manera muy particularmente preferida de 1,8 a 2,9 phr.

De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 2,0 a 2,4 phr de azufre.

15 Una mezcla de caucho de este tipo muestra una buena procesabilidad, así como, en particular en el perfil de cuerno de neumáticos de vehículo, un comportamiento frente a la eflorescencia particularmente bueno, así como propiedades de agrietamiento y abrasión comparativamente buenas, en particular después del envejecimiento.

Preferiblemente, la mezcla de caucho de acuerdo con la invención contiene al menos un acelerador de sulfenamida en cantidades de 0,1 a 4 phr, de manera particularmente preferida de 0,1 a 3 phr, de manera muy particularmente preferida de 0,5 a 3 phr.

20 De acuerdo con una forma de realización particularmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 2,1 a 2,9 phr de al menos un acelerador de sulfenamida.

Una mezcla de caucho de este tipo muestra una buena procesabilidad, así como, en particular en el perfil de cuerno de neumáticos de vehículo, un comportamiento frente a la eflorescencia particularmente bueno, así como propiedades de agrietamiento y abrasión comparativamente buenas, en particular después del envejecimiento.

25 La preparación de la mezcla de caucho de acuerdo con la invención tiene lugar según el procedimiento habitual en la industria del caucho, en el que primero se prepara, en una o varias etapas de mezcladura, una mezcla base con todos los componentes a excepción del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). Mediante la adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezcladura se genera la mezcla final. La mezcla final se continúa procesando, p. ej., mediante un proceso de extrusión y se lleva a la forma correspondiente.

30 Otra misión de la presente invención consiste en proporcionar un neumático de vehículo que se distinga por un aspecto óptico mejorado en relación con el comportamiento frente a la eflorescencia, en donde la estabilidad al envejecimiento así como las restantes propiedades del neumático tales como comportamiento de manipulación y/o frenado en mojado y/o propiedades de agrietamiento y/o resistencia de rodadura no son mermados de forma negativa y/o incluso son mejorados. Este problema se resuelve debido a que el neumático de vehículo contiene, en
35 al menos un componente, al menos una mezcla de caucho de acuerdo con la invención tal como se ha descrito arriba. En este caso, son válidas todas las explicaciones arriba mencionadas con respecto a los componentes y sus características.

Preferiblemente, en el caso del componente se trata de un componente externo, de manera particularmente preferida de una pared lateral y/o un perfil de cuerno.

40 De manera muy particularmente preferida, se trata de un perfil de cuerno.

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.

La mezcla comparativa se identifica con una V, la mezcla de acuerdo con la invención se identifica con una E.

45 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 produjeron probetas mediante vulcanización, y con estas probetas se determinaron las propiedades del material típicas para la industria del caucho. Para los ensayos descritos arriba en probetas se aplicaron los siguientes procesos de ensayo:

- dureza Shore A (unidad Shore A, abreviado ShA) a temperatura ambiente (RT) y 70°C conforme a la norma DIN 53 505
- 50 • elasticidad de rebote (abreviado rebote) a temperatura ambiente (RT) y 70°C conforme a la norma DIN 53 512

ES 2 563 301 T3

- valores de tensión a una extensión de 50, 100 y 300 % (módulo 50, módulo 100 o bien módulo 300) a temperatura ambiente (RT) conforme a la norma DIN 53 504
- resistencia a la tracción y alargamiento de rotura a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 504
- 5 • comportamiento frente a la eflorescencia: los neumáticos fabricados y vulcanizados se almacenaron durante 3 meses, protegidos frente a la humedad y la radiación solar y, a continuación, se evaluaron visualmente. Clase 1: aspecto óptico satisfactorio, Clase 2: aspecto óptico suficiente, Clase 3: aspecto óptico insuficiente
- 10 • estabilidad frente al ozono a temperatura ambiente conforme a condiciones similares a las normas DIN 53 509 / DIN ISO 1431-1: concentración de ozono 200 pphm, +/- 30 pphm, temperatura 25°C +/- 3°C, humedad del aire del 60% +/- 5% y una extensión estática entre 10 y 60%, teniendo lugar la evaluación en base a las normas DIN 53 509 / DIN ISO 1431-1, valoración: positiva (ninguna formación de grietas) o negativa (formación de grietas).

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	E1
Caucho natural TSR	Phr	20	20
Poliisopreno, sintético	Phr	20	20
Caucho de butadieno ^{a)}	Phr	60	60
Negro de carbono N339	Phr	74	74
Agente protector frente al envejecimiento	Phr	4	4
Demás aditivos	Phr	17,5	17,5
Cera protectora frente al ozono A ^{b)}	Phr	2	-
Cera protectora frente al ozono B ^{c)}	Phr	-	2
Azufre y acelerador de sulfenamida	Phr	4,7	4,7
Propiedades			
Resistencia a la tracción a RT	MPa	13	12
Elasticidad de rebote a RT	%	38	38
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	48	47
Dureza Shore a RT	Shore A	73	74
Dureza Shore a 70 °C	Shore A	69	69
Comportamiento frente a la eflorescencia	Clase	3	1
Estabilidad frente al ozono		positiva	positiva

15 ^{a)} caucho de butadieno, catalizado con Nd, BR alto-cis

ES 2 563 301 T3

b) cera de protección frente al ozono A: Okerin[®] 2122H, razón social Paramelt, distribución de la longitud de cadena A a B a C = 1,2 a 1 a 0,3

c) cera de protección frente al ozono B: VARAZON[®] 6500, razón social Sasol Wax GmbH, distribución de la longitud de cadena A a B a C = 1,1 a 1 a 1.

- 5 Tal como se desprende de la Tabla 1, la mezcla de caucho E1 de acuerdo con la invención muestra, en comparación con su referencia V1, un comportamiento frente a la eflorescencia claramente mejor, con lo que la mezcla de acuerdo con la invención se sitúa en un nivel satisfactorio. Al mismo tiempo no se merman negativamente las demás propiedades, en particular, la estabilidad frente al ozono.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de caucho, que contiene al menos los siguientes componentes:
- 15 a 55 phr de al menos un poliisopreno natural y/o 15 a 55 phr de al menos un poliisopreno sintético y
 - 5 - 15 a 85 phr de al menos un polibutadieno y
 - 60 a 100 phr de al menos un negro de carbono y
 - 1 a 10 phr de al menos una cera protectora frente al ozono, en donde la cera protectora frente al ozono contiene hidrocarburos no ramificados con la siguiente distribución de la longitud de cadena, consistente en al menos las tres zonas A y B y C:
- 10 i. zona A: hidrocarburos con 26 a 31 átomos de carbono
- ii. zona B: hidrocarburos con 32 a 36 átomos de carbono
- iii. zona C: hidrocarburos con 37 a 47 átomos de carbono
- en donde las proporciones cuantitativas relativas de las zonas de A a B a C ascienden a 0,7 hasta 1,5 a 1 a 0,6 hasta 1,4.
- 15 2. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que la relación n a iso de la cera protectora frente al ozono, referida a la totalidad de la cera protectora frente al ozono asciende a 95 a 5 hasta 65 a 35.
3. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 ó 2, caracterizada por que la proporción cuantitativa relativa de cada uno de los hidrocarburos no ramificados individuales con un número de átomos de carbono de 26 a 47 de la cera protectora frente al ozono no rebasa 5,5%.
- 20 4. Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por que la cera protectora frente al ozono contiene n-alcanos con 25 o menos y 48 o más átomos de carbono en una proporción cuantitativa total de 0 a 18%.
5. Neumático de vehículo, caracterizado por que presenta al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 4 en al menos un componente externo.

25