

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 636 288**

51 Int. Cl.:

**B60C 1/00** (2006.01)

**C08L 9/00** (2006.01)

**C08L 9/06** (2006.01)

**B29B 7/74** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.07.2014 PCT/EP2014/064880**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015 WO15043789**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014 E 14739786 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.06.2017 EP 3049255**

54 Título: **Mezcla de cauchos reticulable por azufre y cubierta de neumático para vehículos automóviles**

30 Prioridad:  
**27.09.2013 DE 102013110719**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**05.10.2017**

73 Titular/es:  
**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH  
(100.0%)  
Vahrenwalder Strasse 9  
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:  
**PETERS, FABIAN;  
TORBRÜGGE, THORSTEN y  
RECKER, CARLA**

74 Agente/Representante:  
**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 636 288 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 cauchos reticulable por azufre y cubierta de neumático para vehículos automóviles

5 El invento se refiere a una mezcla de cauchos reticulable por azufre, particularmente para bandas de rodadura de cubiertas de neumático para vehículos automóviles, y a una cubierta de neumático para vehículos automóviles.

10 Unas resinas, particularmente unas resinas de hidrocarburos, son unas sustancias aditivas conocidas desde hace mucho tiempo para mezclas de cauchos para bandas de rodadura de cubiertas de neumático para vehículos automóviles. Ellas sirven sobre todo como agentes auxiliares de la elaboración y dan lugar a la necesaria pegajosidad en bruto de las mezclas de cauchos. Además, mediante ciertas resinas se puede influir sobre determinadas propiedades de materiales vulcanizados tales como la dureza, el módulo y el comportamiento de hinchamiento. Ellas se pueden emplear también como resinas de vulcanización o mediadoras de adhesión. Unas típicas resinas adhesivas empleadas en la industria del caucho son p.ej. resinas de petróleo, resinas terpénicas, resinas de colofonia, resinas de fenol y formaldehído y resinas de cumarona e indeno.

15 Unas resinas de alfa-metilestireno son conocidas como sustancias aditivas para mezclas de cauchos. Así, la utilización de resinas constituidas sobre la base de alfa-metilestireno en mezclas de cauchos se ha descrito p.ej. en los documentos de patentes europeas EP 2412731 A1, EP 1559586 A1 y en el documento de patente alemana DE 60201595 T2. Estos documentos se ocupan de las propiedades de las mezclas de cauchos en lo que se refiere a por lo menos uno de los requisitos en la cubierta, tales como la resistencia a la abrasión, la resistencia a la rodadura y el agarre en húmedo, conteniendo las mezclas de cauchos hasta 15 phr de la resina.

20 A la utilización de mayores cantidades de una resina se han establecido límites en el estado de la técnica a causa de la limitada solubilidad del sistema de polímeros de la respectiva mezcla de cauchos.

25 En el documento de patente de los EE.UU. US/2012/0016056 A1 se divulga por ejemplo una mezcla de cauchos para bandas de rodadura con ácido silícico como componente principal de material de carga, que contiene no más que 25 phr de una resina a base de alfa-metilestireno y estireno. En el presente caso, la resina es mezclada previamente junto con un aceite, con el fin de mejorar la distribución de la resina en el polímero. Esta mezcla de cauchos debe de mostrar una mejoría en lo referente al comportamiento de resistencia a la rodadura, las propiedades de agarre en húmedo, la resistencia a la abrasión y el comportamiento de manipulación (handling).

30 En el documento de solicitud de patente internacional WO 2012/062534 A1 y en el documento EP 0899297 se describen por ejemplo unas mezclas de cauchos, que pueden contener hasta 50 phr de una resina de hidrocarburos. Estas mezclas de cauchos deben de resolver a un más alto nivel el conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y/o la abrasión y el agarre en húmedo, conteniendo las mezclas de cauchos divulgadas en los ejemplos también en el presente caso solamente hasta 15 phr de la respectiva resina de hidrocarburos. En los ejemplos divulgados, todas las mezclas contienen exclusivamente un negro de carbono (70 phr) como material de carga.

35 Como fundamento del invento se presenta la misión de poner a disposición una mezcla de cauchos reticulable por azufre que, partiendo del estado de la técnica, muestre una mejoría adicional en el conflicto de objetivos entre el comportamiento de resistencia a la rodadura y las propiedades de agarre en húmedo simultáneamente con unas propiedades de desgarramiento mejoradas o por lo menos iguales.

40 El problema planteado por la misión conforme al invento mediante el recurso de que la mezcla de cauchos reticulable por azufre contiene por lo menos los siguientes constituyentes:

- de 60 hasta 100 phr de por lo menos un caucho de butadieno y
- 51 phr o más de por lo menos una resina de hidrocarburos, que está constituida en un 30 hasta 100 % en peso por monómeros aromáticos.

45 Está claro para un experto que las resinas de hidrocarburos son unos polímeros que están constituidos por monómeros, estando constituida la resina de hidrocarburos por la unión de los monómeros unos con otros formalmente a partir de derivados de los monómeros.

50 En aras de la sencillez, en el marco del presente invento la resina de hidrocarburos, que está constituida en un 30 hasta 100 % en peso (el tanto por ciento en peso está referido a la masa total de la resina de hidrocarburos) por monómeros aromáticos, se designa como resina de hidrocarburos.

55 En unas preferidas formas de realización del invento, en las que la resina de hidrocarburos está constituida en un 51 hasta 100 % en peso por monómeros aromáticos, ésta en aras de la sencillez se designa como "resina de hidrocarburos predominantemente aromática", puesto que más de la mitad del peso se compone de constituyentes (monómeros) aromáticos.

En el caso de las resinas de hidrocarburos y de las resinas de hidrocarburos predominantemente aromáticas, por consiguiente, las resinas de hidrocarburos, que son copolímeros de monómeros aromáticos y no aromáticos (alifáticos), están incluidas en la mezcla de cauchos conforme al invento.

5

En unas preferidas formas de realización del invento, en las que la resina de hidrocarburos está constituida en un 100 % en peso por monómeros aromáticos, ésta en aras de la sencillez se designa como "resina de hidrocarburos aromática".

10

Sorprendentemente la mezcla de cauchos conforme al invento se sitúa, en comparación con el estado de la técnica, en un más alto "Performance-Niveau" (nivel de rendimiento) en lo que se refiere a la resistencia a la rodadura y al agarre en húmedo. Particularmente, la mezcla de cauchos conforme al invento tiene sorprendentemente un fuerte desplazamiento de la temperatura de transición vítrea partiendo de la temperatura de transición vítrea del caucho de butadieno. Esto apunta a una solubilidad sorprendentemente buena de las cantidades comparativamente altas de la resina de hidrocarburos, de manera preferida de la resina de hidrocarburos predominantemente aromática, de manera especialmente preferida de la resina de hidrocarburos aromática, en el caucho de butadieno.

15

El dato phr (del inglés parts per hundred parts of rubber by weight = partes por cien partes en peso) utilizado en este documento, es en el presente contexto el dato cuantitativo usual en la industria del caucho para recetas de mezclas. La dosificación de las partes en peso de las sustancias utilizadas se referirá en este caso siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

20

Las resinas de hidrocarburos más arriba mencionadas no se considerarán en el marco de este invento como un caucho.

25

La mezcla de cauchos conforme al invento contiene de 60 hasta 100 phr, de manera preferida de 70 hasta 100 phr, de manera especialmente preferida de 80 hasta 100 phr, de por lo menos un caucho de butadieno.

30

En el caso del caucho de butadieno (= BR, polibutadieno) puede tratarse de todos los tipos conocidos por un experto. Entre entran, entre otros, los denominados tipos high-cis y low-cis (altos en cis o bajos en cis), designándose a un polibutadieno con una proporción de cis mayor que o igual a 90 % en peso como del tipo high-cis y a un polibutadieno con una proporción de cis menor que 90 % en peso como del tipo low-cis. Un polibutadieno low-cis es p.ej. el Li-BR (caucho de butadieno catalizado por litio) con una proporción de cis de 20 hasta 50 % en peso. Con un BR high-cis se consiguen unas propiedades de abrasión especialmente buenas de la mezcla de cauchos.

35

El polibutadieno empleado puede estar modificado en los extremos con las modificaciones y funcionalizaciones que se expondrán más abajo.

40

La mezcla de cauchos conforme al invento contiene 51 phr o más, de manera preferida 51 hasta 300 phr, de manera especialmente preferida 51 hasta 150 phr, de manera muy especialmente preferida 51 hasta 100 phr, de manera a su vez muy especialmente preferida 51 hasta 85 phr, de por lo menos una resina de hidrocarburos, que está constituida en un 30 hasta 100 % en peso (el tanto por ciento en peso está referido a la masa total de la resina de hidrocarburos) por monómeros aromáticos. De manera preferida, la resina de hidrocarburos está constituida en un 51 hasta 100 % en peso, por lo tanto predominantemente, por monómeros aromáticos. De manera especialmente preferida, la resina de hidrocarburos predominantemente aromática está constituida en un 60 hasta 100 % en peso, de manera preferida en un 70 hasta 100 % en peso, de manera muy especialmente preferida en un 80 hasta 100 % en peso, de manera a su vez muy especialmente preferida en un 90 hasta 100 % en peso, por monómeros aromáticos.

45

Según una preferida forma de realización del invento la resina de hidrocarburos está constituida en un 100 % en peso por monómeros aromáticos y es por consiguiente una resina de hidrocarburos aromática. Con esto se establece una mejoría especialmente buena de la mezcla de cauchos en lo que se refiere al conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en húmedo así como una mejoría de las propiedades de invierno, repercutiendo un módulo de almacenamiento E' lo más bajo que sea posible en el intervalo de temperaturas de -28 hasta -32 °C positivamente sobre las propiedades de invierno, particularmente sobre el comportamiento de frenado. La resina de hidrocarburos está constituida de manera preferida por al menos un monómero aromático tomado del conjunto que contiene alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona.

55

La resina de hidrocarburos está constituida de manera especialmente preferida por al menos un monómero aromático tomado del conjunto que se compone de alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona.

60

La resina de hidrocarburos puede ser por lo tanto un homopolímero y/o un copolímero. Como homopolímero se entiende en la presente solicitud un polímero que según Römpp Online Versión 3.28 "ha resultado de monómeros de solamente un tipo". Como copolímero se entiende en el marco del presente invento un polímero, que está constituida por varios, es decir dos o más, diferentes monómeros. En el marco del presente invento, la resina de hidrocarburos puede ser por lo tanto p.ej. también un copolímero de tres diferentes monómeros.

65

En el caso del viniltolueno (también denominado ar-metilestireno) puede tratarse de p-viniltolueno y/o m-viniltolueno y/o o-viniltolueno.

Según las formas de realización, en las que la resina de hidrocarburos está constituida en menos que un 100 % en peso, por lo tanto en un 30 hasta 99,9999 % en peso, por monómeros aromáticos, la resina de hidrocarburos contiene monómeros no aromáticos, por lo tanto alifáticos. En el caso de los monómeros alifáticos puede tratarse de monómeros de la fracción de C5 del petróleo, p.ej. isopreno, y/o monómeros de los terpenos y/o las cicloolefinas y/o las olefinas, tales como p.ej. penteno. Por C5 ha de entenderse que estos monómeros están constituidos por cinco átomos de carbono. Además la fracción de C5 del petróleo puede contener monómeros (eslabones) con cuatro, por lo tanto monómeros de C4, o seis átomos de carbono, por lo tanto monómeros de C6.

Según Römpp Online Lexikon, Versión 3.36, la de "compuestos alifáticos" es una "denominación colectiva [...] para compuestos orgánicos funcionalizados o no funcionalizados, que no contienen ningún sistema anular aromático."

De manera especialmente preferida, la resina de hidrocarburos está constituida al menos por alfa-metilestireno y estireno y es por consiguiente un copolímero de alfa-metilestireno y estireno, estando constituida en un 30 hasta 100 % en peso, de manera preferida en un 51 hasta 100 % en peso, por alfa-metilestireno y estireno. En el presente caso se puede concebir p.ej. que los monómeros alifáticos están contenidos en un 0 hasta 70 % en peso, de manera preferida en un 0 hasta 49 % en peso, p.ej. 5 % en peso, con lo que partiendo de 100 % en peso se disminuye de manera correspondiente la proporción de monómeros aromáticos.

De manera muy especialmente preferida, la resina de hidrocarburos aromática está constituida por alfa-metilestireno y estireno y es por consiguiente un copolímero de alfa-metilestireno y estireno, estando constituida en un 100 % en peso por alfa-metilestireno y estireno. De esta manera se establece una mejoría especialmente buena de la mezcla de cauchos en lo que se refiere al conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en húmedo así como una mejoría de las propiedades de invierno.

La resina de hidrocarburos contenida en la mezcla de cauchos conforme al invento tiene un punto de reblandecimiento según la norma ASTM E 28 (de anillo y bola) de 60 hasta 200 °C, de manera preferida de 60 hasta 150 °C, de manera especialmente preferida de 60 hasta 120 °C, de manera muy especialmente preferida de 60 hasta 100 °C, y de manera a su vez muy especialmente preferida de 80 hasta 90 °C. Una tal resina es obtenible p.ej. bajo el nombre comercial SYLVATRAXX® 4401 de la entidad Arizona Chemical Company.

De esta manera, particularmente en el caso de la utilización de altas cantidades de la resina de hidrocarburos de 51 phr o más, de manera preferida de 51 hasta 300 phr, de manera especialmente preferida de 51 hasta 150 phr, de manera muy especialmente preferida de 51 hasta 100 phr, de manera a su vez muy especialmente preferida de 51 hasta 85 phr, se consiguen propiedades especialmente buenas de la mezcla de cauchos en lo que se refiere a los requisitos de resistencia a la rodadura y de agarre en húmedo, lo cual se podría explicar entre otras cosas por una solubilidad sorprendentemente buena de la resina de hidrocarburos en el caucho de butadieno.

Por lo demás, la resina de hidrocarburos contenida en la mezcla de cauchos conforme al invento tiene de manera preferida un peso molecular Mw (media ponderada) de 500 hasta 5.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 500 hasta 3.000 g/mol, de manera muy especialmente preferida de 500 hasta 2.500 g/mol, de manera a su vez especialmente preferida de 800 hasta 2.500 g/mol, de manera a su vez muy especialmente preferida de 800 hasta 2.000 g/mol, auf. Una tal resina de hidrocarburos con un peso molecular Mw de 1.300 g/mol es obtenible p.ej. bajo el nombre comercial SYLVATRAXX® 4401 de la entidad Arizona Chemical Company.

Por lo demás, la resina de hidrocarburos contenida en la mezcla de cauchos conforme al invento tiene de manera preferida un peso molecular Mz (valor medio de centrifuga) de 500 hasta 10.000 g/mol, de manera especialmente preferida de 1.000 hasta 10.000 g/mol, de manera muy especialmente preferida de 1.000 hasta 7.000 g/mol, de manera a su vez especialmente preferida de 1.500 hasta 5.000 g/mol, de manera a su vez muy especialmente preferida de 1.500 hasta 3.000 g/mol, de manera a su vez muy especialmente preferida de 1.700 hasta 2.300 g/mol. Una tal resina de hidrocarburos con un valor medio de centrifuga Mz de 2.018 g/mol es obtenible p.ej. bajo el nombre comercial SYLVATRAXX® 4401 de la entidad Arizona Chemical Company. De esta manera, particularmente en el caso de la utilización de altas cantidades de la resina de hidrocarburos de 51 phr o más, de manera preferida de 51 hasta 300 phr, de manera especialmente preferida de 51 hasta 150 phr, de manera muy especialmente preferida de 51 hasta 100 phr, de manera a su vez muy especialmente preferida de 51 hasta 85 phr, se consiguen propiedades especialmente buenas de la mezcla de cauchos en lo que se refiere a los requisitos de resistencia a la rodadura y de agarre en húmedo, lo cual se podría explicar entre otras cosas por una solubilidad sorprendentemente buena de la resina de hidrocarburos en el caucho de butadieno. La determinación del peso molecular (media ponderada Mw y valor medio de centrifuga Mz) se efectúa mediante una cromatografía de penetrabilidad en gel según la norma DIN 55672-1 (GPC con tetrahydrofurano como agente de elución, patrón de poliestireno; cromatografía por exclusión de tamaños; en inglés SEC = acrónimo de size exclusion chromatography).

La mezcla de cauchos conforme al invento contiene, como se ha expuesto más arriba, de 60 hasta 100 phr de por lo menos un caucho de butadieno. Por consiguiente, la mezcla de cauchos conforme al invento, cuando ella

contiene menos que 100 phr de un caucho de butadieno, contiene por lo menos otro caucho en cantidades de 0 hasta 40 phr, de manera preferida de 0 hasta 30 phr, de manera especialmente preferida de 0 hasta 20 phr, pero por lo menos 0,1 phr.

5 El por lo menos otro caucho se selecciona en este caso entre el conjunto que se compone de un poliisopreno natural y/o un poliisopreno sintético y/o un caucho de estireno y butadieno polimerizado en solución y/o un caucho de estireno y butadieno polimerizado en emulsión y/o cauchos líquidos con un peso molecular  $M_w$  mayor que 20.000 g/mol y/o un caucho de halobutilo y/o un polinorborno y/o un copolímero de isopreno e isobutileno y/o un caucho de etileno, propileno y un dieno y/o un caucho de nitrilo y/o un caucho de cloropreno y/o un caucho de acrilato y/o un caucho fluorado y/o un caucho de silicona y/o un caucho de polisulfuro y/o un caucho de epiclohidrina y/o un terpolímero de estireno, isopreno y butadieno y/o un caucho de acrilonitrilo y butadieno hidrogenado y/o un copolímero de isopreno y butadieno y/o un caucho de estireno y butadieno hidrogenado, pudiendo los cauchos ser modificados. En el caso de la modificación puede tratarse de las efectuadas 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 de ftalocianina y/o grupos de silano-sulfuro. Entran en cuestión sin embargo también otras modificaciones, conocidas por una persona perita, también designadas como funcionalizaciones. Una pieza constituyente de tales funcionalizaciones pueden ser átomos de metales. Estas modificaciones y funcionalizaciones sirven también para el caucho de butadieno (polibutadieno) más arriba expuesto, contenido conforme al invento en la mezcla de cauchos.

20 Particularmente un caucho de nitrilo, un caucho de acrilonitrilo y butadieno hidrogenado, un caucho de cloropreno, un caucho de butilo, un caucho de halobutilo o un caucho de etileno, propileno y un dieno pasan a emplearse en el caso de la producción de artículos técnicos de caucho vulcanizado, tales como cinturones, correas y mangueras.

25 De manera especialmente preferida, el otro caucho es un caucho de dieno y se selecciona entre el conjunto que se compone de un poliisopreno sintético y un poliisopreno natural y un caucho de estireno y butadieno. De manera preferida, en el caso del otro caucho de dieno se trata de un poliisopreno natural. Con esto se consigue una elaborabilidad (extrudibilidad, miscibilidad, etc.) especialmente buena de la mezcla de cauchos conforme al invento.

30 La mezcla de cauchos conforme al invento contiene además de ello, particularmente para el uso en una cubierta de neumático para vehículos automóviles, de manera preferida de 10 hasta 300 phr, de manera preferida de 30 hasta 300 phr, de manera especialmente preferida 30 hasta 150 phr, de por lo menos un material de carga. En el presente caso puede tratarse de todos los materiales de carga conocidos por un experto, tales como ácido silícico, aluminosilicatos, negro de carbono, nanotubos de carbono, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

40 De manera preferida, la mezcla de cauchos contiene por lo menos un ácido silícico y/o por lo menos un negro de carbono como material de carga.

45 En tal caso son concebibles todos los tipos de negros de carbono conocidos por un experto. De manera preferida se emplea no obstante un negro de carbono que tiene un índice de adsorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de 30 hasta 180 g/kg, de manera preferida de 40 hasta 180 g/kg, de manera especialmente preferida de 40 hasta 130 g/kg, y un índice de DBP según la norma ASTM D 2414 de 80 hasta 200 ml/100 g, de manera preferida de 100 hasta 200 ml/100 g, de manera especialmente preferida de 100 hasta 180 ml/100 g. Con esto se consiguen para el uso en cubiertas de vehículos automóviles unos indicadores especialmente buenos de resistencia a la rodadura (elasticidad de rebote a 70 °C) y de propiedades de abrasión y/o desgarramiento.

50 En el caso de los ácidos silícicos puede tratarse de los ácidos silícicos conocidos por un experto, que son apropiados como material de carga para mezclas de cauchos para cubiertas. Es especialmente preferido, no obstante, que se utilice un ácido silícico precipitado, finamente dividido, que tenga una superficie específica de nitrógeno (superficie BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 hasta 350 m<sup>2</sup>/g, de manera preferida de 35 hasta 260 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferida de 100 hasta 260 m<sup>2</sup>/g y de manera muy especialmente preferida de 115 hasta 235 m<sup>2</sup>/g, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 hasta 400 m<sup>2</sup>/g, de manera preferida de 30 hasta 250 m<sup>2</sup>/g, de manera especialmente preferida de 100 hasta 250 m<sup>2</sup>/g y de manera muy especialmente preferida de 110 hasta 230 m<sup>2</sup>/g. Tales ácidos silícicos conducen p.ej. en mezclas de cauchos para bandas de rodadura para cubiertas a unas propiedades físicas especialmente buenas de los materiales vulcanizados. Además de ello, pueden establecerse en tal caso ventajas en la elaboración de las mezclas mediante una disminución del período de tiempo de mezcladura con propiedades constantes de los productos, que conducen a una productividad mejorada. Como ácidos silícicos pueden pasar a emplearse por consiguiente p.ej. tanto los del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la entidad Evonik como también ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (p.ej. Zeosil® 1165 MP de la entidad Rhodia).

65 Para la mejoría de la elaborabilidad y para la fijación del ácido silícico y otros materiales de carga polares eventualmente presentes al caucho de dieno se pueden emplear agentes de acoplamiento del tipo de silanos en

mezclas de cauchos. En el presente caso pueden emplearse uno o varios diferentes agentes de acoplamiento del tipo de silanos en combinación de unos con otros. La mezcla de cauchos puede contener por consiguiente una mezcla de diferentes silanos.

5 Los agentes de acoplamiento del tipo de silanos reaccionan con los grupos de silanol superficiales del ácido silícico o con otros grupos polares durante la mezclado del caucho o respectivamente 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 (una modificación previa). Como agentes de acoplamiento del tipo de silanos pueden utilizarse todos los agentes de acoplamiento del tipo de silanos conocidos por un experto para la utilización en mezclas de cauchos. Tales agentes de acoplamiento conocidos a partir del estado de la técnica son unos organosilanos bifuncionales, que  
10 poseen junto al átomo de silicio por lo menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo lábil y que como otra funcionalidad tienen un grupo que, eventualmente después de una disociación, puede entrar en una reacción química con los dobles enlaces del polímero. En el caso del grupo mencionado en último término puede tratarse p.ej. de los siguientes grupos químicos:

-SCN, -SH, -NH<sub>2</sub> o -S<sub>x</sub>- (con x = 2 hasta 8).

15 Así, como agentes de acoplamiento del tipo de silanos pueden utilizarse p.ej.

3-mercaptopropiltrióxosilano,

3-Tiocianato-propiltrimetoxisilano o

polisulfuros de 3,3'-bis(trietoxisililpropil) con 2 hasta 8 átomos de azufre, tales como p.ej.

20 tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD) o también mezclas de los sulfuros con 1 hasta 8 átomos de azufre con distintos contenidos de los diferentes sulfuros. El TESPT puede añadirse en tal caso por ejemplo también como una mezcla con un negro de carbono industrial (nombre comercial X50S® de la entidad Evonik). De manera preferida se emplea una mezcla de silanos, que contiene de 40 hasta 100 % en peso de disulfuros, de manera especialmente preferida de 55 hasta 85 % en peso de disulfuros y de manera muy especialmente preferida de 60 hasta 80 % en peso de disulfuros. Una tal mezcla es  
25 obtenible p.ej. bajo el nombre comercial Si 261® de la entidad Evonik, que se describe p.ej. en el documento DE 102006004062 A1.

También unos mercaptosilanos bloqueados, tal como son conocidos p.ej. a partir del documento WO 99/09036, pueden emplearse como agentes de acoplamiento del tipo de silanos. También pueden emplearse unos silanos, tal como se describen en los documentos WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y  
30 WO 2008/083244 A1. Son utilizables p.ej. silanos, que se comercializan bajo el nombre NXT en diferentes variantes por la entidad Momentive, EE.UU, o los que se comercializan bajo el nombre VP Si 363® por la entidad Evonik Industries.

35 Según una preferida forma de realización del invento, un ácido silícico está contenido como material de carga único o principal, es decir que la cantidad de ácido silícico es manifiestamente mayor que la cantidad de otros materiales de carga eventualmente contenidos. Con un ácido silícico como único material de carga o material de carga principal se consiguen en la mezcla de cauchos conforme al invento, particularmente para el uso en la banda de rodadura de cubiertas de neumático para vehículos automóviles, especialmente unos buenos indicadores de la resistencia a la rodadura, estando en un buen nivel o siendo incluso mejoradas las propiedades de las cubiertas tales como las de frenado en húmedo y/o el comportamiento de abrasión y/o el comportamiento de manipulación y/o las propiedades de desgarramiento. La cantidad de ácido silícico es en el presente caso de 10 hasta 300 phr, de manera preferida de 50 hasta 250 phr, de manera especialmente preferida de 50 hasta 180 phr, de manera muy especialmente preferida de 50 hasta 150 phr, de manera a su vez muy especialmente preferida de 50 hasta 130 phr. En el presente caso es concebible que la mezcla de cauchos contenga además de ello de 0,1 hasta 30 phr, de manera preferida de 2 hasta 30 phr, de manera especialmente preferida de 2 hasta 10 phr de por lo menos un negro de carbono.

Según una preferida forma de realización del invento, la mezcla de cauchos contiene de 50 hasta 70 phr de por lo menos un ácido silícico. Según otra preferida forma de realización del invento, la mezcla de cauchos contiene  
45 de 105 hasta 135 phr de por lo menos un ácido silícico.

50 Según una preferida forma de realización del invento, un negro de carbono está contenido como material de carga único o principal, es decir que la cantidad de negro de carbono es manifiestamente mayor que la cantidad de otros materiales de carga eventualmente contenidos. Con un negro de carbono como único material de carga o material de carga principal se consiguen en la mezcla de cauchos conforme al invento, particularmente para el uso en la banda de rodadura de cubiertas de neumático para vehículos automóviles, especialmente unos buenos indicadores de resistencia a la rodadura, estando en un buen nivel o siendo incluso mejoradas las propiedades de las cubiertas tales como las de frenado en húmedo y/o comportamiento de abrasión y/o comportamiento de manipulación y/o las propiedades de desgarramiento. La cantidad de negro de carbono es en el presente caso de 10 hasta 300 phr, de manera preferida de 50 hasta 250 phr, de manera especialmente preferida de 50 hasta 180 phr, de manera muy especialmente preferida de 50 hasta 150 phr, de manera a su vez muy especialmente preferida 50 hasta 130 phr. Para el caso de que, junto a un negro de carbono, esté contenido otro material de carga, en el caso de éste se trata de manera preferida de un ácido silícico. Por consiguiente es también concebible que la mezcla de cauchos conforme al invento contenga un negro de carbono y un ácido silícico en cantidades similares, tales como p.ej. 20 hasta 100 phr de negro de carbono en  
60 combinación con 20 hasta 100 phr de ácido silícico.

Es sin embargo también concebible que la mezcla de cauchos, junto a negro de carbono como material de carga principal, contenga además de ello de 0,1 hasta 30 phr, de manera preferida de 2 hasta 30 phr, de manera especialmente preferida de 2 hasta 10 phr de por lo menos un ácido silícico.

5 Pueden estar presentes en la mezcla de cauchos todavía de 0 hasta 70 phr, de manera preferida de 0,1 hasta 60 phr, de manera preferida de 0,1 hasta 50 phr, de por lo menos un agente plastificante. A este concepto pertenecen todos los agentes plastificantes conocidos por un experto tales como agentes plastificantes del tipo de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, tales como p.ej. un MES (acrónimo de mild extraction solvate = solvato de extracción suave) o un TDAE (acrónimo de treated distillate aromatic extract = extracto aromático destilado tratado) o aceites de proceso nafténicos por hidrogenación tal como se describen p.ej. en el documento EP 2357219 A1, o aceites del tipo Rubber-to-Liquid (con el acrónimo RTL, aceites de caucho a líquido) o aceites del tipo Biomass-to-Liquid (con el acrónimo BTL, aceites de biomasa a líquido) o facticios o resinas plastificantes o polímeros líquidos (tales como BR líquidos), cuyo peso molecular medio Mw (cuya determinación se efectúa por GPC = acrónimo de gel permeation chromatography = cromatografía de penetrabilidad en gel, apoyándose en la norma BS ISO 11344:2004) está situada entre 500 y 20.000 g/mol. Si en la mezcla de cauchos conforme al invento se emplean polímeros líquidos como agentes plastificantes, entonces éstos no entran como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

10 En el caso de la utilización de un aceite mineral, éste se selecciona de manera preferida entre el conjunto que se compone de DAE (acrónimo de Distillated Aromatic Extracts = extractos aromáticos destilados) y/o RAE (acrónimo de Residual Aromatic Extract = extracto aromático residual) y/o TDAE (acrónimo de Treated Distillated Aromatic Extracts = extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (acrónimo de Mild Extracted Solvents = disolventes extraídos de modo suave) y/o aceites nafténicos.

25 Por lo demás, la mezcla de cauchos conforme al invento puede contener usuales sustancias aditivas en usuales partes en peso. Entre estas sustancias aditivas se cuentan

a) Agentes protectores contra el envejecimiento, tales como p.ej. N-fenil-N'-(1,3-dimetil-butil)-p-fenilendiamina (6PPD), N,N'-difenil-p-fenilendiamina (DPPD), N,N'-ditolil-p-fenilendiamina (DTPD),

30 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) Ceras,

35 d) Otras resinas, particularmente resinas adhesivas, que no entran dentro de las resinas de hidrocarburos aromáticas más arriba mencionadas,

e) Agentes auxiliares de la masticación, tales como p.ej. disulfuro de 2,2'-dibenzamido-difenilo (DBD) y

f) Agentes auxiliares de la elaboración, tales como p.ej. sales de ácidos grasos, tales como p.ej. jabones de zinc, y ésteres ácidos grasos y sus derivados.

40 Particularmente en el caso de la utilización de la mezcla de cauchos conforme al invento para piezas constructivas internas de una cubierta o de un artículo técnico de caucho vulcanizado, que tienen un contacto directo con los presentes elementos de refuerzo, a la mezcla de cauchos se le añade por regla general todavía un apropiado sistema adhesivo, con frecuencia en forma de resinas adhesivas.

45 La proporción cuantitativa de la cantidad total de otras sustancias aditivas es de 3 hasta 150 phr, de manera preferida de 3 hasta 100 phr y de manera especialmente preferida de 5 hasta 80 phr.

50 En la proporción cuantitativa total de las otras sustancias aditivas se encuentran todavía de 0,1 hasta 10 phr, de manera preferida de 0,2 hasta 8 phr, de manera preferida de 0,2 hasta 4 phr, de un óxido de zinc (ZnO). En el presente caso puede tratarse de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por un experto, tales como p.ej. un granulado o un polvo de ZnO. El óxido de zinc habitualmente utilizado tiene por regla general una superficie BET de menos que 10 m<sup>2</sup>/g. Se puede utilizar sin embargo también un denominado nano-óxido de zinc con una superficie BET de 10 hasta 60 m<sup>2</sup>/g.

55 La vulcanización se lleva a cabo en presencia de azufre o donantes de azufre con ayuda de agentes aceleradores de la vulcanización, pudiendo actuar algunos agentes aceleradores de la vulcanización al mismo tiempo como donantes de azufre. El azufre o los donantes de azufre así como uno o varios agentes aceleradores se añaden en la última etapa de mezcla en las mencionadas cantidades a la mezcla de cauchos. En tal caso el agente acelerador se selecciona entre el conjunto que se compone de agentes aceleradores del tipo de tiazol y/o agentes aceleradores del tipo de mercapto y/o agentes aceleradores del tipo de sulfenamida y/o agentes aceleradores del tipo de tiocarbamato y/o agentes aceleradores del tipo de tiuram y/o agentes aceleradores del tipo de tiosfato y/o agentes aceleradores del tipo de tiourea y/o agentes aceleradores del tipo de xantogenato y/o agentes aceleradores del tipo de guanidina. Es preferida la utilización

60 de un agente aceleradores del tipo de sulfenamida, que se selecciona entre el conjunto que se compone de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolido (MBS) y/o N-terc.butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS). En una preferida forma de realización del invento, la mezcla de cauchos contiene CBS como agente acelerador. De esta manera se

consiguen unas propiedades de desgarramiento especialmente buenas de la mezcla de cauchos. También otros sistemas formadores de redes, tal como son obtenibles por ejemplo bajo el nombre comercial Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o unos sistemas formadores de redes, tales como los que se describen en el documento WO 2010/049261 A2, pueden emplearse en la mezcla de cauchos. Este sistema contiene un agente de vulcanización, que está reticulado con una funcionalidad mayor que cuatro, y por lo menos un agente acelerador de la vulcanización. El agente de vulcanización, que está reticulado con una funcionalidad mayor que cuatro, tiene por ejemplo la fórmula general A):



siendo G un grupo hidrocarbilo cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarbilo polivalente y/o un grupo de siloxano polivalente, que contiene de 1 hasta 100 átomos; conteniendo cada Y un grupo seleccionado independientemente entre un grupo activo para cauchos, funcionalidades con un contenido de azufre; y siendo a, b y c unos números enteros, para los que se realiza independientemente que: a es igual a 0 hasta 6; b es igual a 0 hasta 8; y c es igual a 3 hasta 5. El grupo activo para cauchos se selecciona de manera preferida entre un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarbilo y un grupo de tiosulfonato de sodio (grupo de sal de Bunte).

Del presente modo se consiguen muy buenas propiedades de abrasión y desgarramiento de la mezcla de cauchos conforme al invento.

Además de ello pueden estar presentes en la mezcla de cauchos unos agentes retardadores de la vulcanización.

Otra misión del presente invento consiste en poner a disposición una cubierta de neumático para vehículos automóviles que, partiendo del estado de la técnica, se distinga por otra mejoría en el conflicto de objetivos entre el comportamiento de resistencia a la rodadura y las propiedades de agarre en húmedo. El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el recurso de que la cubierta de neumático para vehículos automóviles contiene en por lo menos una pieza constructiva la mezcla de cauchos conforme al invento tal como más arriba se ha descrito. En tal caso son válidas todas las explicaciones más arriba mencionadas acerca de los constituyentes y sus características.

De manera preferida, en el caso de la pieza constructiva se trata de bandas de rodadura. Tal como es conocido por un experto, la banda de rodadura contribuye en una proporción relativamente alta a la resistencia a la rodadura global de la cubierta. Además de ello, la seguridad de la cubierta de neumático para vehículos automóviles depende en el funcionamiento en marcha esencialmente de las propiedades de agarre en húmedo, particularmente del comportamiento de frenado en húmedo, de la banda de rodadura.

Es concebible sin embargo además de ello también que la cubierta de neumático para vehículos automóviles contenga la mezcla de cauchos en por lo menos otra pieza constructiva externa y/o interna, una denominada pieza constructiva de cuerpo (en inglés body) tal como una pared lateral, un alma interna (capa interna), una escobilla o espátula, un perfil de núcleo, un cinturón, un hombro o espaldón, un perfil de cinturón, una carcasa, un refuerzo de talón, un perfil de talón, un perfil de trompa y un bandaje.

La producción de la mezcla de cauchos conforme al invento se efectúa según el procedimiento usual en la industria del caucho, en el que en primer lugar se produce en una o varias etapas de mezclado una mezcla de base con todos los constituyentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización). Por adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se produce la mezcla terminada. La mezcla terminada se elabora ulteriormente p.ej. por un proceso de extrusión y se lleva a la correspondiente forma.

Para la utilización en cubiertas de neumático para vehículos automóviles, la mezcla se lleva de manera preferida a la forma de una banda de rodadura y se aplica tal como es conocido en el caso de la producción de la pieza en bruto para cubiertas de vehículos automóviles. La banda de rodadura puede sin embargo también ser enrollada en forma de una estrecha franja de mezcla de cauchos sobre una pieza en bruto para cubiertas. En el caso de bandas de rodadura divididas en dos partes (parte superior: caperuza y parte inferior: base) la mezcla de cauchos conforme al invento se puede utilizar tanto para la caperuza como también para la base. La producción de la mezcla de cauchos conforme al invento para la utilización como mezcla para el cuerpo en cubiertas de neumático para vehículos automóviles se efectúa tal como ya se ha descrito para las bandas de rodadura. La diferencia estriba en la conformación después del proceso de extrusión. Las formas así obtenidas de la mezcla de cauchos conforme al invento para una o varias mezclas para el cuerpo sirven entonces para la constitución de una pieza en bruto para cubierta.

El invento se debe explicar ahora con más detalle con ayuda de Ejemplos comparativos y de realización, que están recopilados en la Tabla 1.

Las mezclas comparativas son caracterizadas con V, las mezclas según el invento son caracterizadas con E. La producción de una mezcla se efectuó en condiciones usuales en tres etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se produjeron unos cuerpos de probeta por vulcanización óptima bajo

## ES 2 636 288 T3

presión a 160 °C y con estos cuerpos de probeta se determinaron las propiedades materiales típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados a continuación.

- Elasticidad de rebote a la TA y a 70 °C según DIN 53 512
- Resistencia a la tracción a la temperatura ambiente según DIN 53 504
- Módulo dinámico de almacenamiento E' a -30,5 hasta -29,8 °C a partir de una medición dependiente de la temperatura (en inglés "Temperatur-Sweep") apoyándose en DIN 53513
- Abrasión a la temperatura ambiente según DIN53 516 o respectivamente DIN/ISO 4649
- Temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> de la mezcla de cauchos mediante DSC según ISO 11357-1 y 11357-21987 páginas 519-527 (DSC con disposición para muy bajas temperaturas, calibrado según el tipo del aparato y los datos del aparato, muestra en un crisol de aluminio con tapa de aluminio)

Sustancias utilizadas:

- a) BR: caucho de butadieno, BR alto en cis
- b) Ácido silícico: VN3, de la entidad Evonik
- c) Resina de hidrocarburos aromática: SYLVATRAXX® 4401 de la entidad Arizona Chemical Company, constituida a base de alfa-metilestireno y estireno; Mw = 1300 g/mol, Mz = 2018 g/mol; EP = 80 hasta 90 °C
- d) Resina de C<sub>5</sub>: Escorez™ 1102, de la entidad Exxon Mobil Chemical, Mw = 4.500 g/mol Mz = 15.000 g/mol, EP = 100 °C
- e) 6PPD + cera protectora contra el ozono
- f) Silano: TESP
- g) DPG y CBS

Tabla 1

Constituyentes	Unid.	V1	V2	V3	E1	E2	V4	V5	V6	V7
BR <sup>a)</sup>	phr	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ácido silícico <sup>b)</sup>	phr	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Resina de HC <sup>c)</sup>	phr	-	20	40	60	80	-	-	-	-
Resina de C <sub>5</sub> <sup>d)</sup>	phr	-	-	-	-	-	20	40	60	80
Agentes protectores contra el envejecimiento <sup>e)</sup>	phr	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
ZnO	phr	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
Silano <sup>f)</sup>	phr	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Acelerador <sup>g)</sup>	phr	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Azufre	Phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Propiedades										
Rebote a TA	%	53	56	52	46	40	56	52	47	43
Rebote a 70 °C	%	56	61	61	59	60	62	60	54	49
Dif. de rebotes (a 70 °C- TA)		3	5	9	13	20	6	8	7	6
Resistencia a la tracción	MPa	7	9	14	14	12	7	9	11	10
Alargamiento a la rotura	%	239	388	675	813	834	324	492	704	737
Abrasión DIN	mm <sup>3</sup>	25	39	44	67	112	36	64	110	156
E'	MPa	267	239	62	52	61	335	433	542	679
T <sub>g</sub>	°C	-104	-99	-95	-91	-88	-102	-101	-100	-99

Como es reconocible a partir de la Tabla 1, la utilización de cantidades comparativamente grandes frente al estado de la técnica (V2 y V3) de una resina de hidrocarburos que contiene monómeros aromáticos (E1 y E2) conduce sorprendentemente a una manifiesta mejoría de los indicadores de agarre en húmedo y de resistencia a la rodadura. Cuanto más pequeño es el valor para la elasticidad de rebote a la temperatura ambiente, tanto mejor es el comportamiento del agarre en húmedo. Cuanto mayor es la elasticidad de rebote a 70 °C, tanto mejor es el comportamiento de la resistencia a la rodadura de la mezcla de cauchos. Las mezclas de cauchos según el invento E1 y E2 se sitúan por consiguiente en un nivel más alto en lo que se refiere al conflicto de

## ES 2 636 288 T3

objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en húmedo, lo cual es manifiesto particularmente a partir de las diferencias aumentadas de las elasticidades de rebote (elasticidad de rebote a 70 °C menos elasticidad de rebote a la TA). Como es reconocible en los Ejemplos comparativos V4 hasta V7, esta mejoría no se consigue con una resina de C<sub>5</sub>, que no contiene monómeros aromáticos. En el presente caso, un aumento del contenido de resina hasta cantidades muy altas conduce un empeoramiento del conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y el agarre en húmedo, lo cual procede de la diferencia, que se va haciendo más pequeña, de las elasticidades de rebote de las mezclas comparativas V5 hasta V7. Además de ello, la comparación de las mezclas de cauchos conformes al invento E1 y E2 con las V6 y V7, por lo tanto los Ejemplos comparativos en cada caso con la misma cantidad de resina, muestra que el comportamiento de abrasión con la resina de hidrocarburos aromática es manifiestamente mejor. Sorprendentemente, la resina de hidrocarburos aromática al contrario que la resina de C<sub>5</sub> parece disolverse también todavía en las muy altas cantidades de 60 y 80 phr en el caucho de butadieno, lo cual se puede reconocer en el desplazamiento comparativamente fuerte de la temperatura de transición vítrea T<sub>g</sub> de la mezcla de cauchos. Por lo demás, las mezclas de cauchos según el invento E1 y E2 en comparación con los Ejemplos comparativos tienen mejores propiedades de invierno, lo cual es reconocible en los más pequeños valores para el módulo de almacenamiento E' situados en el intervalo entre -30,5 y -29,8 °C.

**REIVINDICACIONES**

1. Una mezcla de cauchos reticulable por azufre, **caracterizada por que** ella contiene por lo menos los siguientes constituyentes:
- 60 hasta 100 phr de por lo menos un caucho de butadieno y
  - 51 phr o más de por lo menos una resina de hidrocarburos, que está constituida en un 30 hasta 100 % en peso por monómeros aromáticos.
2. Una mezcla de cauchos reticulable por azufre según la reivindicación 1, **caracterizada por que** ella contiene de 51 hasta 300 phr de por lo menos una resina de hidrocarburos, que está constituida en un 30 hasta 100 % en peso por monómeros aromáticos.
3. Una mezcla de cauchos reticulable por azufre según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** la resina de hidrocarburos está constituida en un 30 hasta 100 % en peso por al menos un monómero aromático seleccionado del grupo que se compone de alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona.
4. Una mezcla de cauchos reticulable por azufre según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** la resina de hidrocarburos está constituida en un 51 hasta 100 % en peso por monómeros aromáticos.
5. Una mezcla de cauchos reticulable por azufre según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** la resina de hidrocarburos es un copolímero de alfa-metilestireno y estireno, estando constituida en un 100 % en peso por alfa-metilestireno y estireno.
6. Una mezcla de cauchos reticulable por azufre según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** la resina de hidrocarburos tiene un punto de reblandecimiento según la norma ASTM E 28 (de anillo y bola) de 60 hasta 200 °C.
7. Una mezcla de cauchos reticulable por azufre según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** la resina de hidrocarburos tiene un peso molecular Mw (media ponderada) de 500 hasta 5.000 g/mol y un valor medio de centrífuga Mz de 500 hasta 10.000 g/mol.
8. Una mezcla de cauchos reticulable por azufre según una de las precedentes reivindicaciones, **caracterizada por que** ella contiene de 10 hasta 300 phr de por lo menos un ácido silícico.
9. Cubierta de neumático para vehículos automóviles, **caracterizada por que** ella contiene en por lo menos una pieza constructiva por lo menos una mezcla de cauchos según por lo menos una de las reivindicaciones 1 hasta 8.
10. Cubierta de neumático para vehículos automóviles según la reivindicación 9, **caracterizada por que** en el caso de la pieza constructiva se trata por lo menos de las bandas de rodadura.