

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 642 841**

51 Int. Cl.:

**C08L 9/06** (2006.01)

**C08L 7/00** (2006.01)

**C08L 9/00** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

**C08L 65/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.04.2015 E 15162888 (0)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **23.08.2017 EP 2957593**

54 Título: **Mezcla de caucho, su utilización y neumático de vehículo**

30 Prioridad:

**20.06.2014 DE 102014211817**

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

**20.11.2017**

73 Titular/es:

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

**Vahrenwalder Strasse 9  
30165 Hannover, DE**

72 Inventor/es:

**PAVON SIERRA, VIKTORIA y  
MÜLLER, NORBERT**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 642 841 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, su utilización y neumático de vehículo

La invención se refiere a una mezcla de caucho, en particular para bandas de rodadura de neumáticos de vehículos, que contiene al menos un caucho de dieno sintético, caucho natural, al menos un ácido silícico así como al menos un mercaptosilano.

Para optimizar las propiedades físicas de mezclas de caucho, que se emplean, por ejemplo, en neumáticos de vehículos o artículos técnicos de goma, como cordones, correas y mangueras, se conocen diferentes medidas en el mundo técnico. Así, por ejemplo, se han emprendido múltiples ensayos para mejorar las propiedades de neumáticos a través de la variación de los componentes de polímeros y de los aditivos, como por ejemplo sustancias de relleno, plastificantes, protección contra envejecimiento así como componentes del sistema de reticulación, en la mezcla de las bandas de rodadura. Sin embargo, si se mejora una propiedad a través de la variación de los ingredientes de la mezcla, esto implica a menudo un empeoramiento de otra propiedad, de manera que existen ciertos conflictos de objetivos. Especialmente la resistencia a la rodadura juega un papel decisivo no sólo en los neumáticos de vehículos, sino también en artículos técnicos de goma. Una mejora de la resistencia a la rodadura conduce en este caso con frecuencia a un empeoramiento de otras propiedades físicas de los vulcanizados, como por ejemplo del agarre en húmedo y/o de la dilatación a rotura.

Se conoce a partir del documento JP 2013 100 426 A una mezcla de caucho para un neumático de vehículo, que contiene un caucho de dieno, sílice y mercaptosilano, cuya utilización en bandas de rodadura conduce a la reducción de la resistencia a la rodadura.

El documento JP 2011 144 263 A publica una mezcla de caucho para un neumático de vehículo, que contiene un caucho de isopreno o caucho natural, sílice o mercaptosilano como agente de acoplamiento. Una banda de rodadura fabricada a partir de esta mezcla de caucho debe poseer tanto una resistencia reducida a la rodadura como también un buen agarre en hielo.

Se conoce a partir del documento JP 2010 270 247 A una mezcla de caucho para neumáticos de vehículos, que debe presentar igualmente una resistencia reducida a la rodadura. Esta mezcla de caucho está rellena con sílice y contiene también mercaptosilano.

Una resistencia reducida a la rodadura debe presentar también un neumático, cuya banda de rodadura está fabricada según la mezcla de caucho del documento JP 2008 214 521 A. La mezcla publicada contiene, entre otras cosas, caucho natural y/o caucho sintético, sílice, hollín así como mercaptosilano bloqueado como agente de acoplamiento.

El documento US 2008 016 125 8 A1 publica una mezcla de caucho que contiene sílice, silano y mercaptosilano bloqueado, en la que la relación entre mercaptano bloqueado y silano es de 1:1 a 5:1.

Las mezclas de caucho conocidas a partir de las publicaciones anteriores contienen de esta manera sílice así como mercaptosilano. A través de la adición de estas sustancias se puede mejorar, en efecto, la resistencia a la rodadura de bandas de rodadura, que están fabricadas a partir de estas mezclas de caucho, pero sólo a costa de las propiedades de fricción y de rotura. De esta manera, las bandas de rodadura fabricadas a partir de tales mezclas de caucho tienden a la aparición de efectos "Chip & Chunk". Se entiende por "Chipping and Chunking" daños que aparecen en la banda de rodadura, como grietas, descamaciones o roturas. Tales daños aparecen sobre todo en neumáticos de vehículos industriales, especialmente en vehículos, que se utilizan en obras.

También se conocen mezclas de caucho para bandas de rodadura, que contienen caucho de polinorborno. Por ejemplo, la mezcla de caucho prevista en el documento KR 2002 008 989 0 A para una banda de rodadura contiene caucho de dieno de 100 phr, ácido silícico de 5 phr a 80 phr, hollín de 5 phr a 80 phr y caucho de polinorborno de 1 phr a 10 phr. Además, en la mezcla de caucho puede estar contenido como agente de acoplamiento bis-9-trietoxisililpropiltetrasulfuro (SI 69).

Otra mezcla de caucho que contiene caucho de polinorborno se publica en el documento JP 2005 023 146 A, en la que esta mezcla de caucho contiene caucho de polinorborno de 1 phr a 20 phr, caucho de dieno de 100 phr, ácido silícico de 20 phr y tetrasulfuro de bis-9-trietoxisililpropilo (SI 69) de 3,2 phr. La mezcla de caucho conocida a partir del documento JP 2001 302 847 A contiene, entre otras cosas, caucho de dieno de 100 phr, caucho de polinorborno de 2 phr 20 phr así como con preferencia sílice y silano.

Por lo tanto, la invención tiene el cometido de preparar una mezcla de caucho, que dispone de una resistencia reducida a la rodadura y de buenas propiedades de desgaste así como de mejores propiedades de rotura, es decir, una alta resistencia a la rotura.

El cometido planteado se soluciona según la invención por que la mezcla de caucho contiene al menos un caucho de polinorborno.

5 Las bandas de rodadura para neumáticos de vehículos, que están fabricados a partir de una mezcla de caucho según la invención, presentan una resistencia reducida a la rodadura y una alta resistencia al desgaste, de manera que sorprendentemente se mantienen buenas las propiedades de agarre en húmedo. Además, las bandas de rodadura, que están fabricadas de una mezcla de caucho según la invención, presentan una resistencia a la rotura especialmente alta, con lo que se reduce la probabilidad de la aparición de efectos "Chip & Chunk".

10 Según una forma de realización ventajosa de la invención, la mezcla de caucho contiene caucho de polinorborno adicionalmente a los otros componentes del caucho contenidos en la mezcla en una cantidad de 5 phr a 40 phr, especialmente en una cantidad de 9 phr a 31 phr, con lo que se pueden conseguir propiedades especialmente favorables de resistencia a la rodadura, desgaste y rotura.

15 Las mezclas de caucho según la invención contienen, además, al menos un compuesto anfífilo en una cantidad de 0,5 phr a 10 phr, con preferencia de 2 phr a 8 phr, de manera especialmente preferida de 5 phr a 7 phr, donde se emplean como compuestos anfífilos, por ejemplo, tensidos aniónicos, tensidos catiónicos, tensidos no iónicos, anfotensidos o copolímeros en bloque solos o también en combinación. Los compuestos anfífilos añadidos están en condiciones de volver hidrófobo el ácido silícico añadido como sustancia de relleno, con lo que se reducen las interacciones entre sustancias de relleno y, por consiguiente, se mejora la dispersión del ácido silícico en la mezcla de caucho, es decir, su distribución en la mezcla, durante la fabricación de la mezcla de caucho. De esta manera, se puede mejorar la resistencia a la rodadura de una banda de rodadura fabricada a partir de esta mezcla de caucho, sin influir negativamente en el agarre en húmedo y en otras propiedades físicas, especialmente a dilatación a rotura.

20 Según una forma de realización ventajosa de la invención, se añade a la mezcla de caucho mercaptosilano bloqueado y/o no bloqueado en una cantidad de 6 phf a 13 phf, con preferencia de 8 phf a 12 phf, de manera que esta medida repercute igualmente favorablemente sobre la resistencia a la rodadura de una banda de rodadura, que está fabricada a partir de la mezcla de caucho. Además, el mercaptosilano posibilita como agente de acoplamiento de silano a través de una reacción con el grupo silanol superficial del ácido silícico durante la mezcla del caucho una unión covalente del ácido silícico al caucho de dieno, con lo que se mejoran las propiedades mecánicas de la mezcla, especialmente la resistencia a la rotura.

25 Por lo demás, la mezcla de caucho contiene caucho de dieno sintético en una cantidad de 10 phr a 100 phr, especialmente de 30 phr a 80 phr, y especialmente preferido de 40 phr a 60 phr, como por ejemplo caucho de estireno butadieno, poliisopreno sintético y caucho de butadieno individualmente o también en combinación. Estos cauchos repercuten positivamente sobre todas las propiedades relevantes para una banda de rodadura. Además, una unión covalente de ácido silícico sobre un agente de acoplamiento de silano en un caucho sólo es posible cuando el caucho, como por ejemplo un caucho de dieno, contiene enlaces dobles.

30 A través de la adición de hollín en una cantidad de máximo 20 phr, especialmente en una cantidad de máximo 10 phr, se influye favorablemente sobre las propiedades de desgaste.

35 A través de la adición de ácido silícico en una cantidad de 60 phr a 160 phr, especialmente de 80 phr a 140 phr y especialmente preferido de 100 phr a 125 phr, se pueden incrementar las resistencias a la rotura de los vulcanizados fabricados a partir de la mezcla de caucho, con lo que se impide en gran medida la aparición de efectos de "Chip & Chunk" en bandas de rodadura de esta mezcla de caucho.

40 La invención se refiere, además, a la utilización de la mezcla de caucho para la fabricación de la banda de rodadura de un neumático de vehículo así como a un neumático de vehículo, que contiene en la banda de rodadura una mezcla de caucho según la invención. El neumático de vehículo puede ser un neumático de vehículo discrecional, especialmente un neumático de camión, pero también un neumático de automóvil. La mezcla de caucho según la invención se utiliza sobre todo para la fabricación de aquella parte de la banda de rodadura que entra en contacto con el suelo (calzada) durante el funcionamiento del neumático.

45 En la descripción siguiente así como en las Tablas, las cantidades se indican, en general, en la unidad habitual de la tecnología del caucho phr (partes por ciento de caucho). Las indicaciones de las cantidades se refieren en este caso, respectivamente, a las partes en masa del polímero de base o bien en el caso de mezclas de polímeros a las partes de los polímeros de base. En silanos, la indicación de las cantidades se realiza en phf (partes por ciento de relleno). Las indicaciones de las cantidades se refieren en este caso, respectivamente, a las partes en masa de la sustancia de relleno o bien de las sustancias de relleno.

50 Otras características, ventajas y detalles de la invención se explican en detalle ahora con la ayuda de ejemplos comparativos y ejemplos de realización, que se agrupan en la Tabla 1 y la Tabla 2. Las composiciones de todas las mezclas se indican en la Tabla 1. La Tabla 2 contiene resultados de propiedades físicas ensayadas. En la mezcla de

caucho identificada con "E1" se trata en este caso de una mezcla según la invención, mientras que en las mezclas identificadas con "V" se trata de mezclas comparativas.

5 La fabricación de la mezcla se realizó en las condiciones habituales en varias fases en una mezcladora tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se fabricaron cuerpos de ensayo a través de vulcanización y con estos cuerpos de ensayo se determinaron algunas propiedades típicas del material. Se aplicaron los siguientes procedimientos de ensayo:

- 10 • MDR 2000 a 160 °C según DIN ISO 9001
- Dureza Shore A
- Dureza Shore A acondicionada a temperatura ambiente y a 70°C
- Elasticidad de rebote a temperatura ambiente y a 70°C según DIN 53 512
- Resistencia a la rotura y dilatación a rotura a temperatura ambiente según DIN 53 504
- 15 • E'media y factor de pérdida tan d, sinónimo de tan  $\delta$ , a 55°C a partir de la medición dinámica-mecánica según DIN 53 513.

20 Las durezas de los vulcanizados se calcularon tanto en cuerpos de ensayo acondicionados como no acondicionados. A través de un acondicionamiento de los cuerpos de ensayo en forma de una carga antes del ensayo de dureza se realizaron modificaciones permanentes de la estructura en los cuerpos de ensayo, con lo que a través de los valores característicos de material calculados a continuación se pudieron realizar manifestaciones sobre las propiedades de las mezclas durante el empleo en bandas de rodadura de neumáticos de vehículos.

25 La medición de la dureza propiamente dicha se realizó según ISO 868 con un modelo de mesa. La dureza se obtiene como valor medio de cinco mediciones individuales en lugares diferentes de un cuerpo de ensayo cilíndrico, que presenta un diámetro de al menos 35 mm así como un espesor de al menos 6 mm.

La medición de las durezas Shore A se realizó según ISO 7619-1:2004 (también conocida como DIN ISO 7619-1). Esta medición requería cuerpos de ensayo, que no habían sido sometidos a esfuerzo previo.

30 La medición de las durezas acondicionadas se realizó según ISO 7619-1:2004. Los cuerpos de ensayo fueron preacondicionados diez veces con 5 MPa y a continuación fueron ensayados según ISO 868. Puesto que la medición de cuerpos de ensayo acondicionados se desvía de la Norma, la dureza no se obtiene en la unidad Shore A. Por lo tanto, la unidad de la dureza acondicionada se designa a continuación como "Shore A\*\*".

35 Para la medición de la dureza acondicionada a 70°C se atemperaron los cuerpos de ensayo después de un preacondicionamiento de diez veces con 5 MPa en un armario térmico durante 30 minutos a 70°C y a continuación se ensayaron.

40 La elasticidad de rebote según DIN 53 512 a 70°C sirve como medida para la resistencia a la rodadura, donde una alta elasticidad de rebote significa una resistencia baja a la rodadura. Como medida para el agarre en húmedo se utiliza la elasticidad de rebote según DIN 53 512 a temperatura ambiente.

45 El módulo de acumulación dinámica E'media es una medida para la rigidez de los vulcanizados, de manera que un valor relativamente alto repercute favorablemente sobre una buena transmisión de fuerzas de dirección sobre la carretera.

50 Las indicaciones sobre las propiedades "Chip and Chunk" de un neumático, que representan la tendencia a la aparición de daños en la banda de rodadura, descamaciones o roturas, se pueden realizar con la ayuda de las propiedades de rotura de los vulcanizados de la mezcla de caucho, a partir de la cual se fabrica la banda de rodadura.

55 Para la evaluación del comportamiento de desgaste se utiliza el parámetro "caucho unido". Por "caucho unido" se entiende el polímero ligado a la/s sustancia/s de relleno, que no se puede extraer en condiciones definidas con ciclohexano. Como se conoce, una elevación del "caucho unido" en una mezcla de caucho contribuye a la mejora del comportamiento de desgaste de los vulcanizados fabricados a partir de esta mezcla de caucho. Para la determinación del "caucho unido" se desenrolla la mezcla de caucho a investigar fina sobre una tren de laminación frío. A partir de ello, se estampan cuatro cuerpos de ensayo de un diámetro de 5 mm y se cortan. Dos cuerpos de ensayo se extraen durante 16 h con acetona y dos cuerpos de ensayo durante 40 h con ciclohexano en una instalación de extracción según Soxhlet. A continuación se secan los cuerpos de ensayo en el armario de secado en vacío durante 2 horas a 60°C. Para todos los cuerpos de ensayo se determinan los contenidos de sustancia de relleno por medio de Análisis Termo-Gravimétrico (TGA) según DIN 51006 y ASTM D 5443.

60 El "caucho unido" da como resultado lo siguiente:

$$\text{Caucho unido (\%)} = \frac{\%org. Mat_{cyc} * \%FS_{ace} * 100}{\%org. Mat_{ace} * \%FS_{cyc}}$$

5

- %org. Mat<sub>cyc</sub>      porción orgánica de muestra extraída en TGA con ciclohexano  
 %org. Mat<sub>ace</sub>      porción orgánica de muestra extraída en TGA con acetona  
 %FS<sub>cyc</sub>            hollín + ceniza de muestra extraída en TGA con ciclohexano  
 %FS<sub>ace</sub>            hollín + ceniza de muestra extraída en TGA con acetona

10

En la Tabla 1 se indica la composición de las mezclas comparativas investigadas y de la mezcla compuesta de acuerdo con una forma de realización posible de la invención E1.

15

**Tabla 1: Composiciones de la mezcla**

Ingrediente	Unidad	V1	V2	V3	E1
Caucho natural <sup>a</sup>	phr	20,0	20,0	20,0	20,0
Caucho de estireno butadieno <sup>b</sup>	phr	30,0	30,0	30,0	30,0
Caucho de estireno butadieno <sup>c</sup>	phr	68,7	68,7	68,7	68,7
Hollín <sup>d</sup>	phr	5,0	5,0	5,0	5,0
Ácido silícico <sup>e</sup>	phr	115,0	115,0	115,0	115,0
Plastificante <sup>f</sup>	phr	20,0	20,0	-	-
Compuesto anfífilo <sup>g</sup>	phr	6,0	6,0	6,0	6,0
Silano <sup>h</sup>	phf	8,3	-	8,3	-
Mercaptosilano bloqueado <sup>i</sup>	phf	-	11,8	-	11,8
Caucho de polinorborneno <sup>j</sup> - parte superior	phr	-	-	40	40
Aditivo <sup>k</sup>	phr	8	8	8	8
Óxido de cinc	phr	2,0	2,0	2,0	2,0
Ácido estearínico	phr	1,0	1,0	1,0	1,0
Duralink HTS pdr-d-s	phr	0,7	0,7	0,7	0,7
Acelerador <sup>l</sup>	phr	5,2	5,2	6,1	6,1
Azufre	phr	1,0	1,0	1,2	1,2

20

<sup>a</sup> SIR 205ED de Fa. SED ANEKA BUMI PRATAMA

<sup>b</sup> SPRINTAN SLR-4602 de Fa. Styron Deutschland GmbH

<sup>c</sup> TUFENE F3440 de Fa. Asahi Rubber Inc.

<sup>d</sup> CORAX N 339 de Fa. Evonik NORLAB AB

<sup>e</sup> ULTRASIL VN3 GR de Fa. Evonik Industries AG

25

<sup>f</sup> BP VIVATEC 500 de Fa. Klaus Dahleke KG

<sup>g</sup> STRUKTOL EF 44, STRUKTOL GTI de Fa. Schill + Seilacher Gmb

<sup>h</sup> Si266 de Fa. Evonik Industries AG

<sup>i</sup> NXT Silane de Fa. Momentive Performance Materials Inc.

<sup>j</sup> Norsorex 100 PA de Fa. Astrotec

30

<sup>k</sup> DTPD, 6PPD, TMQ, Ozonschutzwachs

<sup>l</sup> MBT, TBZTD, DPG, TBBS

De acuerdo con las composiciones de la mezcla de la Tabla 1,

35

la mezcla comparativa V1 contiene un compuesto anfífilo y un silano;

la mezcla comparativa V2 contiene un compuesto anfífilo y un mercaptosilano bloqueado;

la mezcla comparativa V3 contiene un compuesto anfífilo, un silano y un caucho de polinorborneno;

40

la mezcla comparativa E1 contiene un compuesto anfífilo, un mercaptosilano bloqueado y un caucho de dieno sintético.

45

Las mezclas de caucho realizadas de acuerdo con la invención contienen al menos un caucho de dieno sintético y un caucho natural. Como cauchos de dieno sintéticos se emplean, por ejemplo, cauchos de butadieno, cauchos de estireno butadieno y poliisoprenos sintéticos individualmente o también en combinación. Los cauchos de dieno

sintéticos se añaden en cantidades de 10 phr a 100 phr, con preferencia de 30 phr a 80 phr y especialmente preferido en cantidades de 40 phr a 60 phr.

5 Las mezclas de caucho según la invención contienen como sustancias de relleno al menos un ácido silícico y con preferencia al menos un hollín. Como hollines se emplean N 339, N 375, N 326, N234 así como N121 individualmente o también en combinación. El hollín se añade en cantidades de 0 phr a 20 phr y de manera preferida en cantidades de 0 phr a 10 phr. Especialmente preferidos son hollines, que presentan una adsorción de yodo según ASTM D 1510 mayor o igual a 75g/kg. La utilización de tal tipo de hollín en la mezcla de caucho garantiza el mejor compromiso posible entre resistencia al desgaste y formación de calor, que influye de nuevo en la resistencia a la rodadura relevante ecológicamente. El ácido silícico, especialmente un ácido silícico de precipitación, se añade en 10 una cantidad de 60 phr a 160 phr, especialmente de 80 phr a 140 phr y de manera especialmente preferida en cantidades de 100 phr a 125 phr.

15 Por lo demás, la mezcla de caucho según la invención contiene al menos una unión anfífila. Ésta se añade a la mezcla de caucho en cantidades de 0,5 phr a 10 phr, de manera preferida en cantidades de 2 phr a 8 phr y especialmente preferido en cantidades de 5 phr a 7 phr. Como uniones anfífilas se emplean, por ejemplo, tensidos aniónicos, tensidos catiónicos, tensidos no iónicos, anfotensidos o copolímeros en bloques solos o en combinación.

20 Como tensidos aniónicos se pueden emplear, por ejemplo, abones, alquilbenceno sulfatos, alcanosulfatos, alquilsulfatos o sulfatos de poliglicoléter de alcohol graso. Como tensidos catiónicos se emplean, por ejemplo, compuestos de amonio cuaternario con uno o dos grupos hidrófobos o sales de aminas primarias de cadena larga.

25 A los tensidos no iónicos empleados pertenecen poliglicoléter de alcohol graso, alquilfenol poliglicoléter, ésteres de ácido graso de sorbitano (etoxilados), poliglicosidos de alquilo, glucamidas de ácido graso, etoxilatos de ácido graso, copolímeros en bloques de óxido de etileno – óxido de propileno, éster de ácido graso de poliglicerol, alcanolamidas de ácido graso y aminóxidos.

Como anfotensidos se contemplan, por ejemplo, N-(acilamidoalquil)betaína o N-alkil-β-amino-propionato.

30 En mezclas de caucho según la invención se pueden utilizar mercaptosilanos y/o mercaptosilanos bloqueados, como por ejemplo NXT-Silano, NXTlow VOC, NXT-Z45, NXT-Z60, NXT-Z100 (de Momentive Performance Materials INC.) o SI363 (de Evonik Industries AG). Los mercaptosilanos o mercaptosilanos bloqueados se añaden a las mezclas de caucho individualmente o también en combinación. En una mezcla de caucho según la invención, los mercaptosilanos y/o mercaptosilanos bloqueados están contenidos en una cantidad de 6 phf a 13 phf, con 35 preferencia de 8 phf a 12 phf.

40 A las mezclas de caucho según la invención se añade al menos un caucho de polinorborno, respectivamente, adicionalmente a los otros componentes de caucho (“en la parte superior”), cuya cantidad en suma es 100 phr por mezcla. En las mezclas E1 y V3 se añade un caucho de polinorborno, Norsorex 100 PA, que está constituido hasta 50 % de plastificante. Para que las durezas Shore A de los vulcanizados de las mezclas comparativas V1, V2, V3 y del vulcanizado de la mezcla E1 sean similares entre sí, las mezclas E1 y E3 no contienen otros plastificantes. Una mezcla según la invención contiene caucho de polinorborno en una cantidad de 5 phr a 40 phr y especialmente en una cantidad de 9 phr a 31 phr. La cantidad de plastificante en mezclas de caucho según la 45 invención se adapta, respectivamente, para que los vulcanizados presenten la dureza Shore A deseada.

50 Para la reticulación del caucho se añaden a las mezclas de caucho con preferencia azufre elemental o donante de azufre, pudiendo actuar determinados donantes de azufre al mismo tiempo como aceleradores de la vulcanización. La cantidad de azufre añadido es hasta 10 phr, de manera preferida de 0,4 phr a 2 phr y de manera especialmente preferida de 0,7 phr a 1,8 phr.

55 Los aceleradores se añaden en cantidades de 0,1 phr a 10 phr, con preferencia en una cantidad de al menos 1 phr y especialmente preferido en cantidades de 4 phr a 6,2 phr. El acelerador es con preferencia del grupo de los aceleradores de sulfenamida, aceleradores de tiazol, aceleradores de tiuram, aceleradores de mercapto, aceleradores de dicarbamato, aceleradores de amina, ditiolfosfatos o de tioureas. Del grupo de los aceleradores de sulfenamida se prefiere especialmente CBS (N-ciclohexilbenzotiazol-2- sulfenamida).

60 Por lo demás, las mezclas de caucho contienen los activadores habituales. Estos activadores pueden ser óxido de cinc y ácidos grasos o jabones de cinc a base de óxido de cinc y ácidos grasos. A los otros aditivos que se encuentran en las mezclas de caucho pertenecen, entre otros, antioxidantes, como por ejemplo DTPD, 6PPD, TMQ, ceras de protección del ozono así como adyuvantes de masticación y otros activadores.

En la Tabla 2 se agrupan los resultados de los ensayos realizados en las mezclas comparativas V1, V2, V3 y en la mezcla E1 realizada según la invención.

Tabla 2: Resultados del ensayo físico

Propiedad	Unidad	V1	V2	V3	V4
$t_{10}$	min	1,8	3,6	0,7	2,8
$t_{90}$	min	8,8	8,9	6,1	7,9
Caucho unido	phr	71,4	66,3	69,3	78,7
Dureza Shore A	Shore A	73,6	68,9	73,5	67,5
Dureza Shore A acondicionada a temperatura ambiente	Shore A*	69,6	66,0	69,3	64,8
Dureza Shore A acondicionada a 70°C	Shore A*	66,8	62,5	66,6	62,3
Diferencia: (Dureza Shore A acondicionada a temperatura ambiente - Dureza Shore A)	-	-4,0	-2,9	-4,2	-2,7
Diferencia: (Dureza Shore A acondicionada a 70°C - Dureza Shore A)	-	-6,8	-6,4	-6,9	-5,2
Resistencia a la rotura	MPa	14,6	13,6	11,7	15,0
Dilatación hasta rotura	%	297	305	229	298
Elasticidad de rebote a temperatura ambiente	%	20,9	23,4	20,3	22,9
Elasticidad de rebote a 70°C	%	50,7	55,2	54,5	57,6
$\Delta$ Rebote	%	29,8	31,8	34,2	34,7
$E'$ media	MPa	11,62	9,33	11,16	9,20
$\tan \delta$	-	0,1920	0,1619	0,1667	0,1441

5 A partir de la Tabla 2 se deduce que la mezcla de caucho E1 realizada según la invención, en comparación con las mezclas de caucho V1, V2, V3, muestra un valor significativamente más elevado para "caucho unido". Por lo tanto, los vulcanizados fabricados a partir de la mezcla de caucho E1 presentan propiedades de fricción esencialmente mejores que aquellos vulcanizados, que están fabricados a partir de las mezclas comparativas V1, V2, V3.

10 Las diferencias calculadas entre las durezas acondicionadas a temperatura ambiente o bien las durezas acondicionadas a 70°C y las durezas de la dureza Shore A en la mezcla según la invención son claramente las reducidas frente a las mezclas comparativas V1, V2 y V3. Por consiguiente, las bandas de rodadura de mezclas según la invención son más estables en la manipulación.

15 Según la Tabla 2, los vulcanizados de la mezcla E1 según la invención presentan, frente a los vulcanizados de las mezclas comparativas V1, V2, V3, valores más altos para la resistencia a la rotura. Por lo tanto, en el caso de empleo de la mezcla E1 en bandas de rodadura de neumáticos de vehículos, la probabilidad de la aparición de efectos "Chip & Chunk" es menor que en el caso de empleo de una de las mezclas comparativas V1, V2, V3. La dilatación a rotura de los vulcanizados de la mezcla E1 se mantiene en gran medida inalterada en comparación con las dilataciones a rotura de los vulcanizados de las mezclas V1 y V2, por lo tanto no se influye negativamente.

20 Las propiedades de agarre en húmedo de una banda de rodadura de la mezcla E1, que son evaluadas con la ayuda de la elasticidad de rebote del vulcanizado a temperatura ambiente, están inalteradas con respecto a las de las mezclas comparativas. La elasticidad de rebote a 70°C en vulcanizados, que están fabricados a partir de la mezcla según la invención es más alta que en vulcanizados a partir de las mezclas comparativas V1, V2, V3. La resistencia a la rodadura de una banda de rodadura fabricada a partir de una mezcla según la invención es, por lo tanto, menor que la que está fabricada a partir de una de las mezclas comparativas V1, V2, V3.

25 La diferencia entre las elasticidades de rebote a temperatura ambiente y a 70°C se define como " $\Delta$  rebote". Cuando más alto es el " $\Delta$  rebote", tanto mejor se soluciona el conflicto de objetivos entre la resistencia a la rodadura y las propiedades de agarre en húmedo. El vulcanizado de la mezcla E1 de la invención presenta frente a los vulcanizados de las mezclas comparativas V1, V2, V3 un valor más alto para " $\Delta$  rebote". Una banda de rodadura fabricada a partir de una mezcla según la invención está, por lo tanto, mejor optimizada con respecto a sus propiedades de agarre en húmedo y propiedades de resistencia a la rodadura que una banda de rodadura fabricada a partir de una mezcla comparativa.

30 En la consideración de los resultados hay que pensar que no deben mejorarse propiedades individuales, sino que deben solucionarse o a menos atenuarse conflictos de objetivos entre propiedades normalmente contradictorias, sin que se empeoren considerablemente las otras propiedades físicas.

**REIVINDICACIONES**

- 5 1.- Mezcla de caucho, en particular para bandas de rodadura de neumáticos de vehículos, que contiene al menos un caucho de dieno sintético, caucho natural, al menos un ácido silícico así como al menos un mercaptosilano, caracterizada por que contiene al menos un caucho de polinorborneno.
- 10 2.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que está contenido caucho de polinorborneno adicionalmente a los otros componentes de caucho contenido en la mezcla en una cantidad de 5 phr a 40 phr, especialmente en una cantidad de 9 phr a 31 phr.
- 15 3.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1 ó 2, caracterizada por que está contenido al menos un compuesto anfífilo en una cantidad de 0,5 phr a 10 phr, especialmente en una cantidad de 2 phr a 8 phr, siendo empleados como compuestos anfífilos, por ejemplo, tensidos aniónicos, tensidos catiónicos, tensidos no iónicos, anfotensidos o copolímeros en bloques solos o también en combinación.
- 20 4.- Mezcla de caucho según la reivindicación 3, caracterizado por que está contenido al menos un compuesto anfífilo en una cantidad de 5 phr a 7 phr.
- 25 5.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada por que el mercaptosilano está contenido en una cantidad de 6 phf a 13 phf, especialmente en una cantidad de 8 phf a 12 phf.
- 30 6.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada por que el mercaptosilano está contenido en forma de mercaptosilano en forma bloqueada y/o no bloqueada.
- 35 7.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que el mercaptosilano está contenido el caucho de dieno sintético está contenido en una cantidad de 10 phr a 100 phr, especialmente de 30 phr a 80 phr.
- 40 8.- Mezcla de caucho según la reivindicación 7, caracterizado por que el caucho de dieno sintético está contenido en una cantidad de 40 phr a 60 phr.
- 45 9.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por que como caucho de dieno sintético está contenido caucho de estireno butadieno, poliisopreno sintético y caucho de butadieno individualmente o también en combinación.
- 50 10.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por que el hollín está contenido en una cantidad de máximo 20 phr, especialmente en una cantidad de máximo 10 phr.
- 11.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizada por que el ácido silícico está contenido en una cantidad de 60 phr a 160 phr.
- 12.- Mezcla de caucho según la reivindicación 11, caracterizada por que el ácido silícico está contenido en una cantidad de 80 phr a 140 phr, especialmente en una cantidad de 100 phr a 125 phr.
- 13.- Utilización de la mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 12 para la fabricación de la banda de rodadura o de una parte de la banda de rodadura de un neumático de vehículo.
- 14.- Neumático de vehículo, especialmente neumático de camión, que contiene en la banda de rodadura una mezcla de caucho según una o varias de las reivindicaciones 1 a 13.