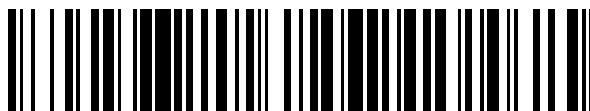


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 133**

51 Int. Cl.:

C08L 7/00 (2006.01)

B60C 1/00 (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/EP2014/064881**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.04.2015** **WO15043790**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.07.2014** **E 14739399 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **14.02.2018** **EP 3049474**

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

30 Prioridad:

27.09.2013 DE 102013110720

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

18.04.2018

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 2 664 133 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 reticulado por azufre y neumático para vehículos

La invención se refiere a una mezcla de cauchos reticulado por azufre, particularmente para bandas de rodadura de neumáticos para vehículos, y a un neumático para vehículos.

- 5 Resinas, particularmente resinas de hidrocarburos, son unas sustancias aditivas conocidas desde hace mucho tiempo para mezclas de cauchos para bandas de rodadura de neumáticos para vehículos. 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. 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.
- 10

Resinas alifáticas a base de monómeros de la fracción C5 del petróleo o bien copolímeros con contenido en C5 son conocidas como sustancias aditivas para mezclas de cauchos.

- 15 Así, el documento WO 2006/061054 A1 describe el uso de 5 a 35 phr de un copolímero de C₅/vinilaromático en combinación con 5 a 35 phr de MES o aceite TDAE en una mezcla de cauchos, dándose a conocer una mezcla de cauchos con una mezcla de polímeros consistente en caucho de estireno-butadieno y caucho de butadieno.

El documento EP 1707595 B1 da a conocer una mezcla de cauchos para una capa de refuerzo lateral o un apéndice del núcleo del talón que contiene 1 a 20 phr de una resina de petróleo basada en C₅.

- 20 En el documento EP 0978533 B1 se describe una mezcla de cauchos que contiene 21,5 phr de una resina de hidrocarburos a base de 2-metil-2-buteno y 1,3-pentadieno y dicitopentadieno en combinación con 100 phr de caucho de estireno-butadieno.

El documento DE 102008062368 A1 da a conocer una masa adhesiva a base de caucho natural y poliácridatos que contiene un componente de resina adhesiva. La masa adhesiva encuentra uso, en particular, como cinta autoadhesiva con propiedades mejoradas.

25

El documento US 3846352 da conocer una composición que contiene resinas de hidrocarburos con un punto de reblandecimiento de 60 a 110°C, estando constituida la resina por diferentes monómeros.

- 30 De la hoja de datos de producto concerniente a la resina de hidrocarburos Piccotac™ 1100-E se puede deducir que esta resina presenta un punto de reblandecimiento de 99 °C y un valor medio de la centrifuga M_z de la distribución de pesos moleculares de 6800 g/mol. Como uso de propone el empleo en masas adhesivas y revestimientos.

El documento US 20120267026 A1 da a conocer mezclas de cauchos para neumáticos para vehículos que divulga como material de carga caucho natural, diferentes resinas de hidrocarburos y negro de carbono.

- 35 El documento EP 2452972 A1 da a conocer mezclas de cauchos para neumáticos para vehículos que, entre otros, contiene caucho natural, hasta 14 phr de una resina de hidrocarburos y negro de carbono como carga.

El documento US 20100317800 A1 da a conocer mezclas de cauchos para neumáticos para vehículos que da a conocer SSBR y BR como componentes del caucho, hasta 12 phr de resina de hidrocarburos, así como ácido silícico y negro de carbono como materiales de carga.

- 40 El documento US 20100139825 A1 da a conocer una mezcla de cauchos de una placa inferior en neumáticos para vehículos, conteniendo la mezcla caucho natural, negro de carbono, material de carga y 3 phr de resina adhesiva.

Al uso de cantidades mayores de resina se les establecen, sin embargo, límites en el estado de la técnica en virtud de la solubilidad limitada en el sistema polimérico de la mezcla de cauchos respectiva.

- 45 Como fundamento de la invención se presenta la misión de poner a disposición una mezcla de cauchos reticulado por azufre que, partiendo del estado de la técnica, muestre una mejora 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.

El problema planteado por la misión conforme a la invención se resuelve mediante el recurso de que la mezcla de cauchos reticulable por azufre contiene al menos los siguientes constituyentes:

- 40 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético y
- 15 phr o más de al menos una resina de hidrocarburos que está constituida en un 50 a 100% en peso por monómeros C_5 alifáticos y en un 0 a 50% en peso por otros monómeros, presentando la resina de hidrocarburos de acuerdo con la fórmula I) una Q de 0,015 [$^{\circ}C \cdot mol/g$] a 0,05 [$^{\circ}C \cdot mol/g$]:
I) $Q = \text{punto de reblandecimiento } [^{\circ}C] / \text{valor medio de la centrifuga } M_z [g/mol]$, y en donde la resina de hidrocarburos presenta un punto de reblandecimiento conforme a la norma ASTM E 28 (anillo y bola) de 60 a 200 $^{\circ}C$; y
- 10 a 300 phr de al menos un ácido silícico.

Está claro para un experto que las resinas de hidrocarburos son 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.

Sorprendentemente, la mezcla de cauchos conforme a la invención se sitúa, en comparación con el estado de la técnica, en un más alto nivel de rendimiento, en lo que se refiere a los indicadores de resistencia a la rodadura y al agarre en húmedo. Particularmente, la mezcla de cauchos conforme a la invención presenta sorprendentemente, también en el caso de cantidades relativamente elevadas de la resina de hidrocarburos de 30 phr y más, un fuerte desplazamiento de la temperatura de transición vítrea partiendo de la temperatura de transición vítrea del poliisopreno natural y/o sintético. Esto apunta a una solubilidad sorprendentemente buena de la resina de hidrocarburos en poliisoprenos naturales y/o sintéticos.

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

Las resinas de hidrocarburos arriba mencionadas no se considerarán en el marco de esta invención como un caucho.

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contiene 40 a 100 phr, preferiblemente 50 a 100 phr, de manera particularmente preferida 60 a 100 phr, de manera muy particularmente preferida 70 a 100 phr, de nuevo de manera muy particularmente preferida 80 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético. Por ello se ha de entender que la mezcla de cauchos puede contener al menos un poliisopreno natural en las cantidades mencionadas o al menos un poliisopreno sintético en las cantidades mencionadas o una mezcla a base de al menos un poliisopreno natural y al menos un poliisopreno sintético, siendo en el último caso las cantidades mencionadas la cantidad total a base de poliisopreno natural y sintético.

En el caso del poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético puede tratarse de todos los tipos conocidos por el experto en la materia. En este caso, se puede tratar tanto de cis-1,4-poliisopreno como de 3,4-poliisopreno. No obstante, se prefiere el uso de cis-1,4-poliisoprenos con una proporción de cis-1,4 mayor que 90% en peso. Por una parte, un poliisopreno de este tipo puede obtenerse mediante polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores de Ziegler-Natta o utilizando litio-alkileno finamente dividido. Por otra parte, en el caso del caucho natural (NR) se trata de un cis-1,4-poliisopreno en el que la proporción de cis-1,4 en el caucho natural es mayor que 99% en peso. El poliisopreno natural y/o sintético puede estar modificado mediante grupos conocidos en el estado de la técnica, de modo que se puede tratar en el caso del poliisopreno natural, por ejemplo, también de caucho natural epoxidado.

En una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de cauchos contiene 40 a 100 phr, preferiblemente 50 a 100 phr, de manera particularmente preferida 60 a 100 phr, de manera muy particularmente preferida 70 a 100 phr, de nuevo de manera muy particularmente preferida 80 a 100 phr, además de manera particularmente preferida 100 phr de al menos un poliisopreno natural (caucho natural).

La mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contiene 15 phr o más, preferiblemente 15 a 300 phr, de manera particularmente preferida 15 a 150 phr, de manera muy particularmente preferida 25 a 100 phr, de nuevo de manera muy particularmente preferida 36 a 100 phr, de nuevo de manera muy particularmente preferida 40 a 100 phr, de nuevo de manera muy particularmente preferida 45 a 100 phr, de nuevo de manera muy particularmente preferida 45 a 75 phr de al menos una resina de hidrocarburos que en un 50 a 100% en peso (porcentaje en peso referido a la masa total de la resina de hidrocarburos) está constituida por monómeros C_5 alifáticos y en un 0 a 50% en peso está constituida por otros monómeros. En este caso, es imaginable que la resina de hidrocarburos esté constituida por uno o varios monómeros C_5 alifáticos diferentes, así como por uno o varios monómeros adicionales diferentes. Además, p. ej., también es imaginable que la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención contenga una mezcla de diferentes resinas de hidrocarburos con las características mencionadas.

De manera preferida, la resina de hidrocarburos está constituida en un 55 a 100% en peso por monómeros C₅ alifáticos. De acuerdo con el diccionario en línea de Römp, versión 3.36, "Compuestos alifáticos" es una "Designación genérica [...] para compuestos orgánicos funcionalizados o no funcionalizados que no contienen un sistema de anillo aromático".

5 En el caso de los monómeros C₅ alifáticos se puede tratar de monómeros de la fracción C₅ del petróleo, p. ej., isopreno, y/o de monómeros de los terpenos y/o cicloolefinas y/u olefinas tales como, p. ej., penteno. Por C₅ se ha de entender que estos monómeros están constituidos por cinco átomos de carbono.

Además, el experto en la materia conoce que la fracción C₅ del petróleo puede contener, además de monómeros alifáticos con cinco átomos de carbono, otros monómeros alifáticos (componentes) con, p. ej., cuatro, es decir
10 monómeros C₄, o seis átomos de carbono, monómeros C₆.

Para simplificar, estos, por lo tanto, p. ej., monómeros C₄ y C₆, se denominan en el marco de la presente invención bajo los otros monómeros y se designan como monómeros C₄ alifáticos insaturados o bien monómeros C₆ alifáticos insaturados.

15 El o los monómeros C₅ alifáticos se eligen del grupo que contiene isopreno y/o trans-1,3-pentadieno y/o cis-1,3-pentadieno y/o 2-metil-2-buteno y/o 1-penteno y/o 2-penteno.

De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, el o bien los monómeros C₅ alifáticos se eligen del grupo consistente en isopreno y/o trans-1,3-pentadieno y/o cis-1,3-pentadieno y/o 2-metil-2-buteno y/o 1-penteno y/o 2-penteno.

20 El o los otros monómeros se eligen del grupo de compuestos insaturados que pueden polimerizarse por vía catiónica, que contienen compuestos aromáticos y/o terpenos y/o alquenos, y/o cicloalquenos, en donde los monómeros alifáticos contenidos en la fracción C₅ del petróleo arriba descritos con más o menos de cinco átomos de carbono caen asimismo bajo los otros monómeros.

En el caso de los compuestos aromáticos puede tratarse, por ejemplo, de alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona y/o fenol.

25 De acuerdo con el diccionario en línea de Römp, versión 3.36, el término "Olefina" es "la designación del grupo de hidrocarburos alifáticos acíclicos o cíclicos con uno o varios dobles enlaces C,C reactivos en la molécula que hoy en día se denominan mejor alquenos o bien cicloalquenos, en un sentido más amplio también la denominación para sus derivados sustituidos...". En el marco de la presente invención se reúnen, por lo tanto, terpenos insaturados, alquenos y cicloalquenos bajo el término genérico olefinas.

30 En el caso de los alquenos puede tratarse, por ejemplo, de 1-buteno y/o 2-buteno y/o butadieno.

Por consiguiente, el o los otros monómeros se eligen del grupo que contiene alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona y/o fenol y/u olefinas tales como terpenos insaturados y/o alquenos tales como, p. ej., 1-buteno y/o 2-buteno y/o butadieno.

35 Preferiblemente el o los otros monómeros se eligen del grupo consistente en alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona y/o fenol y/u olefinas tales como p. ej., 1-buteno y/o 2-buteno y/o butadieno.

40 De manera particularmente preferida, el o los otros monómeros se eligen del grupo consistente en alfa-metilestireno y/o estireno y/o viniltolueno y/o indeno y/o cumarona y/o metilindeno y/o metilcumarona y/o fenol y/o monómeros C₄ insaturados alifáticos tales como, p. ej., 1-buteno y/o 2-buteno y/o butadieno y/o monómeros C₆ insaturados alifáticos.

En el caso del viniltolueno (también ar-metilestireno) se puede tratar de p-viniltolueno y/o m-viniltolueno y/u o-viniltolueno.

45 La resina de hidrocarburos puede ser un homopolímero y/o un copolímero. Por homopolímero se entiende en la presente solicitud un polímero que según la versión en línea 3.28 de Römp "ha resultado de monómeros de solamente un tipo". Por copolímero se entiende en el marco de la presente invención un polímero, que está constituido por varios, es decir, dos o más monómeros diferentes. En el marco de la presente invención, la resina de hidrocarburos puede ser por lo tanto, p. ej., también un copolímero a base de tres monómeros diferentes.

50 En una forma de realización preferida de la invención, la resina de hidrocarburos está constituida en un 55 a 65% en peso, preferiblemente en un 58 a 62% en peso de monómeros C₅ alifáticos y en un 35 a 45% en peso, preferiblemente en un 38 a 42% en peso de otros monómeros. Con al menos una resina de hidrocarburos de este tipo se alcanzan en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención propiedades de agarre en húmedo particularmente buenas, permaneciendo los indicadores de la resistencia a la rodadura en un buen nivel o incluso asimismo mejorándose.

55 En otra forma de realización preferida de la invención, la resina de hidrocarburos está constituida en un 95 a 100% en peso, preferiblemente en un 100% en peso de monómeros C₅ alifáticos y en un 0 a 5% en peso de monómeros C₄ o C₆ contenidos en la fracción del petróleo. Con al menos una resina de hidrocarburos de este tipo se alcanzan

en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención indicadores de la resistencia a la rodadura particularmente buenos, permaneciendo las propiedades de agarre en húmedo en un buen nivel o incluso asimismo mejorándose.

5 La resina de hidrocarburos contenida en la mezcla de cauchos conforme a la invención tiene un punto de reblandecimiento según la norma ASTM E 28 (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 99 °C, y de nuevo de manera muy especialmente preferida de 80 hasta 99 °C.

10 Además, la resina de hidrocarburos contenida en la mezcla de cauchos conforme a la invención presenta de manera preferida un peso molecular Mw (medio ponderal) de 500 hasta 4000 g/mol, de manera especialmente preferida de 1000 hasta 3.000 g/mol, de manera muy especialmente preferida de 1300 hasta 2500 g/mol, de nuevo de manera especialmente preferida de 1500 hasta 2200 g/mol, de nuevo de manera muy especialmente preferida de 1500 hasta 1900 g/mol.

15 Además, la resina de hidrocarburos contenida en la mezcla de cauchos conforme a la invención presenta de manera preferida un peso molecular Mz (valor medio de la centrífuga) de 2500 hasta 10000 g/mol, de manera especialmente preferida de 2500 hasta 5000 g/mol, de manera muy especialmente preferida de 3000 hasta 4500 g/mol, de nuevo de manera muy especialmente preferida de 3200 hasta 4300 g/mol, de nuevo de manera muy especialmente preferida de 3400 hasta 4100 g/mol.

20 La determinación del peso molecular (medio ponderal Mw y el valor medio de la centrífuga Mz) se efectúa mediante cromatografía de permeación en gel según la norma DIN 55672-1 (GPC con tetrahidrofurano como agente de elución, patrón de poliestireno; cromatografía por exclusión de tamaños; en inglés SEC = size exclusion chromatography).

25 De acuerdo con un perfeccionamiento preferido de la invención, la resina de hidrocarburos está constituida en un 95 a 100% en peso, preferiblemente en un 100% en peso, por monómeros C5 alifáticos y en un 0 a 5% en peso por monómeros C4 o C6 contenidos en la fracción del petróleo, y presenta un Mw de 1500 a 2200 g/mol, de nuevo de manera muy particularmente preferida de 1500 a 1900 g/mol, así como un Mz de 3200 a 4300 g/mol, de nuevo de manera muy particularmente preferida de 3400 a 4100 g/mol. Con al menos una resina de hidrocarburos de este tipo se alcanzan en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención indicadores de la resistencia a la rodadura particularmente buenos, resultando una solubilidad sorprendentemente buena en poliisopreno natural y/o sintético, preferiblemente poliisopreno natural, lo cual se puede reconocer, p. ej., en el desplazamiento de la temperatura de transición vítrea partiendo del poliisopreno.

30 La resina de hidrocarburos contenida en la mezcla de cauchos de acuerdo con la invención presenta un punto de reblandecimiento lo más elevado posible en el caso de un valor medio de la centrífuga Mz lo más bajo posible del peso molecular.

Si esto se expresa en un cociente Q de acuerdo con la fórmula I)

35 I) $Q = \text{punto de reblandecimiento } [^{\circ}\text{C}] / \text{valor medio de la centrífuga Mz } [\text{g/mol}]$,
es decir, Q igual al punto de reblandecimiento, dividido por el valor medio de la centrífuga,
entonces Q asciende a 0,015 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$] hasta 0,050 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$], preferiblemente a 0,020 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$] hasta 0,040 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$], de manera particularmente preferida a 0,020 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$] hasta 0,035 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$], de manera muy particularmente preferida a 0,022 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$] hasta 0,030 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$] y de nuevo de manera muy particularmente preferida a 0,024 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$] hasta 0,028 [$^{\circ}\text{C} \cdot \text{mol/g}$].

40 Se ha comprobado que con una resina de hidrocarburos que cumple estas condiciones se consigue, en comparación con el estado de la técnica, una mejora sorprendentemente buena de la mezcla de cauchos en relación con el conflicto objetivo del comportamiento de resistencia a la rodadura y propiedades de agarre en húmedo. Sorprendentemente, esta mejora se consigue también en el caso de cantidades muy elevadas de la resina de hidrocarburos de 25 phr o más, preferiblemente 30 phr o más, de manera particularmente preferida 36 phr o más, de
45 manera muy particularmente preferida 36 a 100 phr, de nuevo de manera muy particularmente preferida 40 a 100 phr, de nuevo de manera muy particularmente preferida 45 a 100 phr, de nuevo de manera muy particularmente preferida 45 a 75 phr.

Esto podría explicarse, entre otros, mediante una solubilidad sorprendentemente buena de la resina de hidrocarburos en el poliisopreno natural y/o sintético, preferiblemente en poliisopreno natural.

50 De manera particularmente preferida, la resina de hidrocarburos presenta en este caso un punto de reblandecimiento de 80 a 99 °C, de nuevo de manera particularmente preferida de 85 a 99°C, de nuevo adicionalmente de manera particularmente preferida de 90 a 99°C.

55 Preferiblemente, la resina de hidrocarburos presenta en este caso un valor medio de la centrífuga Mz de 2500 a 10000 g/mol, de manera particularmente preferida de 2500 a 5000 g/mol, de nuevo de manera particularmente preferida de 3000 a 4500 g/mol, de nuevo adicionalmente de manera particularmente preferida de 3200 a 4300 g/mol y de nuevo de manera muy particularmente preferida de 3400 a 4100 g/mol.

Resinas de hidrocarburos de este tipo se pueden obtener, p. ej., bajo los nombres comerciales

Piccotac™ 1095 (punto de reblandecimiento = 94°C, valor medio de la centrifuga $M_z = 3500$ g/mol, $Q = 0,0269$ [°C·mol/g] o

Piccotac™ 6095-E (punto de reblandecimiento = 98°C, valor medio de la centrifuga $M_z = 4000$ g/mol, $Q = 0,0245$ [°C·mol/g]) de la razón social Eastaman Chemical Company.

- 5 La mezcla de cauchos conforme a la invención contiene, como se ha expuesto más arriba, de 40 hasta 100 phr de por lo menos un poliisopreno natural y/o sintético. Por consiguiente, la mezcla de cauchos conforme a la invención, cuando contiene menos de 100 phr de poliisopreno, contiene al menos otro caucho en cantidades de 0 hasta 60 phr, de manera preferida de 0 hasta 50 phr, de manera preferida de 0 hasta 40 phr, de manera muy especialmente preferida de 0 hasta 30 phr, de nuevo de manera muy especialmente preferida de 0 hasta 20 phr, pero al menos de 0,1 phr.

El al menos otro caucho se selecciona en este caso del grupo que se compone de un caucho de butadieno, y/o de un caucho de estireno y butadieno polimerizado en solución y/o de un caucho de estireno y butadieno polimerizado en emulsión y/o de cauchos líquidos con un peso molecular M_w mayor que 25000 20000 g/mol y/o un caucho de halobutilo y/o un caucho de polinorborneno y/o un copolímero de isopreno e isobutileno y/o un caucho de etileno, propileno y 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 epiclorhidrina 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 estar 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 consideración, sin embargo, también otras modificaciones, conocidas por una persona experta, también designadas como funcionalizaciones. Un componente de tales funcionalizaciones pueden ser átomos de metales.

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 dieno pasan a emplearse en el caso de la producción de artículos técnicos de caucho vulcanizado, tales como cinturones, correas y mangueras.

De manera especialmente preferida, el otro caucho es un caucho de dieno y se selecciona del grupo que se compone de caucho de butadieno y caucho de estireno y butadieno.

En el caso del caucho de butadieno (= BR, polibutadieno) se puede tratar de todos los tipos conocidos por el experto en la materia. Entre ellos caen, entre otros, los denominados tipos alto-cis y bajo-cis, designándose polibutadieno con una porción cis mayor que o igual a 90% en peso como tipo alto-cis y polibutadieno con una porción cis menor que o igual a 90% en peso como tipo bajo-cis. Un polibutadieno de bajo-cis es, p. ej., Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con una porción cis de 20 hasta 50% en peso. Con un BR de alto-cis se consiguen propiedades de desgaste de la mezcla de cauchos particularmente buenas.

El polibutadieno empleado puede estar modificado en los grupos extremos tal como se describe arriba.

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

De manera preferida, la mezcla de cauchos contiene al menos un ácido silícico o al menos un negro de carbono como material de carga.

En tal caso son concebibles todos los tipos de negros de carbono conocidos por el experto en la materia. De manera preferida se emplea, no obstante, un negro de carbono que presenta 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/100g, de manera especialmente preferida de 100 hasta 180 ml/100 g. Con esto se consiguen para el uso en neumáticos de vehículos unos indicadores especialmente buenos de resistencia a la rodadura (elasticidad de rebote a 70 °C) y de propiedades de abrasión y/o desgarramiento.

En el caso de los ácidos silícicos puede tratarse de los ácidos silícicos conocidos por el experto en la materia, que son apropiados como material de carga para mezclas de cauchos para neumáticos. Es especialmente preferido, no obstante, que se utilice un ácido silícico precipitado, finamente dividido, que tenga una superficie específica de nitrógeno (superficie según BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de 35 hasta 350 m²/g, de manera preferida de 35 hasta 260 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 hasta 260 m²/g y de manera muy

especialmente preferida de 115 hasta 235 m²/g, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de 30 hasta 400 m²/g, de manera preferida de 30 hasta 250 m²/g, de manera especialmente preferida de 100 hasta 250 m²/g y de manera muy especialmente preferida de 110 hasta 230 m²/g. Tales ácidos silícicos conducen, p. ej., en mezclas de cauchos para bandas de rodadura para neumáticos 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 mezclado 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).

Para la mejora 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 silano en mezclas de cauchos. En este 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.

Los agentes de acoplamiento del tipo silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico o con otros grupos polares durante la mezclado del caucho o bien de la mezcla de cauchos (in situ) o ya antes de la adición del material de carga al caucho en el sentido de un tratamiento previo (una modificación previa). Como agentes de acoplamiento del tipo de silano pueden utilizarse en este caso todos los agentes de acoplamiento del tipo de silano conocidos por un experto en la materia para la utilización en mezclas de cauchos. Tales agentes de acoplamiento conocidos a partir del estado de la técnica son organosilanos bifuncionales que poseen junto al átomo de silicio al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo lábil y que como otra funcionalidad presentan 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, -NH₂ o -Sx- (con x = 2 hasta 8).

Así, como agentes de acoplamiento del tipo silano pueden utilizarse, p. ej., 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 3-tiocianato-propiltimetoxisilano o polisulfuros de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) con 2 hasta 8 átomos de azufre tales como, p. ej., tetrasulfuro de 3,3'-bis(trietoxisililpropilo) (TESPT), el correspondiente disulfuro (TESPD) o también mezclas a base 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 mezcla de este tipo se puede adquirir, p. ej., bajo el nombre comercial Si 261® de la entidad Evonik, que se describe, p. ej., en el documento DE 102006004062 A1.

También mercaptosilanos bloqueados tal como son conocidos, p. ej., a partir del documento WO 99/09036, pueden emplearse como agentes de acoplamiento del tipo silano. También pueden emplearse silanos tal como se describen en los documentos WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y 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.

Según una forma de realización preferida de la invención, 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 a la invención, particularmente para el uso en la banda de rodadura de neumáticos para vehículos, especialmente unos buenos indicadores de la resistencia a la rodadura, estando en un buen nivel o siendo incluso mejoradas las demás propiedades de los neumáticos tales como las de frenado en mojado 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 nuevo de manera muy especialmente preferida de 50 hasta 130 phr. En este caso es concebible que la mezcla de cauchos contenga, además, de 0,1 hasta 30 phr, de manera preferida de 2 hasta 30 phr, de manera especialmente preferida de 2 hasta 10 phr de al menos un negro de carbono. Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de cauchos contiene de 50 hasta 70 phr de al menos un ácido silícico.

Según otra forma de realización preferida de la invención, la mezcla de cauchos contiene de 105 hasta 135 phr de al menos un ácido silícico.

Según una forma de realización preferida de la invención, 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 material de carga principal se consiguen en la mezcla de cauchos conforme a la invención, particularmente para el uso en la banda de rodadura de neumáticos para vehículos, una resistencia a la abrasión especialmente buena, estando en un buen nivel o siendo

incluso mejoradas las propiedades de los neumáticos tales como las de frenado en mojado y/o el comportamiento de abrasión y/o el comportamiento de manipulación y/o las propiedades de desgarramiento. La cantidad de negro de carbono es en este 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 nuevo de manera muy especialmente preferida de 50 hasta 130 phr.

Por consiguiente es también concebible que la mezcla de cauchos conforme a la invención contenga negro de carbono y ácido silícico en cantidades similares, tales como, p. ej., 20 hasta 100 phr de negro de carbono en combinación con 20 hasta 100 phr de ácido silícico.

Sin embargo, también es concebible que la mezcla de cauchos contenga, junto a negro de carbono como material de carga principal, además de 10 hasta 30 phr de al menos un ácido silícico.

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 al menos un agente plastificante. A ellos pertenecen todos los agentes plastificantes conocidos por un experto en la materia 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 describe, p. ej., en el documento EP 2357219 A1, o aceites del tipo Rubber-to-Liquid (RTL, aceites de caucho a líquido) o aceites del tipo Biomass-to-Liquid (BTL, aceites de biomasa a líquido) o facticios o resinas plastificantes o polímeros líquidos (tales como BR líquido), cuyo peso molecular medio Mw (determinación por GPC = acrónimo de gel permeation chromatography = cromatografía de permeación en gel, en base a la norma BS ISO 11344:2004) está situado entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de cauchos conforme a la invención se emplean polímeros líquidos como agentes plastificantes, entonces éstos no entran como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

En el caso de la utilización de un aceite mineral, éste se selecciona de manera preferida del grupo 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.

Por lo demás, la mezcla de cauchos conforme a la invención 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),

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,

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 de ácidos grasos y sus derivados.

Particularmente, en el caso de la utilización de la mezcla de cauchos conforme a la invención para piezas componentes internas de un neumático 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.

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.

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 este caso puede tratarse de todos los tipos de óxido de zinc conocidos por un experto en la materia tales como, p. ej., un granulado o un polvo de ZnO. El óxido de zinc habitualmente utilizado tiene por regla general una superficie según BET de menos de 10 m²/g. Se puede utilizar, sin embargo, también un denominado nano-óxido de zinc con una superficie según BET de 10 hasta 60 m²/g.

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 mezclado en las mencionadas cantidades a la mezcla de cauchos. En tal caso el agente acelerador se selecciona del grupo que se compone de agentes aceleradores del tipo tiazol y/o agentes

aceleradores del tipo mercapto y/o agentes aceleradores del tipo sulfenamida y/o agentes aceleradores del tipo tiocarbamato y/o agentes aceleradores del tipo tiuram y/o agentes aceleradores del tipo tiofosfato y/o agentes aceleradores del tipo tiourea y/o agentes aceleradores del tipo xantogenato y/o agentes aceleradores del tipo guanidina. Es preferida la utilización de un agente acelerador del tipo sulfenamida, que se selecciona del grupo que se compone de N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiazil-2-sulfenomorfolida (MBS) y/o N-terc.butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS). En una forma de realización preferida de la invención, 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 adquiribles, por ejemplo, bajo el nombre comercial Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o 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 al 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 hidrocarbonado cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarbonado polivalente y/o un grupo siloxano polivalente, que contiene de 1 hasta 100 átomos; conteniendo cada Y un grupo seleccionado independientemente de un grupo activo para cauchos, funcionalidades con un contenido de azufre; y siendo a, b y c números enteros para los que se cumple 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 de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarbilo y un grupo 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 a la invención.

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

Otra misión de la presente invención consiste en poner a disposición un neumático para vehículos que, partiendo del estado de la técnica, se distinga por otra mejora en el conflicto de objetivos entre el comportamiento de resistencia a la rodadura y las propiedades de agarre en mojado. El problema planteado por esta misión se resuelve mediante el recurso de que el neumático para vehículos contiene en al menos una pieza componente la mezcla de cauchos conforme a la invención tal como se ha descrito más arriba. 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 componente se trata de bandas de rodadura. Tal como es conocido por un experto en la materia, la banda de rodadura contribuye en una proporción relativamente alta a la resistencia a la rodadura global del neumático. Además de ello, la seguridad del neumático para vehículos depende en el funcionamiento en marcha esencialmente de las propiedades de agarre en mojado, particularmente del comportamiento de frenado en mojado, de la banda de rodadura.

Es concebible, sin embargo, además de ello también que el neumático para vehículos contenga la mezcla de cauchos en al menos otra pieza componente externa y/o interna, una denominada pieza componente 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 a la invención 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 neumáticos para vehículos, 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 neumáticos de vehículos. 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 neumáticos. En el caso de bandas de rodadura divididas en dos partes (parte superior: caperuza y parte inferior: base) la mezcla de cauchos conforme a la invención se puede utilizar tanto para la caperuza como para la base. La producción de la mezcla de cauchos conforme a la invención para la utilización como mezcla para el cuerpo en neumáticos para vehículos 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 diferentes sirven entonces para la constitución de una pieza en bruto para neumáticos.

La invención 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 la invención 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 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 y alargamiento a la rotura a la temperatura ambiente según DIN 53 504
- Módulo dinámico de almacenamiento E' a 8% de alargamiento y factor de pérdida máximo tan δ (tangente delta) a 55 °C a partir de una medición dependiente del alargamiento (en inglés "Strain-Sweep") apoyándose en DIN 53513
- Abrasión a la temperatura ambiente según DIN 53 516 o respectivamente DIN/ISO 4649
- Temperatura de transición vítrea T_g de la mezcla de cauchos mediante DSC según ISO 11357-1 y 11357-2:1987 páginas 519-527 (DSC con disposición para muy bajas temperaturas, calibrado según el tipo del aparato y los datos del fabricante, muestra en un crisol de aluminio con tapa de aluminio)

Tabla 1

Constituyentes	Unid.	V1	V2	V3	V4	V5	E1	E2	E3	V6	E4	E5	E6
NR ^{a)}	phr	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100	100
Ácido silícico ^{b)}	phr	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60	60
Resina de HC ^{c)}	phr	-	-	-	-	10	30	50	70	-	-	-	-
Resina de HC ^{d)}	phr	-	-	-	-	-	-	-	-	10	30	50	70
Resina de C ₅ ^{e)}	phr	-	10	30	50	-	-	-	-	-	-	-	-
Agentes protectores contra el envejecimiento ^{f)}	phr	4	4	4	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	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	2,5	2,5	2,5
Silano ^{g)}	phr	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3	4,3
Acelerador ^{h)}	phr	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4
Azufre	phr	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2	2
Propiedades													
Rebote a TA	%	50	46	38	26	47	40	27	16	46	35	22	12
Rebote a 70 °C	%	62	61	60	57	63	64	60	56	61	62	56	53
Dif. de rebotes		12	15	22	31	16	23	33	41	14	27	34	41
Resistencia a la tracción	MPa	27	26	22	17	24	23	19	13	25	23	19	14
Alargamiento a la rotura	%	566	611	651	653	588	681	707	651	593	674	722	686
Abrasión DIN	mm ³	140	144	185	360	145	177	360	630	161	176	328	555
E' (8%)	MPa	6,5	5,2	3,6	2,7	4,9	3,5	2,5	1,3	5,1	3,6	2,2	1,7
T _g	°C	-61	-59	-57	-55	-59	-56	-54	-51	-58	-55	-51	-48

Sustancias utilizadas:

- a) NR:caucho natural, TSR
- b) Ácido silícico: VN3, entidad Evonik
- c) Resina de hidrocarburos: Piccotac™ 1095, entidad Eastman Chemical Company, resina de hidrocarburos C₅ alifática, 0% en peso de monómeros aromáticos, Mw = 1700 g/mol, Mz = 3500 g/mol; EP = 94 °C; Q = 0,0269 [°C·mol/g]
- d) Resina de hidrocarburos: Piccotac™ 6095-E, entidad Eastman Chemical Company, 60% en peso de monómeros C₅ alifáticos, 40% en peso de monómeros aromáticos; Mw = 1700 g/mol, Mz = 4000 g/mol; EP = 98 °C; Q = 0,0245 [°C·mol/g]

- e) resina C5: Escorez™ 1102, entidad Exxon Mobil Chemical, 100% en peso de monómeros C₅ alifáticos; Mw = 4500 g/mol, Mz = 15000 g/mol; EP = 100 °C; Q = 0,00667
- f) Agentes protectores contra el envejecimiento: 6PPD + cera protectora del ozono
- g) Silano: 75% en peso S2, TESPD
- h) Aceleradores: DPG y CBS

Como es reconocible en la Tabla 1, las mezclas de cauchos E1 a E6 de acuerdo con la invención muestran, en comparación con la mezcla de referencia V1 y las mezclas comparativas V3 y V4 con una resina de hidrocarburos que presenta un cociente Q más bajo (punto de reblandecimiento [°C] / valor medio de la centrifuga Mz [g/mol]), un nivel de rendimiento mayor en relación con el conflicto de objetivos a base de comportamiento de la resistencia de rodadura y propiedades de agarre en mojado, lo cual se puede reconocer en la diferencia incrementada de las elasticidades de rebote (elasticidad de rebote a 70°C menos elasticidad de rebote a TA). Cuanto menor sea el valor de la resistencia de rebote a temperatura ambiente, tanto mejor será el comportamiento de agarre en mojado. Cuanto mayor sea la elasticidad de elasticidad de rebote a 70°C, tanto mejor será el comportamiento de resistencia de rodadura de la mezcla de cauchos. Además, la comparación de las mezclas de cauchos E1 y E2 o bien E4 y E5 con V3 y V4, es decir, los ejemplos comparativos en cada caso con la misma cantidad de resina, muestra que el alargamiento de rotura se mejoró en el caso de un comportamiento de abrasión igual o mejorado.

Además, de la Tabla 1 es reconocible que las resinas de hidrocarburos tal como se utilizan en las variantes de acuerdo con la invención en elevadas cantidades, véase, en particular, E2, E3 o bien E5 y E6, determinan, con respecto a la resina comparativa, un desplazamiento más intenso de la temperatura de transición vítrea de la mezcla de cauchos partiendo de la temperatura de transición vítrea del caucho natural (véase V1). Esto apunta a una solubilidad sorprendentemente buena de las resinas de hidrocarburos conforme a la reivindicación 1 en el caucho natural.

REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de cauchos reticulable por azufre, caracterizada por que contiene al menos los siguientes componentes:
 - 40 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético y
 - 15 phr o más de al menos una resina de hidrocarburos que está constituida en un 50 a 100% en peso por monómeros C_5 alifáticos y en un 0 a 50% en peso por otros monómeros, presentando la resina de hidrocarburos de acuerdo con la fórmula I) una Q de 0,015 [$^{\circ}C \cdot mol/g$] a 0,050 [$^{\circ}C \cdot mol/g$]:
I) $Q = \text{punto de reblandecimiento } [^{\circ}C] / \text{valor medio de la centrifuga } M_z [g/mol]$, y en donde la resina de hidrocarburos presenta un punto de reblandecimiento conforme a la norma ASTM E 28 (anillo y bola) de 60 a 200 $^{\circ}C$; y
 - 10 a 300 phr de al menos un ácido silícico.
2. Mezcla de cauchos reticulable por azufre según la reivindicación 1, caracterizada por que contiene de 15 hasta 300 phr de la resina de hidrocarburos.
3. Mezcla de cauchos reticulable por azufre según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que contiene de 36 hasta 100 phr de la resina de hidrocarburos.
4. Mezcla de cauchos reticulable por azufre según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que el o los otros monómeros se elige o eligen del grupo de compuestos insaturados que pueden polimerizarse por vía catiónica, que contienen compuestos aromáticos y/o terpenos y/o alquenos, y/o cicloalquenos insaturados.
5. Mezcla de cauchos reticulable por azufre según la reivindicación 4, caracterizada por que el o los otros monómeros se elige o eligen 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 y/o fenol y/u olefinas.
6. 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 (anillo y bola) de 60 hasta 99 $^{\circ}C$.
7. Mezcla de cauchos reticulable por azufre según una de las precedentes reivindicaciones, caracterizada por que la resina de hidrocarburos tiene un peso molecular M_w (medio ponderal) de 500 hasta 4000 g/mol y un valor medio de centrifuga M_z de 2500 hasta 10000 g/mol, realizándose la determinación del peso molecular (M_w medio ponderal y valor medio de centrifuga M_z) mediante cromatografía de permeación en gel según la norma DIN 55672-1.
8. Neumático para vehículos, caracterizado por que contiene al menos una pieza componente que contiene al menos una mezcla de cauchos que contiene al menos los siguientes componentes:
 - 40 a 100 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético y
 - 15 phr o más de al menos una resina de hidrocarburos que está constituida en un 50 a 100% en peso por monómeros C_5 alifáticos y en un 0 a 50% en peso por otros monómeros, presentando la resina de hidrocarburos de acuerdo con la fórmula I) una Q de 0,015 [$^{\circ}C \cdot mol/g$] a 0,050 [$^{\circ}C \cdot mol/g$];
I) $Q = \text{punto de reblandecimiento } [^{\circ}C] / \text{valor medio de la centrifuga } M_z [g/mol]$, y en donde la resina de hidrocarburos presenta un punto de reblandecimiento conforme a la norma ASTM E 28 (anillo y bola) de 60 a 200 $^{\circ}C$.
9. Neumático para vehículos según la reivindicación 8, caracterizado por que en el caso de la pieza componente se trata al menos de la banda de rodadura.