

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 712 729**

51 Int. Cl.:

**C08L 15/00** (2006.01)

**C08L 19/00** (2006.01)

**B60C 1/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.02.2010 E 10153826 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **21.11.2018 EP 2357211**

54 Título: **Mezcla de caucho reticulado con azufre**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**14.05.2019**

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**TORBRÜGGE, THORSTEN;  
RECKER, CARLA;  
DETTMER, FABIAN;  
JOCHER, CHRISTOPH;  
KRAMER, THOMAS y  
KÖLLE, PHILIPP**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

**ES 2 712 729 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 reticulable con azufre

5 La invención se refiere a una mezcla de caucho reticulable con azufre que contiene al menos un caucho de dieno, al menos una resina y al menos un relleno. La invención se refiere además a un neumático, cuya banda de rodadura se compone, al menos en parte, de una mezcla de caucho reticulable con azufre.

10 Dado que las características de conducción de un neumático, especialmente de un neumático sin cámara, dependen en gran medida de la composición del caucho de la banda de rodadura, se formulan exigencias especialmente elevadas a la composición de la mezcla de la banda de rodadura. Se han realizado múltiples intentos de influir positivamente en las características del neumático mediante la variación de los componentes de polímeros y de los rellenos en la mezcla de la banda de rodadura. Hay que tener en cuenta que una mejora de una de las características del neumático conlleva con frecuencia un empeoramiento de otra característica. Entre las características que interactúan y en las que una mejora de una característica va acompañada normalmente por el empeoramiento de al menos otra característica, cuenta el trío formado por la abrasión, la resistencia a la rodadura y el agarre en mojado.

15 Por el documento EP 0 899 287 B1 ya se conoce el método de mejorar el comportamiento de abrasión y el agarre en mojado de un neumático de vehículo sin cámara añadiendo a la mezcla de caucho para la banda de rodadura 50 a 90 phr de un caucho con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -80 °C, 10 a 50 phr de un caucho con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -79 a +20 °C y 15 a 50 phr de una resina seleccionada de entre el grupo formado por resinas de hidrocarburos, resinas de fenol/acetileno, resinas derivadas de colofonia o sus mezclas.

20 El documento US 7,084,228 B2 revela, para la mejora del comportamiento de abrasión de neumáticos de vehículos, el empleo de resinas en la mezcla de la banda de rodadura en combinación con 40 a 100 phr de un elastómero de dieno con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -65 a -10 °C y 0 a 60 phr de un elastómero de dieno con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -80 °C.

25 Por los documentos WO 02/072688 A1 y WO 02/072689 A1 ya se conoce una combinación de resinas especiales con cauchos de baja temperatura de transición vítrea  $T_g$  en las mezclas de bandas de rodadura de neumáticos para reducir la abrasión de las bandas de rodadura de neumáticos.

En las memorias antes indicadas se emplea polibutadieno como elastómero de dieno con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -80 °C. En estas memorias no se revelan tipos especiales de caucho funcionalizado.

30 Otras mezclas de caucho para neumáticos, que contienen resinas y rellenos, se conocen por los documentos US 4,714,732, US 2007/0161735 A1 y EP 2 105 462 A1.

El documento EP 2 098 564 A1 describe mezclas de caucho para neumáticos con copolímeros de estireno-butadieno funcionalizados, rellenos y una cera de PE.

35 La invención tiene por objeto proponer una mezcla de caucho que, al ser utilizada como banda de rodadura de neumático, proporciona un mejor comportamiento de abrasión sin empeorar de manera importante la resistencia a la rodadura no el agarre en mojado.

Esta tarea se resuelve según la invención por medio de una mezcla de caucho con las características de la reivindicación 1.

40 Gracias a la combinación especial de un caucho de dieno especialmente funcionalizado con una temperatura de temperatura de transición vítrea baja, que se puede ligar a un relleno polar, con al menos una resina especial con las propiedades antes mencionadas y con un relleno, se consigue mejorar claramente el comportamiento de abrasión de una mezcla de banda de rodadura, algo que no se puede esperar en caso de adición de resinas, que ablandan una mezcla. Al mismo tiempo, el agarre en mojado y la resistencia a la rodadura se mantienen a un nivel alto. Adicionalmente se ha podido comprobar que también mejoran las características de rotura de las mezclas.

45 Como cauchos de dieno funcionalizados se puede utilizar todos los cauchos de dieno que el experto conoce. Entre estos cauchos de dieno cuentan todos los cauchos con una cadena de carbono insaturada, que se deriva al menos parcialmente de dienos conjugados, como poliisopreno, copolímeros de estireno-butadieno, polibutadienos, copolímeros de isopreno-butadieno o copolímeros de estireno-isopreno-butadieno. Sin embargo, con vistas a la mejora del comportamiento de abrasión se considera especialmente ventajoso el empleo de al menos un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución y funcionalizado (S-SBR). La mezcla también puede contener otros copolímeros de estireno-butadieno polimerizado en solución y funcionalizado (S-SBR).

Según una forma de realización perfeccionada preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene 10 a 100 phr, preferiblemente 30 a 100 phr, del caucho de dieno funcionalizado.

55 El valor phr (parts per hundred parts of rubber by weight) empleado en esta memoria es el valor cuantitativo para fórmulas de mezcla usual en la industria promedio del caucho. La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere en esta memoria a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos existentes en la mezcla.

Además de los cauchos de dieno funcionalizados, la mezcla de caucho reticulable con azufre puede contener otros cauchos de dieno no funcionalizados. Se prefiere especialmente que el caucho de dieno o los cauchos de dieno se seleccionen de entre el grupo formado por caucho natural (NR), poliisopreno sintético (IR), polibutadieno (BR) y copolímero de estireno-butadieno (SBR). Estos elastómeros de dieno se pueden procesar perfectamente para obtener la mezcla de caucho según la invención y muestran buenas características en el neumático vulcanizado.

La mezcla de caucho puede contener, como caucho de dieno, poliisopreno (IR, NR). Se puede tratar tanto de un cis-1,4-poliisopreno como de un 3,4-poliisopreno. Sin embargo, se prefiere el empleo de cis-1,4-poliisopreno con un porcentaje cis 1,4 > 90 % en peso. Por una parte, un poliisopreno como éste se puede obtener por polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores Ziegler-Natta o empleando alquileo de litio finamente distribuido. Por otra parte se trata, en el caso de caucho natural (NR), de un cis-1,4-poliisopreno cuyo porcentaje de cis-1,4 en el caucho natural es superior al 99 % en peso.

Si la mezcla de caucho contiene, como caucho de dieno, polibutadieno (BR), se puede tratar tanto de 1,4- como de vinilo-polibutadieno (10-90 % en peso de vinilo). Se prefiere el empleo de cis-1,4-polibutadieno con un porcentaje de cis-1,4 mayor del 90 % en peso, que se puede fabricar, por ejemplo, mediante polimerización en solución en presencia de catalizadores del tipo de tierras raras.

En el caso del copolímero de estireno-butadieno se puede tratar de copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución (S-SBR) con un contenido de estireno, referido al polímero, de aprox. un 10 a 45 % en peso y un contenido de vinilo (contenido de butadieno 1,2-ligado, referido a todo el polímero) del 10 al 70 % en peso, que se puede fabricar, por ejemplo, empleando alquileo de litio en un disolvente orgánico. Los S-SBR también se pueden acoplar y modificar en grupos extremos. No obstante, también se pueden emplear copolímeros de estireno-butadieno polimerizados en emulsión (E-SBR) así como mezclas de E-SBR y S-SBR. El contenido de estireno del E-SBR es aprox. del 15 al 50 % en peso y se pueden utilizar los tipos conocidos por el estado de la técnica, que se obtienen por copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en emulsión acuosa.

Además de los cauchos de dieno mencionados, la mezcla puede contener también otros tipos de caucho, por ejemplo terpolímero de estireno-isopreno-butadieno, copolímero de isopreno-butadieno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM).

Como especialmente ventajoso, con vistas al agarre en mojado y a la resistencia a la rodadura, se considera que la mezcla de caucho contenga al menos dos cauchos de dieno, de los que se funcionaliza al menos uno, presentando uno de los cauchos de dieno una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -50 a -15 °C y el otro caucho de dieno una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -50 °C. Como cauchos de dieno se emplean los cauchos de dieno antes indicados.

Por una parte es posible que el caucho de dieno se funcionalice a una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -50 a -15 °C. En este caso se puede pensar, por ejemplo, en combinaciones de un S-SBR funcionalizado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -50 a -15 °C y un polibutadieno no funcionalizado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -50 °C.

Por otra parte, el segundo caucho de dieno con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -50 °C también puede presentar la funcionalización, que permite un enlace a los rellenos. Aquí es posible, por ejemplo, una combinación de un S-SBR o E-SBR funcionalizado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -50 a -15 °C y un S-SBR funcionalizado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -50 °C. Con preferencia, los dos cauchos de dieno se funcionalizan, por lo que la mezcla de caucho puede contener dos tipos distintos de S-SBR funcionalizado, uno con S-SBR funcionalizado con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -50 °C y uno con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -50 a -15 °C.

Para conseguir los resultados positivos respecto a la abrasión es fundamental que el caucho de dieno presente, a lo largo de la cadena de polímero y/o al final de la cadena, una funcionalización que permita un enlace a rellenos. Sin embargo, un comportamiento de abrasión especialmente bueno, y a la vez una resistencia a la rodadura baja, se logra cuando la mezcla de caucho contiene un relleno polar y cuando el caucho de dieno funcionalizado se funcionaliza con al menos un grupo seleccionado de entre los grupos de hidroxilo, carboxilo, amino, ftalocianina, epoxi, sililo, silanol, siloxano y/o grupos de aminosiloxano y/o grupos carboxi y/o grupos de y/o grupos de sulfuro de silano. Por lo tanto, los cauchos de dieno funcionalizados también pueden presentar funcionalidades distintas.

La mezcla de caucho contiene al menos una resina de hidrocarburo alifática y/o aromática con un punto de reblandecimiento (anillo y esfera ASTM E 28) de 50 a 150 °C y un peso molecular medio  $M_n$  de 200 a 2000 g/mol así como una polidispersidad  $D = M_w/M_n$  de 1 a 5. Sin embargo, también se pueden emplear varias resinas mixtas.

La resina de hidrocarburo alifática y/o aromática se selecciona preferiblemente de entre el grupo formado por resinas de terpeno,  $C_5$ ,  $C_9$ , cumarón-indeno y dicitlopentadieno (DCPD), de resina aromática fabricada de  $\alpha$ -metilestireno así como de copolímeros de los monómeros de estos tipos de resina. Resinas apropiadas, no correspondientes a la invención, son resinas polares como resinas de fenol, que no mejoran la abrasión.

Las resinas  $C_5$  y  $C_9$  son resinas de hidrocarburo basadas en diferentes monómeros de  $C_5$  y  $C_9$ .

Según una forma de realización perfeccionada preferida de la invención, en el caso de la resina de hidrocarburo alifática y/o aromática se trata de una resina C<sub>5</sub>. Con este tipo de resina se pueden conseguir características de rotura muy buenas.

5 La mezcla de caucho puede contener, como rellenos, los rellenos más diversos que el experto en la materia conoce, tales como hollín, ácido silícico, aluminosilicatos, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho. Es preciso que contenga al menos un relleno polar.

10 Si se emplea ácido silícico como relleno, se utilizan preferiblemente cantidades de 10 a 150 phr. En el caso de los ácidos silícicos se puede tratar de ácidos silícicos usuales para mezclas de caucho de neumáticos. Se prefiere especialmente el empleo de un ácido silícico precipitado y finamente distribuido con una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según DIN 66131 y DIN 66132) de 35 a 350 m<sup>2</sup>/g, con preferencia de 145 a 270 m<sup>2</sup>/g, y una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 350 m<sup>2</sup>/g, preferiblemente de 100 a 285 m<sup>2</sup>/g. Estos ácidos silícicos conducen, por ejemplo en el caso de las bandas de rodadura de neumáticos, a características físicas especialmente buenas de los vulcanizados. Además se pueden conseguir ventajas en el tratamiento de las mezclas como consecuencia de la reducción del tiempo de mezcla, manteniéndose las demás características del producto constantes, lo que da lugar a una mejor productividad. Por lo tanto, como ácidos silícicos se puede emplear, por ejemplo, tanto los del tipo VN3 (nombre comercial) de la firma Degussa, como ácidos silícicos altamente dispersables, los llamados ácidos silícicos HD (p. ej. Ultrasil 7000 de la firma Degussa).

20 Para mejorar la procesabilidad y para el enlace del ácido silícico y de otros rellenos polares eventualmente existentes con el caucho de dieno se pueden emplear agentes de acoplamiento de silano en las mezclas de caucho. Se pueden utilizar uno o varios agentes de acoplamiento de silano diferentes combinados entre sí. Por lo tanto, la mezcla de caucho puede contener una mezcla de diferentes silanos. Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos de silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el proceso de mezcla del caucho o de la mezcla de caucho (in situ) o antes de la adición del relleno al caucho, en el sentido de un tratamiento previo (modificación previa). Como agentes de acoplamiento de silano se pueden emplear todos los agentes de acoplamiento de silano que el experto conoce para su utilización en mezclas de caucho. Estos agentes de acoplamiento conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales, que en el átomo de silicio poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo de desecho y que, como otra funcionalidad, presentan un grupo que en su caso, después de la disociación, puede reaccionar químicamente con los compuestos dobles del polímero. En el caso del grupo mencionado en último lugar se puede tratar, por ejemplo, de los siguientes grupos químicos: -SCN, -SH, NH<sub>2</sub> o -S<sub>x</sub>- (con x = 2-8). Como agentes de acoplamiento de silano se pueden emplear, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxidosilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre, por ejemplo 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el disulfuro correspondiente o también mezclas de sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre de contenidos distintos de los diferentes sulfuros. El TESPT se puede añadir también como hollín industrial (nombre comercial X50S de la firma Degussa). También se pueden emplear mercaptosilanos bloqueados como los que se conocen, por ejemplo, por el documento WO 99/09036, como agentes de acoplamiento de silano. Se pueden usar igualmente silanos, como los que se describen en los documentos WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y WO 2008/083244 A1. Se pueden emplear silanos que se comercializan con el nombre de NXT (p. ej. distintas variantes de la firma Momentive, EE.UU. y bajo el nombre de VP Si 363 de la firma Evonik Industries, Alemania).

Los agentes de acoplamiento de silano se emplean en cantidades de un 0,2 a 30 por ciento en peso, preferiblemente de un 1 a 15 por ciento en peso, referido a un 100 por cien en peso de relleno, especialmente ácido silícico, dado que así se puede producir un enlace óptimo del relleno al o a los cauchos.

45 Además de las sustancias indicadas, la mezcla de caucho puede contener otros aditivos como, por ejemplo, suavizantes (por ejemplo suavizantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, MES (mild extraction solvate), aceites RAE, TDAE (treated distillate aromatic extract), aceites a base de materias primas regenerativas (como, por ejemplo, aceite de colza o productos de reacción), los así llamados aceites BTL (como los que se revelan en la solicitud con el número de solicitud DE 10 2008 035962.9) o polímeros líquidos (por ejemplo polibutadieno líquido).

50 La mezcla de caucho según la invención puede contener además aditivos habituales en porcentajes en peso usuales. Entre estos aditivos cuentan antioxidantes como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPED), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) y otras sustancias como, por ejemplo, las que se conocen por J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik (Diccionario de la Técnica del Caucho), 2ª edición, Editorial Hüthig Buch, Heidelberg, 1991, págs. 42 - 48), activadores como, por ejemplo, ácidos grasos (p. ej. ácido esteárico), ceras, resinas, agentes de masticación, p.ej. 2,2'-dibenzamidodfenildisulfuro (DBD).

El vulcanizado se lleva a cabo en presencia de azufre o de distribuidores de azufre, pudiendo actuar algunos de los distribuidores de azufre al mismo tiempo como aceleradores del vulcanizado. El azufre o los distribuidores de azufre se añaden a la mezcla de caucho en el último paso de mezcla en las cantidades que el experto emplea normalmente (0,4 a 4 phr de azufre, preferiblemente en cantidades de 1,5 a 2,5 phr).

60 La mezcla de caucho puede contener, en cantidades usuales, sustancias que influyen en el vulcanizado, aceleradores de vulcanizado, retardadores de vulcanizado y activadores de vulcanizado, para controlar el tiempo y/o

la temperatura de vulcanizado necesarios y para mejorar las características de vulcanizado. Los aceleradores se pueden seleccionar, por ejemplo, de entre los siguientes grupos de aceleradores: aceleradores de tiazol, por ejemplo 2-mercaptobenzotiazol, aceleradores de sulfenamida, por ejemplo 2-ciclohexilsulfenamida (CBS), aceleradores de guanidina, por ejemplo N,N'-difenilguanidina (DPG), aceleradores de ditiocarbamato, por ejemplo divenciloditiocarbamato de cinc, disulfuros, tiofosfatos, aceleradores de tiuram. Los aceleradores también se pueden combinar entre sí, lo que puede dar lugar a efectos sinérgicos.

La fabricación de la mezcla de caucho según la invención se realiza de manera tradicional, fabricándose en primer lugar una mezcla base que contiene todos los componentes, excepto el sistema de vulcanizado (azufre y sustancias que influyen en el vulcanizado) en una o varias fases de mezcla y produciéndose, a continuación, la mezcla acabada mediante adición del sistema de vulcanizado. La mezcla acabada se procesa posteriormente, por ejemplo en un proceso de extrusión o de calandrado, dándole la forma correspondiente. Con preferencia se le da a la mezcla la forma de una banda de rodadura. Una pieza bruta de neumático de vehículo sin cámara se dispone en la fabricación de la pieza bruta de neumático, especialmente de la pieza bruta de neumático sin cámara, de manera conocida. Sin embargo, la banda de rodadura también se puede enrollar en una pieza bruta de neumático ya provisto de todas las piezas de neumático, con excepción de la banda de rodadura, en forma de una tira estrecha de mezcla de caucho. Los neumáticos fabricados así con la mezcla según la invención presentan una excelente durabilidad.

La invención se explica ahora más detalladamente a la vista de ejemplos de comparación y realización reunidos en la tabla 1.

En todos los ejemplos de mezcla que figuran en las tablas, los datos cuantitativos son porcentajes en peso referidos a 100 partes de peso del caucho (phr). Las mezclas de comparación se identifican con V, la mezcla según la invención con E. La mezcla 1(V) es una mezcla de bandas de rodadura de neumático usual, que sirve de referencia. Los suavizantes se han sustituido por resina en las mezclas 3(E) y 5(E). En la mezcla 3(E) los dos cauchos de dieno empleados se han funcionalizado con grupos OH, en la mezcla 5(E) sólo se ha funcionalizado el S-SBR, pero no el polibutadieno.

La fabricación de la mezcla se ha llevado a cabo en condiciones normales en varias fases en una mezcladora tangencial de laboratorio. De todas las mezclas se han fabricado cuerpos de ensayo por medio de un vulcanizado de 20 minutos de duración bajo presión y a 160 °C, determinándose con estos cuerpos de ensayo las características de material típicas para la industria del caucho, usando el procedimiento de ensayo indicado a continuación:

- \* Dureza Shore-A a temperatura ambiente según DIN 53 505,
- \* Elasticidad de rebote a temperatura ambiente y a 70 °C según DIN 53 512,
- \* Resistencia a la tracción a temperatura ambiente según DIN 53 504,
- \* alargamiento de rotura a temperatura ambiente según DIN 53 504,
- \* valor de tensión (módulo) con un 50 y 300 % de alargamiento a temperatura ambiente según DIN 53 504,
- \* abrasión a temperatura ambiente según DIN 53 516.

Tabla 1

Componentes	Unidad	1(V)	2(V)	3(E)	4(V)	5(E)
Caucho natural	phr	15	15	15	15	15
Polibutadieno <sup>a</sup>	phr	0	0	0	25	25
S-SBR 1 <sup>b</sup>	phr	65	30	30	60	60
S-SBR 2 <sup>c</sup>	phr	20	55	55	0	0
Aceite suavizante	phr	28	28	8	28	8
Hollín N121	phr	5	5	5	5	5
Ácido silícico <sup>d</sup>	phr	95	95	95	95	95
Resina C <sub>5</sub> <sup>e</sup>	phr	0	0	20	0	20
Antioxidante	phr	5,8	5,8	5,8	5,8	5,8
Cera de protección contra ozono	phr	1,5	1,5	1,5	1,5	1,5
Óxido de cinc	phr	2	2	2	2	2
Ácido esteárico	phr	1	1	1	1	1
Agentes auxiliares de procesamiento	phr	3	3	3	3	3
Agente de acoplamiento de silano	phr	7	7	7	7	7
Acelerador	phr	4,1	4,1	4,1	4,1	4,1
Azufre	phr	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
<b>Características</b>						
Dureza Shore A a TA	Shore A	69,3	69,1	70,1	70,5	70,5
Elasticidad de rebote a TA	%	22,7	30,3	22,6	27,2	18,9
Elasticidad de rebote a TA	%	42,7	47,5	45,5	45,8	40,4
Resistencia a la tracción a TA	MPa	16,3	16,4	18,0	16,4	17,8
Alargamiento de rotura a TA	%	482	431	457	466	500
Valor de tensión 50 %	MPa	1,3	1,5	1,5	1,4	1,5
Valor de tensión 300 %	MPa	9,9	11,3	11,6	10,4	10,4
Abrasión	mm <sup>3</sup>	124	70	70	114	104
<sup>a</sup> High-cis polibutadieno, no funcionalizado, T <sub>g</sub> = -105°C <sup>b</sup> Copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución, contenido de estireno: 21 % en peso, porcentaje de vinilo aprox. 61 %, funcionalizado con grupos de hidroxilo, T <sub>g</sub> = -25°C, Nipol NS 616, ZEON Deutschland GmbH <sup>c</sup> Copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución, contenido de estireno: 15 % en peso, porcentaje de vinilo aprox. 25 %, funcionalizado con grupos de hidroxilo, T <sub>g</sub> = -65°C, Nipol NS 612, ZEON Deutschland GmbH <sup>d</sup> Zeosil® 1165 MP, Rhodia GmbH <sup>e</sup> Resina alifática C <sub>5</sub> , punto de reblandecimiento aprox. 100 °C, Mn = 1200 g/mol, D = 2,9, Escorez 1102, ExxonMobil Central Europe Holding GmbH						

5 Por la tabla 1 se ve que la adición dosificada de resina C<sub>5</sub> a la mezcla 3(E) no conduce aun empeoramiento normalmente esperado de la abrasión, sino que la abrasión se mantiene a un nivel muy bajo. En la mezcla 5(E) el comportamiento de abrasión incluso mejora en comparación con la mezcla 4(V) sin resina. Sin embargo, al mismo tiempo la elasticidad de rebote a temperatura ambiente de la mezcla 3(E) se mantiene al nivel de la mezcla de referencia 1(V) la de la mezcla 5 (E) está incluso por debajo, sirviendo una elasticidad de rebote baja a temperatura ambiente como indicador de un buen agarre en mojado.

10 La mezcla 3(E) se caracteriza adicionalmente por una resistencia a la rodadura baja, lo que se refleja en una elasticidad de rebote alta a 70 °C. Las características de rotura de las mezclas según la invención 3(E) y 5(E) son, en comparación con las mezclas 2(V) y 4(V), que no contienen ninguna resina, mucho mejores. Al utilizar las

mezclas 3(E) y 5(E) para la banda de rodadura de un neumático de vehículo sin cámara, el neumático presenta, por lo tanto, un buen comportamiento de abrasión y a la vez una resistencia a la rodadura reducida y un buen agarre en mojado.

**REIVINDICACIONES**

1. Mezcla de caucho reticulable con azufre que contiene
- 5 - al menos un caucho de dieno funcionalizado con al menos un grupo seleccionado de entre los grupos de hidroxilo, carboxilo, amino, ftalocianina, epoxi, sililo, silanol, siloxano y/o grupos de aminosiloxano, cuya funcionalización se produce a lo largo de la cadena de polímeros y/o al final, presentando el caucho de dieno una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -15 °C,
- al menos una resina de hidrocarburo alifática y/o aromática con un punto de reblandecimiento (anillo y esfera ASTM E 28) de 50 a 150 °C y un peso molecular medio  $M_n$  de 200 a 2000 g/mol así como una
- 10 - polidispersidad  $D = M_w/M_n$  de 1 a 5 y al menos un relleno polar.
2. Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada por que el caucho de dieno o los cauchos de dieno funcionalizado consisten en un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en solución (S-SBR) o los cauchos de
- 15 dieno consisten en copolímeros de estireno-butadieno funcionalizados (S-SBR).
3. Mezcla de caucho según la reivindicación 1 o 2, caracterizada por que la mezcla de caucho contiene de 10 a 100 phr, preferiblemente de 30 a 100 phr de o de los cauchos de dieno funcionalizados.
- 20 4. Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada por contener al menos dos cauchos de dieno, de los que al menos se ha funcionalizado, presentando uno de los cauchos de dieno una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -50 a -15 °C y el otro caucho de dieno una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -50 °C.
- 25 5. Mezcla de caucho según la reivindicación 4, caracterizada por que el caucho de dieno se funcionaliza con una temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -50 a -15 °C.
6. Mezcla de caucho según la reivindicación 4 o 5, caracterizada por que el caucho de dieno se funcionaliza con una
- 30 temperatura de transición vítrea  $T_g$  de -110 a -50 °C.
7. Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada por que la resina de hidrocarburo alifática y/o aromática se selecciona de entre el grupo formado por resinas de terpeno,  $C_5$ ,  $C_9$ , cumarón-indeno y dicitopentadieno (DCPD), de resina aromática fabricada de  $\alpha$ -metilestireno así como de
- 35 copolímeros de los monómeros de estos tipos de resina.
8. Mezcla de caucho según la reivindicación 7, caracterizada por que la resina de hidrocarburo alifática y/o aromática es una resina  $C_5$ .
- 40 9. Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada por contener de 5 a 50 phr, preferiblemente de 10 a 30 phr, de resina de hidrocarburo alifática y/o aromática.
10. Mezcla de caucho según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada por contener de 10 a 150 phr de ácido silícico.
- 45 11. Neumático cuya banda de rodadura se compone, al menos en parte, de una mezcla de caucho vulcanizada con azufre según al menos una de las reivindicaciones 1 a 10.