(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 739 195**

(51) Int. Cl.:

C08K 3/00 (2008.01)
C08K 9/04 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.03.2013 PCT/EP2013/054822**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **24.10.2013 WO13156203**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.03.2013 E 13708436 (4)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019 EP 2838942**

(54) Título: **Mezcla de caucho**

(30) Prioridad:

16.04.2012 DE 102012103273

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
29.01.2020

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

STOLLBERG, SANDRA;
HIRSCHLAG, HUBERT y
LACAYO-PINEDA, JORGE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

Observaciones:

Véase nota informativa (Remarks, Remarques o Bemerkungen) en el folleto original publicado por la Oficina Europea de Patentes

ES 2 739 195 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

La invención concierne a una mezcla de caucho, especialmente para neumáticos de vehículo, bandas, correas y mangueras.

La composición de caucho de la banda de rodadura determina en alto grado las propiedades de marcha de un neumático, especialmente un neumático de vehículo. Asimismo, las mezclas de caucho que se emplean en correas, mangueras y bandas, sobre todo en los sitios sometidos a una fuerte solicitación mecánica, son sustancialmente responsables de la estabilidad y longevidad de estos artículos de goma. Por tanto, se imponen exigencias muy altas a estas mezclas de caucho para neumáticos de vehículo, bandas, correas y mangueras.

Un componente esencial de mezclas de caucho es el azufre elemental, el cual es esencial durante la vulcanización para la reticulación de los polímeros contenidos en la mezcla de caucho. Una reticulación no suficiente y/o mala se refleja en propiedades físicas deficientes de la mezcla de caucho. Para poder garantizar una buena reticulación se tiene que dispersar bien, es decir, distribuir uniformemente, el azufre en la mezcla de caucho.

El azufre empleado en neumáticos de vehículo y en productos técnicos de caucho es frecuentemente un azufre insoluble que se mezcla con aceite para fijar el polvo y proteger así contra explosiones durante el proceso de fabricación o procesamiento. Este aceite consiste generalmente en aceites plastificantes como los que son usuales en la industria del caucho, por ejemplo aceites nafténicos.

El aceite empleado determina en grado no despreciable la dispersabilidad del azufre.

El ejemplo 1 del documento D1 divulga una mezcla de caucho que comprende un NR, un negro de carbono, ZnO, un aceite aromático y un polvo de azufre con 0,2% en peso de metilestireno (véanse los ejemplos 1 en el documento D1).

El ejemplo 5 del documento D2 divulga una mezcla de caucho que comprende un NR, un negro de carbono, blanco de zinc, un aceite aromático y un polvo de azufre que se ha mezclado en una solución de disulfuro de carbono con 0,2% en peso de metilestireno (véanse el ejemplo 5 y los ejemplos 1 en el documento D2).

El documento D3 divulga una o varias mezclas de azufre para uso como agente de vulcanización con buena dispersabilidad. La mezcla de azufre comprende un azufre superficialmente tratado con aceite de proceso y al menos un compuesto seleccionado entre ZnO, $CaCO_3$, SiO_2 y $MgCO_3$. El aceite de proceso constituye aquí 1 a 20 partes en peso, referido al azufre, y comprende aceites de proceso nafténicos y parafínicos.

El documento D4 divulga mezclas de caucho con buenas propiedades de bajo consumo de alcohol y con una ventajosa estabilidad frente al ozono.

El documento D5 divulga mezclas de caucho con una ventajosa estabilidad frente al ozono y una reducida eflorescencia. Sin embargo, el documento D5 no divulga el uso de azufre.

El documento D6 divulga un proceso para preparar un agente de vulcanización mejorado (véase la reivindicación 1) con el objetivo de alcanzar una eflorescencia reducida y una adherencia mejorada (véase el resumen).

La reivindicación 1 del documento D6 divulga un procedimiento en el que se mezcla en el paso B. un azufre con un reactivo insaturado seleccionado entre *d*-limoneno, 5-etiliden-2-norborneno, estireno y diciclopentadieno.

El documento D7 revela un protocolo de síntesis para azufre impregnado.

Por tanto, el problema de la presente invención consiste en proporcionar una mezcla de caucho, especialmente para neumáticos de vehículo, bandas y correas, que se caracterice por una dispersabilidad mejorada del azufre en mezclas de caucho. Al mismo tiempo, se pretende influir así positivamente sobre la resistencia al desgarro y la durabilidad de la mezcla de caucho.

Este problema se resuelve con un procedimiento para preparar una mezcla de caucho que comprende al menos los pasos siguientes:
a) mezclar al menos un azufre con al menos un terpeno y/o con al menos un aceite de alta viscosidad,
b) dispersar la mezcla de azufre del paso a), que comprende al menos un terpeno y/o al menos un aceite de alta viscosidad, en una mezcla de caucho, en el que
- el terpeno presenta un esqueleto hidrocarbonado constituido exclusivamente por unidades de isopreno,
- el aceite de alta viscosidad tiene una viscosidad cinemática a 40ºC de más de 80 mm^2/s, y
- la mezcla de caucho comprende al menos los materiales siguientes:

- al menos un caucho polar o no polar y
- al menos un material de carga claro y/u oscuro y
- otros aditivos.

Sorprendentemente, se ha encontrado que el azufre se puede dispersar mejor en una mezcla de caucho cuando está mezclado con al menos un terpenoide, concretamente un terpeno, y/o con al menos un aceite de alta viscosidad.

Se reducen así significativamente los aglomerados de azufre frecuentemente observados hasta ahora en la mezcla de caucho. Tales aglomerados de azufre son un indicio de una mala dispersión y eventualmente tienen que eliminarse en un paso de tratamiento adicional en caso de que esto sea realmente posible. Estos aglomerados representan en la mezcla de caucho unos cuerpos extraños que pueden actuar como centros de rotura y perjudican así negativamente la resistencia al desgarro y la durabilidad.

Es esencial para la invención que la mezcla de caucho contenga al menos un azufre que esté mezclado con al menos un terpenoide y/o con al menos un aceite de alta viscosidad. Únicamente entonces es posible que se disperse mejor el azufre en la mezcla de caucho y se obtenga las mejoras anteriormente citadas. Los terpenoides se denominan frecuentemente también isoprenoides y son un grupo estructuralmente heterogéneo que se deriva de dos compuestos C5 simples (difosfato de isopentenilo (IPDP o su isómero difosfato de dimetilalilo DMAP). Por este motivo, las estructuras de terpenoides pueden construirse multiplicando las unidades de isopreno (2-metilbutadieno), es decir, las unidades C5. Los terpenoides incluyen terpenos y derivados de terpeno que no poseen esqueletos hidrocarbonados construidos exclusivamente a base de unidades de isopreno. Los terpenoides pueden estar configurados en forma cíclica, eventualmente con cadenas abiertas y, por ejemplo, en forma de terpenoides monocíclicos, bicíclicos, tricíclicos, etc. Los terpenoides pueden ser una mezcla racémica de terpenoides enantiómeros o pueden presentarse en forma pura como isómeros ópticamente activos de los terpenoides.

El terpenoide consiste en un terpeno con un esqueleto hidrocarbonado construido exclusivamente a base de unidades de isopreno.

Los terpenos pueden seleccionarse entre hemiterpenos, monoterpenos, sesquiterpenos, diterpenos, sesterpenos y triterpenos.

Los terpenoides pueden obtenerse de modos diferentes. Por ejemplo directamente a partir de plantas o componentes de plantas, extractos de plantas o mediante tratamiento artificial de plantas o extractos de plantas o mediante procedimientos de fabricación sintética como los que son conocidos para el experto.

Se pueden lograr resultados especialmente buenos cuando el terpenoide y/o el aceite de alta viscosidad poseen 20 a 45 átomos de carbono. El rango de ebullición de los terpenoides y/o del aceite de alta viscosidad está ventajosamente en el intervalo comprendido entre 350 y 550ºC. La proporción de alcanos cíclicos, especialmente terpanos y/o triterpanos y/o esteranos, está comprendida preferiblemente entre 0,02 y 10% en peso. El aceite de alta viscosidad tiene una viscosidad cinemática a 40ºC de más de 80 mm^2/s.

El dato phr (partes por cien partes de caucho en peso) empleados en este documento es el dato cuantitativo usual en la industria del caucho para formulaciones de mezcla. La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

La mezcla de caucho contiene al menos un caucho polar o no polar. El caucho polar o no polar se elige dentro del grupo que consta de poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en solución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado en emulsión y/o cauchos líquidos y/o caucho halobutílico y/o polinorborneno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho diénico de etileno-propileno y/o caucho nitrílico y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho fluorado y/o caucho de silicona y/o caucho de polisulfuro y/o caucho de epiclorhidrina y/o terpolímero de estireno-isopreno-butadieno y/o caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado y/o copolímero de isopreno-butadieno y/o caucho de estireno-butadieno hidrogenado.

En la fabricación de artículos técnicos de goma, como bandas, correas y mangueras, se utilizan especialmente caucho nitrílico, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho butílico, caucho halobutílico o caucho diénico de etileno-propileno.

No obstante, se prefiere que la mezcla de caucho contenga poliisopreno natural y/o sintético, concretamente en cantidades de 20 a 100 phr, preferiblemente 30 a 100 phr, de manera especialmente preferida de 40 a 100 phr.

En una forma de realización especial el caucho polar o no polar consiste en un caucho de butadieno. El caucho de butadieno se emplea preferiblemente en cantidades de 2 a 60 phr, preferiblemente en cantidades de 2 a 50 phr, de manera especialmente preferida en cantidades de 5 a 50 phr, de manera muy especialmente preferida en

cantidades de 10 a 50 phr y de nuevo de manera especialmente preferida en cantidades de 10 a 45 phr.

El caucho polar o no polar puede ser un caucho de estireno-butadieno que preferiblemente se haya polimerizado en solución o en emulsión. El caucho de estireno-butadieno puede estar hidrogenado y se ha polimerizado en solución en una forma de realización especialmente ventajosa.

Además, el caucho de estireno-butadieno puede estar modificado con grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o aminosiloxano y/o grupos carboxilo y/o grupos ftalocianina. Sin embargo, entran en consideración igualmente otras modificaciones, denominadas también funcionalizaciones, conocidas para el experto.

El caucho de estireno-butadieno se emplea en cantidades de 2 a 98 phr, preferiblemente 2 a 90 phr, de manera especialmente preferida 2 a 80 phr, de nuevo de manera especialmente preferida en cantidades de 5 a 80 phr.

La mezcla de caucho según la invención contiene también al menos un material de carga claro y/u oscuro. Por tanto, la cantidad total de material de carga puede estar constituida solamente por material de carga claro u oscuro o por una combinación de materiales de carga claros y oscuros.

Se prefiere que el material de carga claro sea ácido silícico, preferiblemente ácido silícico de precipitación.

La mezcla de caucho según la invención contiene 1 a 300 phr, preferiblemente 1 a 250 phr, de manera especialmente preferida 1 a 200 phr, de nuevo de manera especialmente preferida 1 a 150 phr, de nuevo de manera muy especialmente preferida 1 a 100 phr de ácido silícico. De 0 a 100% de esta cantidad total de ácido silícico puede ligarse a la matriz de polímero por medio de un agente de acoplamiento, preferiblemente silano, y/o de 0 a 100% no pueden ligarse a la matriz de polímero. Esto significa que, partiendo de la cantidad total de ácido silícico, éste se liga por completo o tan solo parcialmente a la matriz de polímero por medio del agente de acoplamiento o bien no se produce ligadura de ninguna clase del ácido silícico a la matriz de polímero.

Los ácidos silícicos utilizados en la industria de los neumáticos son en general ácidos silícicos precipitados que se caracterizan especialmente por su superficie. Para la caracterización se utiliza la superficie de nitrógeno (BET) según DIN 66131 y DIN 66132 como medida de la superficie interior y exterior del material de carga en m^2/g y se indica en m^2/g la superficie CTAB según ASTM D 3765 como medida de la superficie exterior, que se considera frecuentemente como la superficie activa en el caucho.

Según la invención, se utilizan ácidos silícicos con una superficie de nitrógeno superior o igual a 100 m^2/g, preferiblemente entre 120 y 300 m^2/g, de manera especialmente preferida entre 140 y 250 m^2/g, y una superficie CTAB entre 100 y 250 m^2/g, preferiblemente entre 120 y 230 m^2/g y de manera especialmente preferida entre 140 y 200 m^2/g.

En caso de que se emplee un agente de acoplamiento en forma de silano o un compuesto orgánico de silicio, la cantidad del agente de acoplamiento es entonces de 0 a 20 phr, preferiblemente 0,1 a 15 phr, de manera especialmente preferida 0,5 a 10 phr. Como agentes de acoplamiento se pueden emplear todos los agentes de acoplamiento conocidos del experto para su uso en mezclas de caucho.

El material de carga oscuro consiste preferiblemente en negro de carbono, en concreto preferiblemente en cantidades de 0 a 100 phr, de manera especialmente preferida en cantidades de 0 a 80 phr, pero al menos 0,1 phr, en particular al menos 0,5 phr, de al menos un negro de carbono. En una forma de realización especialmente preferida el negro de carbono tiene un índice de yodo según ASTM D 1510, que se denomina también índice de adsorción de yodo, superior o igual a 75 g/kg y un índice DBP superior o igual a 80 cm^3/100 g. El índice DBP según ASTM D 2414 determina el volumen de adsorción específico de un negro de carbono o un material de carga claro por medio de dibutilftalato.

El empleo de este tipo de negro de carbono en la mezcla de caucho, especialmente para neumáticos de vehículo, garantiza un compromiso lo mejor posible de resistencia a la abrasión y acumulación de calor que a su vez influye sobre la resistencia a la rodadura ecológicamente relevante. Se prefiere a este respecto que se emplee únicamente un tipo de negro de carbono en la respectiva mezcla de caucho, pero podrían incorporarse también diferentes tipos de negro de carbono en la mezcla de caucho.

En la mezcla de cauchos puede estar presente también al menos un plastificante. Este plastificante se selecciona dentro del grupo constituido por aceites minerales y/o plastificantes sintéticos y/o ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos y/o resinas y/o cauchos facticios y/o glicéridos y/o terpenos y/o aceites vegetales y/o aceites BTL (Biomass-To-Liquid) y/o aceites RTL (Rubber-To-Liquid) y/o polímeros líquidos con un peso molecular comprendido entre 200 y 200.000 g/mol. El plastificante se utiliza preferiblemente en cantidades de 0,1 a 100 phr, de manera especialmente preferida en cantidades de 0,1 a 80 phr y de manera muy especialmente preferida en cantidades de 0,1 a 50 phr.

Cuando se emplea aceite mineral, éste se selecciona preferiblemente dentro del grupo constituido por DAE (Destillated Aromatic Extracts) y/o RAE (Residual Aromatic Extracts) y/o TDAE (Treated Destillated Aromatic Extracts) y/o MES (Mild Extracted Solvents) y/o aceites nafténicos.

Asimismo, la mezcla de caucho contiene otros aditivos. Incluye sustancialmente otros aditivos el sistema de reticulación (reticulador, dispensador de azufre y/o azufre elemental, acelerador y retardador), agentes antiozono, agentes antienvejecimiento, adyuvantes de masticación y otros activadores. La proporción cuantitativa de la cantidad total de otros aditivos es de 3 a 150 phr, preferiblemente 3 a 100 phr y de manera especialmente preferida 5 a 80 phr.

En la proporción cuantitativa total de los otros aditivos se encuentran aún 0,1 a 10 phr, preferiblemente 0,2 a 8 phr, de manera especialmente preferida 0,2 a 4 phr de óxido de zinc.

Es usual añadir óxido de zinc como activador, casi siempre en combinación con ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico), a una mezcla de caucho para la reticulación por azufre con aceleradores de vulcanización. El azufre se activa entonces para la vulcanización por formación de complejos. El óxido de zinc convencionalmente empleado presenta en general una superficie BET de menos de 10 m^2/g. Sin embargo, puede emplearse también un llamado nanoóxido de zinc con una superficie BET de 10 a 60 m^2/g.

La vulcanización de la mezcla de caucho se realiza preferiblemente en presencia de azufre elemental, como, por ejemplo, el azufre según la invención, o dispensadores de azufre, pudiendo actuar algunos dispensadores de azufre al mismo tiempo como aceleradores de vulcanización. El azufre elemental o los dispensadores de azufre se añaden a la mezcla de caucho en el último paso de mezclado en las cantidades habituales para el experto (0,4 a 20 phr, el azufre elemental preferiblemente en cantidades de 0 a 10 phr, de manera especialmente preferida en cantidades de 0,1 a 6 phr). El azufre según la invención deberá estar presente en la mezcla de caucho al menos en cantidades de 0,1 phr, especialmente en cantidades de 0,5 phr. Para controlar el tiempo y/o la temperatura necesarios de la vulcanización y para mejorar las propiedades de vulcanización, la mezcla de caucho puede contener sustancias que influyan sobre la vulcanización, como aceleradores de vulcanización, retardadores de vulcanización, que estén contenidos según la invención en los aditivos anteriormente descritos, y activadores de vulcanización como los que se han descrito anteriormente.

La preparación de la mezcla de caucho según la invención se efectúa de acuerdo con el procedimiento usual en la industria del caucho, en el que se prepara primero en una o varias etapas de mezclado una mezcla base con todos los componentes, excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). Mediante la aportación del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se produce la mezcla acabada. La mezcla acabada se sigue procesando, por ejemplo, por un proceso de extrusión y se pone en la forma correspondiente.

La invención se basa también en el problema de emplear la mezcla de caucho anteriormente descrita para fabricar neumáticos de vehículo, especialmente para fabricar la banda de rodadura de un neumático y/o una mezcla de cuerpo de un neumático y para fabricar correas, bandas y mangueras.

Para su empleo en neumáticos de vehículo, la mezcla es puesta preferiblemente en forma de una banda de rodadura y es aplicada de la manera conocida durante la fabricación de la pieza bruta de neumático. Sin embargo, la banda de rodadura puede enrollarse también sobre una pieza bruta de neumático en forma de una estrecha banda de la mezcla de caucho. Cuando la banda de rodadura, como se ha descrito al principio, está dividida en dos partes, la mezcla de caucho se emplea preferiblemente como mezcla para la base.

La preparación de la mezcla de caucho según la invención para uso como mezcla de cuerpo en neumáticos de vehículo se efectúa como ya se ha descrito para la banda de rodadura. La diferencia reside en la conformación después del proceso de extrusión. Las formas así obtenidas de la mezcla de caucho según la invención para una o varias mezclas de cuerpo diferentes sirven entonces para la construcción de una pieza bruta de neumático. Para emplear la mezcla de caucho según la invención en correas y bandas, especialmente en bandas de transporte, se pone la mezcla extruida en la forma correspondiente o se la provee, al mismo tiempo o después, de portadores de resistencia, por ejemplo fibras sintéticas o cordoncillos de acero. Generalmente, se obtiene una construcción multicapa constituida por una y/o varias capas de la mezcla de caucho, una y/o varias capas de portadores de resistencia iguales y/o diferentes y una y/o varias capas adicionales de la misma mezcla de caucho y/o de otra mezcla de caucho.

Para emplear la mezcla de caucho según la invención en mangueras no se prefiere frecuentemente una llamada reticulación con azufre, sino que se prefiere una reticulación peroxídica. La fabricación de las mangueras se desarrolla análogamente al procedimiento descrito en el Handbuch der Kautschuktechnologie, Dr. Gupta Verlag, 2001, Capítulo 13.4.

Se explicará ahora la invención con más detalle ayudándose de ejemplos comparativos y ejemplos de realización que están agrupados en la tabla 1.

Los ejemplos comparativos están identificados con V y los ejemplos según la invención están identificados con E.

La preparación de la mezcla se efectuó según el procedimiento usual en la industria del caucho en condiciones usuales en dos etapas en un mezclador de laboratorio, en el que se mezclaron primeramente en la primera etapa de mezclado (etapa de mezclado base) todos los componentes, excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen sobre la vulcanización).

A partir de todas las mezclas se fabricaron probetas en 20 minutos por vulcanización bajo presión a 160ºC y se adquirieron con estas probetas propiedades del material típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados seguidamente.

• Dureza Shore A a temperatura ambiente (RT) según DIN ISO 7619-1
• Elasticidad de rebote a RT según DIN 53 512
• Resistencia al desgarro, dilatación al desgarro y valor de tensión a 50% y 300% de dilatación (módulo 50 y módulo 300), así como densidad de energía de desgarro a temperatura ambiente según DIN 53 504

Sustancias empleadas

[a)] Aditivos: Adyuvantes de proceso peptizante, aceite, ácido esteárico, plastificante, sílice, resina fenólica, agente antienvejecimiento, sal de cobalto orgánica, resina de resorcina y dispensador de formaldehído, óxido de zinc
[b)] Aditivos: Sílice, resina alifática, resina fenólica, óxido de zinc, agente antienvejecimiento 6PPD, resina reforzadora
[c)] Aceleradores: DCBS, CTP
[d)] Acelerador: CBS
[e)] Azufre: OT33: 67% en peso de azufre, 33% en peso de aceite nafténico con: viscosidad cinemática a 40ºC = 18 a 28 mm^2/s; rango de ebullición = 410 a 540ºC; 40 a 45 átomos de carbono; 0,1% en peso de proporción de alcanos cíclicos
[f)] Azufre: 67% en peso de azufre, 33% en peso de aceite de alta viscosidad con: viscosidad cinemática a 40ºC = 98 mm^2/s

Tabla 1

Componentes	**Unidad**	**V1**	**E1**	**V2**	**E2**
NR	phr	100	100	100	100
Negro de carbono N339	phr	63	63	27	27
Aditivos[a)]	phr	26	26	-	-
Aditivos[b)]	phr	-	-	24	24
Aceleradores[c)]	phr	0,95	0,95	-	-
Aceleradores[d)]	phr	-	-	2,1	2,1
Azufre[e)]	phr	6,75	-	4,5	-
Azufre[f)]	phr	-	6,75	-	4,5
Propiedades físicas					
Dureza Shore a RT	Shore A	78,2	78,6	56,9	57,5
Resistencia al desgarro	MPa	19,3	20,5	17,8	20,9
Dilatación al desgarro	%	369	395	447	505
Módulo 50	MPa	2,3	2,4	1,1	1,1
Módulo 300	MPa	17,1	17,3	11,5	10,7

Densidad de energía de desgarro	J/cm^3	44,8	53,3	44,8	54,4

Como puede apreciarse en la tabla 1, las mezclas de caucho E1 y E2 según la invención muestran una dispersión mejorada del azufre en comparación con sus respectivas referencias V1 y V2, lo que puede apreciarse en los valores mejorados para la resistencia al desgarro y la densidad de energía de desgarro a una dureza Shore A comparable. Resulta de esto una durabilidad mejorada de las mezclas de caucho según la invención. La diferencia entre E1 y E2 frente a V1 y V2 reside siempre solamente en el azufre que se ha mezclado según la invención con al menos un terpenoide y/o con al menos un aceite de alta viscosidad en vez de un aceite nafténico. Se resuelve así el problema que sirve de base a la invención mediante una mezcla de caucho según la reivindicación 1.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para preparar una mezcla de caucho que comprende al menos los pasos siguientes:
a) mezclar al menos un azufre con al menos un terpeno y/o con al menos un aceite de alta viscosidad,
b) dispersar la mezcla de azufre del paso a) que comprende al menos un terpeno y/o al menos un aceite de alta viscosidad en una mezcla de caucho, en el que
- el terpeno presenta un esqueleto hidrocarbonado construido exclusivamente con unidades de isopreno,
- el aceite de alta viscosidad tiene una viscosidad dinámica a 40ºC de más de 80 mm^2/s, y
- la mezcla de caucho comprende al menos los materiales siguientes:
- al menos un caucho polar o no polar y
- al menos un material de carga claro y/u oscuro y
- otros aditivos.

2. Procedimiento según la reivindicación 1, **caracterizado** por que el terpeno se selecciona entre hemiterpenos, monoterpenos, sesquiterpernos, diterpenos, sesterpenos y triterpenos.

3. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por que la mezcla de caucho resultante en el paso b) comprende 0,4 a 20 phr de azufre.

4. Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado** por que se utiliza el azufre en un procedimiento de mezclado de una o varias etapas.

5. Uso de una mezcla de caucho preparable o preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para la fabricación de un neumático.

6. Uso de una mezcla de caucho preparable o preparada según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3 para fabricar una banda de rodadura y/o una mezcla de cuerpo de un neumático.

7. Uso de
- al menos un terpeno como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2 y/o
- al menos un aceite de alta viscosidad como el definido en cualquiera de las reivindicaciones 1 y 2
para mejorar la dispersabilidad de azufre en mezclas de caucho, preferiblemente para mejorar la dispersabilidad de 0,4 a 20 phr de azufre en mezclas de caucho.