

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 746 152**

51 Int. Cl.:

C08L 91/06	(2006.01)
C08K 5/01	(2006.01)
C08K 3/04	(2006.01)
C08L 7/00	(2006.01)
C08L 9/00	(2006.01)
C08L 9/06	(2006.01)
B60C 1/00	(2006.01)
C08L 21/00	(2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **04.08.2016 PCT/EP2016/068624**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **16.02.2017 WO17025421**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **04.08.2016 E 16747526 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **10.07.2019 EP 3331948**

54 Título: **Mezcla de caucho y neumático de vehículo**

30 Prioridad:

07.08.2015 DE 102015215152

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

04.03.2020

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

SCHWARZENDAHL, CORINNA

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 746 152 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 y neumático de vehículo

5 La invención se refiere a una mezcla de caucho y a un neumático de vehículo.

Se conoce que los neumáticos de vehículo contienen componentes, que ralentizan claramente el envejecimiento y la oxidación de los cauchos y demás componentes contenidos y por consiguiente influyen positivamente en la durabilidad a través de una vida útil relativamente larga del neumático.

10 Sin embargo, además se conoce también que los agentes de protección frente al envejecimiento y las ceras de protección frente al ozono contenidos en los componentes externos de neumáticos de vehículo pueden migrar a la superficie y formar allí una película visible. Esta denominada eflorescencia tiene a su vez un efecto desventajoso sobre el aspecto óptico del neumático de vehículo.

15 En el documento EP 0867472 A1 se da a conocer una mezcla de caucho para la pared lateral de neumáticos de vehículo, que contiene una cera, que contiene un componente con 45 o más átomos de carbono en una cantidad de desde el 3 hasta el 10% en peso.

20 También en el documento EP 1876037 B1 se describe una mezcla de caucho, que contiene cera de parafina, para la pared lateral de neumáticos de vehículo.

El documento EP 0490533 B1 da a conocer una mezcla de caucho, que contiene caucho natural y polipropileno así como una mezcla de cera de parafina, cuyo contenido en átomos de carbono con de 31 a 44 átomos de carbono en cada caso no asciende a menos del 2 por ciento en peso.

25 Dichos documentos tienen en común que con la composición de la mezcla de caucho se pretende mejorar el aspecto óptico y/o la resistencia al agrietamiento.

30 En el documento JP S63-145346 se da a conocer una mezcla de caucho, que contiene una cera de protección frente al ozono con dos máximos en la distribución en C₂₄-C₂₉ y C₃₂-C₃₈. Con ella pretende conseguirse una mejor resistencia al agrietamiento bajo carga con ozono. No se menciona el aspecto óptico.

35 La invención se basa ahora en el objetivo de, ante el trasfondo del estado de la técnica, proporcionar una mezcla de caucho para componentes externos de neumáticos de vehículo, que muestra una mejora adicional en cuanto al comportamiento de eflorescencia, no influyéndose negativamente en y/o incluso mejorando la resistencia al ozono y la resistencia al envejecimiento así como las demás propiedades físicas, tal como resistencia a la tracción y/o dureza y/o propiedades de rasgado y/o resiliencias con rebote.

40 El objetivo se alcanza según la invención porque la mezcla de caucho contiene los siguientes componentes:

- al menos un caucho y
- al menos una carga de refuerzo y
- de 0,5 a 10 phr de al menos una composición de cera hidrocarbonada, presentando los hidrocarburos de la composición de cera de 15 a 110 átomos de carbono y:

50 a) siendo del 25 al 40% de los hidrocarburos hidrocarburos lineales con de 20 a 30 átomos de carbono; y

b) siendo del 5 al 18% de los hidrocarburos hidrocarburos lineales con de 31 a 38 átomos de carbono; y

55 c) siendo del 25 al 40% de los hidrocarburos hidrocarburos lineales con de 39 a 60 átomos de carbono; y

d) siendo del 5 al 15% de los hidrocarburos hidrocarburos ramificados con de 21 a 31 átomos de carbono; y

60 e) siendo menos del 5% de los hidrocarburos hidrocarburos ramificados con de 32 a 39 átomos de carbono; y

65 f) siendo del 5 al 15% de los hidrocarburos hidrocarburos ramificados con de 40 a 61 átomos de carbono,

refiriéndose el dato porcentual en cualquier caso al número total de átomos de carbono con de 15 a 110 átomos de carbono.

5 Sorprendentemente, la mezcla de caucho muestra con respecto al estado de la técnica un comportamiento de eflorescencia mejorado, lo que se muestra en un aspecto óptico mejorado de la mezcla de caucho tras una duración correspondiente. Al mismo tiempo, la resistencia al ozono se mantiene en un buen nivel.

A este respecto, la composición de cera hidrocarbonada sirve como cera de protección frente al ozono y se describe detalladamente más adelante.

10 A este respecto, el dato usado en este documento phr (partes por cien partes de caucho en peso) es el dato de cantidad habitual en la industria del caucho para formulaciones de mezcla. A este respecto, la dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales se refiere siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla.

15 La mezcla de caucho según la invención contiene al menos un caucho.

Puede tratarse también de una mezcla de dos o varios cauchos.

20 A este respecto, el al menos un caucho se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en poliisopreno natural y/o poliisopreno sintético y/o caucho de butadieno y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado por disolución y/o caucho de estireno-butadieno polimerizado por emulsión y/o cauchos líquidos con un peso molecular Mw de más de 20000 g/mol y/o caucho de halobutilo y/o polinorborno y/o copolímero de isopreno-isobutileno y/o caucho de etileno-propileno-dieno y/o caucho de nitrilo y/o caucho de cloropreno y/o caucho de acrilato y/o caucho de flúor 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.

30 En particular se utilizan caucho de nitrilo, caucho de acrilonitrilo-butadieno hidrogenado, caucho de cloropreno, caucho de butilo, caucho de halobutilo o caucho de etileno-propileno-dieno en la producción de artículos de goma técnicos, tales como bandas, correas y tubos flexibles.

35 Preferiblemente, en el caso del al menos un caucho se trata de al menos un caucho de dieno, que se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en poliisopreno sintético (IR) y poliisopreno natural (NR) y caucho de estireno-butadieno (SBR) y polibutadieno (BR).

La mezcla de caucho según la invención contiene según una forma de realización preferida de 15 a 65 phr de al menos un poliisopreno natural y/o de 15 a 65 phr de al menos un poliisopreno sintético.

40 Preferiblemente, la cantidad en esta forma de realización de poliisopreno natural y/o sintético asciende a de 20 a 60 phr, de manera especialmente preferible a de 31 a 52 phr.

Esto significa que también es concebible una combinación de poliisopreno natural y sintético.

45 En una forma de realización especialmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene de 40 a 52 phr, de al menos un poliisopreno natural y/o sintético. Esto significa que también es concebible una combinación de poliisopreno natural y sintético. Sin embargo, en esta forma de realización se trata preferiblemente de poliisopreno natural. Una mezcla de caucho de este tipo muestra en particular en la pared lateral de neumáticos de vehículo un comportamiento de eflorescencia especialmente bueno así como propiedades de rasgado y de abrasión comparativamente buenas, en particular tras el envejecimiento.

50 La mezcla de caucho según la invención contiene según una forma de realización preferida de 15 a 85 phr, preferiblemente de 15 a 60 phr, de al menos un polibutadieno. En una forma de realización especialmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene de 15 a 50 phr, de manera muy especialmente preferible de 15 a 30 phr, de al menos un polibutadieno. Una mezcla de caucho de este tipo muestra en particular en la pared lateral de neumáticos de vehículo un comportamiento de eflorescencia especialmente bueno así como propiedades de rasgado y de abrasión comparativamente buenas, en particular tras el envejecimiento.

60 A este respecto, en el caso de los cauchos, en particular en el caso de dichos cauchos de dieno, puede tratarse de todos los tipos conocidos por el experto en la técnica.

65 En el caso del poliisopreno natural y/o sintético puede tratarse tanto de cis-1,4-poliisopreno como de 3,4-poliisopreno. Sin embargo se prefiere el uso de cis-1,4-poliisoprenos con un porcentaje de cis-1,4 > 90% en peso. Por un lado, un poliisopreno de este tipo puede obtenerse mediante polimerización estereoespecífica en disolución con catalizadores de Ziegler-Natta o usando litioalquilos finamente distribuidos. Por otro lado, en el caso del caucho

ES 2 746 152 T3

natural (NR) se trata de un cis-1,4 poliisopreno tal, que el porcentaje de cis-1,4 en el caucho natural es mayor del 99% en peso.

5 Además, también es concebible una mezcla de uno o varios poliisoprenos naturales con uno o varios poliisoprenos sintéticos.

10 En el caso del copolímero de estireno-butadieno puede tratarse tanto de caucho de estireno-butadieno polimerizado por disolución (SSBR) como de caucho de estireno-butadieno polimerizado por emulsión (ESBR), pudiendo utilizarse también una mezcla de al menos un SSBR y al menos un ESBR. Los términos "caucho de estireno-butadieno" y "copolímero de estireno-butadieno" se usan de manera sinónima en el marco de la presente invención. Se prefieren en cualquier caso copolímeros de estireno-butadieno con un peso molecular medio de desde 100000 hasta 600000 g/mol (desde cien mil hasta seiscientos mil gramos por mol).

15 En el caso del polibutadieno (BR, caucho de butadieno) puede tratarse de todos los tipos conocidos por el experto en la técnica. A estos pertenecen entre otros los denominados tipos cis superior y cis inferior, denominándose el caucho de butadieno con un porcentaje de cis mayor o igual al 90% en peso tipo cis superior y el caucho de butadieno con un porcentaje de cis menor del 90% en peso tipo cis inferior. Un polibutadieno cis inferior es, por ejemplo, Li-BR (caucho de butadieno catalizado con litio) con un porcentaje de cis de desde el 20 hasta el 50% en peso. Un polibutadieno cis superior es, por ejemplo, Nd-BR (caucho de butadieno catalizado con neodimio). Con Nd-BR se consiguen propiedades de vulcanizado especialmente buenas de la mezcla de caucho.

25 El o los copolímero(s) de estireno-butadieno y/o cauchos de butadieno (polibutadieno(s)) utilizado(s) puede(n) estar modificado(s) en los grupos de extremo con modificaciones y funcionalizaciones y/o estar funcionalizado(s) a lo largo de las cadenas poliméricas. En el caso de la modificación puede tratarse de aquellas 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 ftalocianina y/o grupos sulfuro de silano. Sin embargo, también se tienen en cuenta modificaciones adicionales, conocidas por el experto en la técnica, también denominadas funcionalizaciones. Parte de tales funcionalizaciones pueden ser átomos de metal.

30 La mezcla de caucho según la invención contiene, en particular para el uso en neumáticos de vehículo, al menos una carga de refuerzo. En el caso de la carga de refuerzo se trata preferiblemente de al menos un negro de carbón y/o al menos un ácido silícico.

35 Preferiblemente contiene de 10 a 300 phr, preferiblemente de 30 a 300 phr, de manera especialmente preferible de 30 a 200 phr, de manera muy especialmente preferible de 30 a 100 phr, de al menos una carga de refuerzo seleccionada de negro de carbón y/o ácido silícico.

40 La mezcla de caucho según la invención contiene según una forma de realización preferida de la invención de 25 a 55 phr o de 60 a 85 phr, preferiblemente de 25 a 49 phr o de 70 a 80 phr, de al menos un negro de carbón. Una mezcla de caucho de este tipo muestra en particular en la pared lateral y/o el perfil de reborde de neumáticos de vehículo un comportamiento de eflorescencia especialmente bueno así como propiedades de rasgado comparativamente buenas, en particular tras el envejecimiento.

45 En una forma de realización muy especialmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene de 25 a 43 phr, de manera especialmente preferible de 27 a 38 phr, de al menos un negro de carbón.

A este respecto, son concebibles todos los tipos de negro de carbón conocidos por el experto en la técnica.

50 Sin embargo, preferiblemente se utiliza un negro de carbón, que presenta un índice de adsorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de desde 15 hasta 100 g/kg, preferiblemente de 30 a 100 g/kg, de manera especialmente preferible de 40 a 100 g/kg, y un índice de DBP según la norma ASTM D 2414 de desde 30 hasta 150 ml/100 g, preferiblemente de 50 a 150 ml/100 g, de manera especialmente preferible de 100 a 150 ml/100 g.

55 Con esto se consiguen en la aplicación en el neumático de vehículo propiedades de resistencia a la rodadura y/o de rasgado especialmente buenas.

60 Según una forma de realización preferida de la invención, se utiliza un negro de carbón que presenta un índice de adsorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de desde 80 hasta 100 g/kg y un índice de DBP según la norma ASTM D 2414 de desde 115 hasta 127 ml/100 g.

Según una forma de realización preferida adicional de la invención, se utiliza un negro de carbón que presenta un índice de adsorción de yodo según la norma ASTM D 1510 de desde 40 hasta 60 g/kg y un índice de DBP según la norma ASTM D 2414 de desde 115 hasta 127 ml/100 g.

65 La mezcla de caucho según la invención puede contener además de negro de carbón también cargas polares y/o apolares conocidas adicionales.

Preferiblemente, en la mezcla de caucho según la invención está contenido negro de carbón como única carga o como carga principal, es decir, que la cantidad de negro de carbón es claramente mayor que la cantidad de dado el caso otras cargas contenidas. Para el caso en el que además de negro de carbón esté contenida una carga adicional, en el caso de la misma se trata preferiblemente de ácido silícico. Por consiguiente, también es concebible que la mezcla de caucho según la invención contenga negro de carbón y ácido silícico como, por ejemplo, de 25 a 55 phr de negro de carbón, preferiblemente de 25 a 49 phr, de manera especialmente preferible de 25 a 43 phr, de manera muy especialmente preferible de 27 a 38 phr de negro de carbón, en combinación con de 0,1 a 10 phr de ácido silícico. Según una forma de realización preferida adicional, la mezcla de caucho con las cantidades de negro de carbón mencionadas anteriormente contiene de 0 a 3 phr de ácido silícico. En una forma de realización alternativa son concebibles, por ejemplo, de 60 a 85 phr de negro de carbón, preferiblemente de 70 a 80 phr de negro de carbón, en combinación con de 0,1 a 10 phr de ácido silícico. Según una forma de realización preferida adicional, la mezcla de caucho con las cantidades de negro de carbón mencionadas anteriormente contiene 0 phr de ácido silícico, es decir está libre de ácido silícico.

En el caso de los ácidos silícicos puede tratarse de los ácidos silícicos conocidos por el experto en la técnica, que son adecuados como carga para mezclas de caucho para neumáticos. Sin embargo, se prefiere especialmente que se use un ácido silícico precipitado finalmente distribuido, que presenta una superficie de nitrógeno (superficie BET) (según las normas DIN ISO 9277 y DIN 66132) de desde 35 hasta 350 m²/g, preferiblemente desde 35 hasta 260 m²/g, de manera especialmente preferible desde 100 hasta 260 m²/g y de manera muy especialmente preferible desde 130 hasta 235 m²/g, y una superficie CTAB (según la norma ASTM D 3765) de desde 30 hasta 400 m²/g, preferiblemente desde 30 hasta 250 m²/g, de manera especialmente preferible desde 100 hasta 250 m²/g y de manera muy especialmente preferible desde 125 hasta 230 m²/g. Tales ácidos silícicos conducen a propiedades físicas especialmente buenas de los vulcanizados. Además, a este respecto pueden obtenerse como resultado ventajas en el procesamiento de la mezcla mediante una reducción del tiempo de mezclado con propiedades de producto constantes, que conducen a una productividad mejorada. Por consiguiente, como ácidos silícicos pueden utilizarse, por ejemplo, tanto aquellos del tipo Ultrasil® VN3 (nombre comercial) de la empresa Evonik como ácidos silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (por ejemplo, Zeosil® 1165 MP de la empresa Rhodia).

Para mejorar la procesabilidad y para unir el ácido silícico y otras cargas polares dado el caso presentes al caucho de dieno pueden utilizarse en mezclas de caucho los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la técnica.

A este respecto, pueden utilizarse uno o varios agentes de acoplamiento de silano diferentes en combinación entre sí. Por consiguiente, la mezcla de caucho puede contener una mezcla de diferentes silanos.

Los agentes de acoplamiento de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el mezclado del caucho o de la mezcla de caucho (*in situ*) o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de un pretratamiento (modificación previa). A este respecto, como agentes de acoplamiento de silano pueden usarse todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la técnica para el uso en mezclas de caucho. Tales agentes de acoplamiento conocidos del estado de la técnica son organosilanos bifuncionales, que en el átomo de silicio presentan al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo saliente y que como otra funcionalidad presentan un grupo, que dado el caso tras la escisión puede experimentar una reacción química con los dobles enlaces del polímero. En el caso del grupo mencionado en último lugar puede tratarse, por ejemplo, de los siguientes grupos químicos:

-SCN, -SH, -NH₂ o -S_x- (siendo x = de 2 a 8).

Así, como agentes de acoplamiento de silano pueden usarse, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrióxosilano, 3-tiocianato-propiltrimetoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuro con de 2 a 8 átomos de azufre, tal como, por ejemplo, 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el disulfuro correspondiente (TESPD) o también mezclas de los sulfuros con de 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos de los diferentes sulfuros. A este respecto, el TESPT puede añadirse, por ejemplo, también como mezcla con negro de carbón industrial (nombre comercial X50S® de la empresa Evonik).

Preferiblemente se utiliza una mezcla de silano, que contiene hasta del 40 al 100% en peso de disulfuros, de manera especialmente preferible del 55 al 85% en peso de disulfuros y de manera muy especialmente preferible del 60 al 80% en peso de disulfuros. Una mezcla de este tipo puede obtenerse, por ejemplo, con el nombre comercial Si 261® de la empresa Evonik, que se describe, por ejemplo, en el documento DE 102006004062 A1. También pueden utilizarse como agente de acoplamiento de silano mercaptosilanos bloqueados, tal como se conocen, por ejemplo, por el documento WO 99/09036. También pueden utilizarse silanos, tal como se describen en el documento WO 2008/083241 A1, el documento WO 2008/083242 A1, el documento WO 2008/083243 A1 y el documento WO 2008/083244 A1. Pueden usarse, por ejemplo, silanos, que se comercializan con el nombre NXT (por ejemplo, 3-(octanoltio)-1-propil-trietoxisilano) en diferentes variantes por la empresa Momentive, USA, o aquellos, que se comercializan con el nombre VP Si 363® por la empresa Evonik Industries.

Además, es concebible, que uno de los mercaptosilanos mencionados anteriormente, en particular 3-mercaptopropiltrióxidosilano, se utilice en combinación con adyuvantes de procesamiento (que se exponen más adelante), en particular éster de ácido PEG-carboxílico.

5 Según una forma de realización preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene una combinación de 3-mercaptopropiltrióxidosilano y éster de ácido PEG-carboxílico, con lo que se obtienen propiedades especialmente buenas, concretamente en particular en cuanto al objetivo técnico que debe alcanzarse así como en general un buen nivel de propiedades en cuanto a las demás propiedades.

10 Además, la mezcla de caucho puede contener activadores y/o agentes adicional para la unión de cargas, en particular negro de carbón. A este respecto, puede tratarse, por ejemplo, del compuesto dado a conocer, por ejemplo, en el documento EP 2589619 A1 ácido S-(3-aminopropil)tiósulfúrico y/o sus sales metálicas, con lo que en particular en el caso de la combinación con al menos un negro de carbón como carga se obtiene como resultado propiedades físicas muy buenas de la mezcla de caucho.

15 Dichos silanos y activadores se añaden durante la producción de la mezcla de caucho preferiblemente en al menos una etapa de mezclado de base.

20 La mezcla de caucho según la invención puede contener además de negro de carbón y dado el caso ácido silícico además cargas polares y/o apolares conocidas adicionales, tales como aluminosilicatos, caolín, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho así como fibras (tales como, por ejemplo, fibras de aramida, fibras de vidrio, fibras de carbono, fibras de celulosa).

25 Además es concebible que la mezcla de caucho contenga nanotubos de carbono (*carbon nanotubes* (CNT) incluyendo CNT discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificada que contiene uno o varios grupos funcionales, tales como grupos hidroxilo, carboxi y carbonilo).

30 También son concebibles como carga grafito y grafeno así como la denominada "carga de fase doble de carbono-silíce".

Los términos "ácido silícico" y "silíce" se usa en el marco de la presente invención, así como en el campo técnico, habitualmente de manera sinónima.

35 El óxido de cinc no se considera como carga en el marco de la presente invención.

Resulta esencial para la invención que la mezcla de caucho contenga de 0,5 a 10 phr de al menos una composición de cera hidrocarbonada, presentando los hidrocarburos de la composición de cera de 15 a 110 átomos de carbono y:

- 40
- a) siendo del 25 al 40% de los hidrocarburos hidrocarburos lineales con de 20 a 30 átomos de carbono; y
 - b) siendo del 5 al 18% de los hidrocarburos hidrocarburos lineales con de 31 a 38 átomos de carbono; y
 - 45 c) siendo del 25 al 40% de los hidrocarburos hidrocarburos lineales con de 39 a 60 átomos de carbono; y
 - d) siendo del 5 al 15% de los hidrocarburos hidrocarburos ramificados con de 21 a 31 átomos de carbono; y
 - e) siendo menos del 5% de los hidrocarburos hidrocarburos ramificados con de 32 a 39 átomos de carbono;
 - 50 y
 - f) siendo del 5 al 15% de los hidrocarburos hidrocarburos ramificados con de 40 a 61 átomos de carbono,
- 55 refiriéndose el dato porcentual en cualquier caso al número total de átomos de carbono con de 15 a 110 átomos de carbono.

Los hidrocarburos son moléculas, que están compuestas por carbono e hidrógeno.

60 La al menos una composición de cera hidrocarbonada contenida según la invención presenta hidrocarburos con de 15 a 110 átomos de carbono. Todos los hidrocarburos de las características a) hasta f) inclusive son exclusivamente hidrocarburos con de 15 a 110 átomos de carbono.

Para cada número de átomos de carbono de los hidrocarburos se determina la frecuencia de los hidrocarburos y se compara con el número de átomos de carbono, de lo que se obtiene la distribución de frecuencias.

65

5 La distribución de frecuencias de la al menos una composición de cera hidrocarbonada se determina en el marco de la presente invención por medio de cromatografía de gases (GC, método EWF 001/03 de la European Wax Federation siendo: concentración de las muestras 20 mg/20 ml de disolvente; gas portador hidrógeno, 71 cm/s; temperatura de columna al inicio 75°C; tasas de calentamiento de 25°C/min hasta 100°C, 8°C/min hasta 325°C, 325°C mantenidos durante 15 min; dimensión de columna 25 m, 0,32 µm d. i., 0,12 µm de grosor de película; inyector de tipo "cool on column"; resultado de distribución de frecuencias como % de superficies pico). Con este método se determina igualmente si se trata de una molécula de hidrocarburo lineal o una ramificada.

10 El número o la frecuencia de las moléculas de hidrocarburo en un determinado número de átomos de carbono por molécula de hidrocarburo es proporcional a la intensidad de señal absoluta del cromatograma de GC con ese número de átomos de carbono por molécula de hidrocarburo y puede determinarse a partir de la misma.

15 Por "átomos de carbono lineales" se entienden en el marco de la presente invención, siempre que no se describa expresamente lo contrario, hidrocarburos alifáticos lineales.

Por "átomos de carbono ramificados" se entienden en el marco de la presente invención, siempre que no se describa expresamente lo contrario, hidrocarburos alifáticos ramificados.

20 Los hidrocarburos lineales y ramificados son acíclicos.

La composición de cera hidrocarbonada se explicará a continuación adicionalmente en formas de realización preferidas, que son independientes entre sí y son concebibles en cualquier combinación con las formas de realización mencionadas antes y después.

25 En una forma de realización preferida de la características a) del 26 al 37% de los hidrocarburos son hidrocarburos lineales con de 20 a 30 átomos de carbono. Con ello se consigue un comportamiento de eflorescencia especialmente bueno en la mezcla de caucho según la invención, lo que se muestra en un aspecto óptico mejorado de la mezcla de caucho tras una duración correspondiente. Al mismo tiempo, la resistencia al ozono se mantiene en un buen nivel.

30 En una forma de realización preferida de la características c) del 26 al 37% de los hidrocarburos son hidrocarburos lineales con de 39 a 60 átomos de carbono. Con ello así como con las formas de realización preferidas mencionadas a continuación en relación con la distribución de frecuencias de la composición de cera hidrocarbonada se consigue un comportamiento de eflorescencia especialmente bueno en la mezcla de caucho según la invención, lo que se muestra en un aspecto óptico mejorado de la mezcla de caucho tras una duración correspondiente. Al mismo tiempo, la resistencia al ozono se mantiene en un buen nivel.

35 En una forma de realización preferida de la características d) del 6 al 8% de los hidrocarburos son hidrocarburos ramificados con de 21 a 31 átomos de carbono.

40 En una forma de realización preferida de la características f) del 6 al 12% de los hidrocarburos son hidrocarburos ramificados con de 40 a 61 átomos de carbono.

45 En una forma de realización preferida de la características b) del 10 al 16% de los hidrocarburos son hidrocarburos lineales con de 31 a 38 átomos de carbono.

En una forma de realización preferida de la características e) del 0,1 al 3% de los hidrocarburos son hidrocarburos ramificados con de 32 a 39 átomos de carbono.

50 La composición de cera hidrocarbonada contenida en la mezcla de caucho según la invención se caracteriza además preferiblemente por una o varias de las siguientes definiciones:

55 - la relación numérica de los hidrocarburos lineales según la característica a) con respecto a los átomos de carbono lineales según la característica c) asciende a entre 0,5 y 1,5, de manera especialmente preferible entre 0,6 y 1,2; y/o

- la relación numérica de los hidrocarburos ramificados según la característica d) con respecto a los átomos de carbono ramificados según la característica f) asciende a entre 0,5 y 1,5, de manera especialmente preferible entre 0,6 y 1,2; y/o

60 - la relación numérica de los hidrocarburos lineales según la característica a) con respecto a los átomos de carbono lineales según la característica b) asciende a entre 1,5 y 3,5, de manera especialmente preferible entre 1,6 y 3,2; y/o

ES 2 746 152 T3

- la relación numérica de los hidrocarburos lineales según la característica c) con respecto a los átomos de carbono lineales según la característica b) asciende a entre 2,0 y 4,0, de manera especialmente preferible entre 2,2 y 3,2; y/o
- 5 - la relación numérica de los hidrocarburos ramificados según la característica d) con respecto a los átomos de carbono ramificados según la característica e) asciende a entre 2,5 y 6,5, de manera especialmente preferible entre 2,8 y 6,0; y/o
- 10 - la relación numérica de los hidrocarburos ramificados según la característica f) con respecto a los átomos de carbono ramificados según la característica e) asciende a entre 4,0 y 7,0, de manera especialmente preferible entre 4,5 y 6,5; y/o
- la relación numérica de los hidrocarburos lineales según la característica a) con respecto a los átomos de carbono ramificados según la característica d) asciende a entre 3,0 y 6,0, de manera especialmente preferible entre 3,5 y 5,5; y/o
- 15 - la relación numérica de los hidrocarburos lineales según la característica c) con respecto a los átomos de carbono ramificados según la característica f) asciende a entre 3,0 y 6,0, de manera especialmente preferible entre 3,2 y 5,0; y/o
- 20 - la relación numérica de los hidrocarburos lineales según la característica b) con respecto a los átomos de carbono ramificados según la característica e) asciende a entre 6,0 y 12,0, de manera especialmente preferible entre 6,4 y 11,2.
- 25 En las referencias mencionadas a las características a) a f) quiere decirse el respectivo número de átomos de carbono de estos hidrocarburos. "Hidrocarburos lineales según la característica a)" quiere decir, por ejemplo, hidrocarburos lineales con de 20 a 30 átomos de carbono.

30 Además, preferiblemente del 10 al 30%, de manera especialmente preferible del 15 al 25%, de los hidrocarburos de la composición de cera hidrocarbonada son hidrocarburos ramificados.

El dato porcentual es el porcentaje de los hidrocarburos ramificados determinado mediante su número con respecto al número total de átomos de carbono con de 15 a 110 átomos de carbono de la composición B.

35 Con ello se consigue un comportamiento de eflorescencia especialmente bueno en la mezcla de caucho según la invención, lo que se muestra en un aspecto óptico mejorado de la mezcla de caucho tras una duración correspondiente. Al mismo tiempo, la resistencia al ozono se mantiene en un buen nivel.

40 La composición de cera hidrocarbonada contenida en la mezcla de caucho según la invención puede describirse además o alternativamente de la siguiente manera: una composición de cera hidrocarbonada que contiene hidrocarburos lineales y ramificados con una distribución de frecuencias, expresada mediante el número de moléculas de hidrocarburo por número de átomos de carbono (por molécula de hidrocarburo), que presenta al menos dos máximos entre 15 y 110 átomos de carbono y el respectivo máximo representa el mayor número de moléculas de hidrocarburo dentro de un intervalo de +/- 2 átomos de carbono, y:

- 45 - encontrándose al menos un máximo de los átomos de carbono lineales a de 23 a 33 átomos de carbono y al menos un máximo de los átomos de carbono lineales a de 37 a 48 átomos de carbono; y
- 50 - encontrándose al menos un máximo de los átomos de carbono ramificados a de 23 a 33 átomos de carbono y al menos un máximo de los átomos de carbono ramificados a de 37 a 48 átomos de carbono; y
- diferenciándose entre sí el máximo con el mayor número de átomos de carbono en el intervalo entre 23 y 33 átomos de carbono y el máximo con el menor número de átomos de carbono en el intervalo entre 37 y 48 átomos de carbono de los hidrocarburos lineales y de los ramificados en al menos 12 átomos de carbono; y
- 55 - no presentando la distribución de frecuencias ni para hidrocarburos lineales ni para hidrocarburos ramificados un máximo en dicho intervalo de al menos 12 átomos de carbono; y
- 60 - presentando la distribución de frecuencias al menos un mínimo de átomos de carbono tanto lineales como ramificados en cada caso a de 30 a 36 átomos de carbono, representando en cualquier caso el mínimo el menor número de moléculas de hidrocarburo en un intervalo de +/- 2 átomos de carbono.

65 Preferiblemente, la distribución de frecuencias de esta definición adicional o alternativa presenta al menos un máximo de los átomos de carbono lineales a de 23 a 30 átomos de carbono, de manera especialmente preferible de 24 a 29 átomos de carbono.

Preferiblemente, la distribución de frecuencias de esta definición adicional o alternativa presenta además al menos un máximo de los átomos de carbono lineales a de 39 a 48 átomos de carbono, de manera especialmente preferible de 40 a 43 átomos de carbono.

- 5 Preferiblemente, en el marco de la definición adicional o alternativa, el porcentaje de los átomos de carbono ramificados (número con respecto al número total de átomos de carbono) asciende a entre el 15 y el 25%.

10 La composición de cera hidrocarbonada descrita está contenida en cantidades de desde 0,5 hasta 10 phr, preferiblemente de 1 a 5 phr, de manera especialmente preferible de 1 a 3 phr en la mezcla de caucho según la invención.

15 Como ya se ha expuesto anteriormente, la mezcla de caucho según la invención que contiene la composición de cera hidrocarbonada descrita muestra sorprendentemente con respecto al estado de la técnica un comportamiento de eflorescencia mejorado, lo que se muestra en un aspecto óptico mejorado de la mezcla de caucho tras una duración correspondiente. Al mismo tiempo, la resistencia al ozono se mantiene en un buen nivel.

A este respecto, la composición de cera hidrocarbonada sirve como cera de protección frente al ozono.

20 Además es concebible que además de dicha composición de cera hidrocarbonada estén contenidas ceras de protección frente al ozono adicionales conocidas en el estado de la técnica en cantidades de desde 0 hasta 3 phr en la mezcla de caucho.

25 La composición de cera hidrocarbonada contenida según la invención se añadirá a la mezcla de caucho según la invención, preferiblemente en al menos una etapa de mezclado de base, en forma de pastillas de cera o polvo de cera compuesto por la composición de cera hidrocarbonada descrita.

La composición de cera hidrocarbonada contenida puede obtenerse mediante el mezclado selectivo de diferentes componentes de cera hidrocarbonada.

30 Por ejemplo, un primer componente de cera hidrocarbonada que comprende de 15 a 110 átomos de carbono con más del 60% de átomos de carbono lineales con de 20 a 30 átomos de C puede mezclarse en estado fundido con un segundo componente de cera hidrocarbonada que comprende de 15 a 110 átomos de carbono con más del 45%, preferiblemente más del 60% de átomos de carbono lineales con de 39 a 60 átomos de C.

35 A continuación puede tener lugar la solidificación, por ejemplo, mediante enfriamiento por pulverización o formación de pastillas o formación de tabletas.

40 Por lo demás, la mezcla de caucho según la invención puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales. A estos aditivos pertenecen

a) agentes de protección frente al envejecimiento, tales como, por ejemplo, N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-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),

45 b) activadores, tales como, por ejemplo, óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico),

c) resinas, tales como resinas fenólicas y/o resinas alifáticas, en cuyo caso no se trata de resinas plastificantes

50 d) adyuvantes de masticación, tales como, por ejemplo, disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD),

e) plastificantes, tal como se describen más adelante, y

55 f) adyuvantes de procesamiento, tales como, por ejemplo, sales de ácidos grasos, tales como, por ejemplo, jabones de cinc, y ésteres de ácidos grasos y sus derivados.

El porcentaje en cantidad de la cantidad total de aditivos adicionales asciende a de 3 a 150 phr, preferiblemente de 3 a 100 phr y de manera especialmente preferible de 5 a 80 phr.

60 En el porcentaje en cantidad total de los aditivos adicionales se encuentran además de 0,1 a 4 phr, preferiblemente de 0,1 a 3,8 phr, de manera especialmente preferible de 2 a 3,8 phr, de óxido de cinc (ZnO).

65 A este respecto, puede tratarse de todos los tipos de óxido de cinc conocidos por el experto en la técnica, tal como, por ejemplo, granulado o polvo de ZnO. El óxido de cinc usado más comúnmente presenta por regla general una superficie BET de menos de 10 m²/g. Sin embargo, también puede usarse un óxido de cinc con una superficie BET de desde 10 hasta 100 m²/g, tal como, por ejemplo, los denominados "nanoóxidos de cinc".

Es habitual añadir a una mezcla de caucho para la reticulación con azufre con aceleradores de vulcanización óxido de cinc como activador en la mayoría de los casos en combinación con ácidos grasos (por ejemplo, ácido esteárico). El azufre se activa entonces mediante la formación de complejos para la vulcanización.

- 5 En la mezcla de caucho pueden estar presentes además de 0 a 70 phr, preferiblemente de 0,1 a 60 phr, preferiblemente de 3 a 30 phr, de al menos un plastificante, que pertenecen a los aditivos. A los plastificantes usados en el marco de la presente invención pertenecen todos los plastificantes conocidos por el experto en la técnica tales como plastificantes de aceites minerales aromáticos, nafténicos o parafínicos, tales como, por ejemplo, MES (*mild extraction solvate*) o RAE (*residual aromatic extract*) o TDAE (*treated distillate aromatic extract*) y/o
- 10 plastificantes sintéticos y/o ácidos grasos y/o derivados de ácidos grasos y/o resinas plastificantes y/o facticios y/o glicéricos y/o terpenos y/o aceites de biomasa a líquido (BTL) preferiblemente con un contenido en aromáticos policíclicos de menos del 3% en peso según el método IP 346 y/o aceites de caucho a líquido (aceites RTL) y/o
- 15 polímeros líquidos, cuyo peso molecular medio (determinación mediante GPC = cromatografía de permeación en gel, basándose en la norma BS ISO 11344:2004) se encuentra entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de caucho según la invención se utilizan polímeros líquidos adicionales como plastificantes, entonces estos no se incluyen como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica.

El plastificante se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en los plastificantes mencionados anteriormente.

- 20 Los aceites minerales se prefieren especialmente como plastificantes. En el caso de usar aceite mineral este se selecciona preferiblemente del grupo que consiste en DAE (*destillated aromatic extracts*) y/o RAE (*residual aromatic extract*) y/o TDAE (*treated destillated aromatic extracts*) y/o MES (*mild extracted solvents*) y/o aceite nafténico.

- 25 La vulcanización de la mezcla de caucho se realiza preferiblemente en presencia de azufre o donadores de azufre con ayuda de aceleradores de vulcanización, pudiendo actuar algunos aceleradores de la vulcanización al mismo tiempo como donadores de azufre. Por consiguiente, la mezcla de caucho según la invención es preferiblemente una mezcla de caucho reticulable con azufre.

- 30 El azufre o donadores de azufre así como uno o varios aceleradores se añaden en la última etapa de mezclado en dichas cantidades a la mezcla de caucho. A este respecto, el acelerador se selecciona del grupo que consiste en aceleradores de tiazol y/o aceleradores de mercapto y/o aceleradores de sulfenamida y/o aceleradores de tiocarbamato y/o aceleradores de tiuram y/o aceleradores de tiofosfato y/o aceleradores de tiourea y/o aceleradores de xantogenato y/o aceleradores de guanidina.

- 35 Se prefiere el uso de un aceleradores de sulfenamida, que se selecciona del grupo que consiste en N-ciclohexil-2-benzotiazolsulfenamida (CBS) y/o N,N-diciclohexilbenzotiazol-2-sulfenamida (DCBS) y/o benzotiacil-2-sulfenomorfolido (MBS) y/o N-terc-butil-2-benzotiazilsulfenamida (TBBS).

- 40 A este respecto, como sustancia donadora de azufre pueden usarse todas las sustancias donadoras de azufre conocidas por el experto en la técnica. Si la mezcla de caucho contiene una sustancia donadora de azufre, esta se selecciona preferiblemente del grupo que contiene, por ejemplo, disulfuros de tiuram, tales como, por ejemplo, disulfuro de tetrabenciltiuram (TBzTD) y/o disulfuro de tetrametiltiuram (TMTD) y/o disulfuro de tetraetiltiuram (TETD) y/o tetrasulfuros de tiuram, tal como, por ejemplo, tetrasulfuro de dipentametiltiuram (DPTT), y/o ditiiofosfatos, tales
- 45 como, por ejemplo, DipDis (disulfuro de bis-(diisopropil)tiofosforilo) y/o polisulfuro de bis(O,O-2-etilhexil-tiofosforilo) (por ejemplo, Rhenocure SDT 50®, Rheinchemie GmbH) y/o dicloriditiiofosfato de cinc (por ejemplo, Rhenocure ZDT/S®, Rheinchemie GmbH) y/o alquilditiiofosfato de cinc, y/o 1,6-bis(N,N-dibenciltiocarbamoilditio)hexano y/o diarilpolisulfuro y/o dialquilpolisulfuro.

- 50 También pueden utilizarse en la mezcla de caucho sistemas formadores de red adicionales, tal como pueden obtenerse, por ejemplo, con los nombres comerciales Vulkuren®, Duralink® o Perkalink®, o sistemas formadores de red, tal como se describen en el documento WO 2010/049216 A2. Este sistema contiene un agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad mayor de cuatro, y al menos un aceleradores de la vulcanización. El agente de vulcanización, que reticula con una funcionalidad mayor de cuatro, tiene, por ejemplo, la fórmula
- 55 general A):



- 60 en la que G es un grupo hidrocarburo cíclico polivalente y/o un grupo heterohidrocarburo polivalente y/o un grupo siloxano polivalente, que contiene de 1 a 100 átomos; conteniendo cada Y seleccionado independientemente de un grupo activo para el caucho, funcionalidades que contienen azufre; y siendo a, b y c números enteros, para los que es aplicable independientemente: a igual a de 0 a 6; b igual a de 0 a 8; y c igual a de 3 a 5.

- 65 El grupo activo para el caucho se selecciona preferiblemente de un grupo tiosulfonato, un grupo ditiocarbamato, un grupo tiocarbonilo, un grupo mercapto, un grupo hidrocarburo y un grupo tiosulfonato de sodio (grupo sal de color).

Con ello se consiguen propiedades de abrasión y de rasgado muy buenas de la mezcla de caucho según la invención.

5 En el marco de la presente invención, el azufre y los donadores de azufre, incluyendo silanos donadores de azufre tal como TESPT, y aceleradores de la vulcanización tal como se describieron anteriormente y agentes de vulcanización, que reticulan con una funcionalidad mayor de cuatro, como se describen en el documento WO 2010/049216 A2, tal como, por ejemplo, un agente de vulcanización de fórmula A), así como los sistemas mencionados anteriormente Vulkuren®, Duralink® y Perkalink® se agrupan terminológicamente como agentes de vulcanización.

10 La mezcla de caucho según la invención contiene preferiblemente al menos un agente de vulcanización seleccionado del grupo que contiene azufre y/o donadores de azufre y/o aceleradores de la vulcanización y/o agentes de vulcanización, que reticulan con una funcionalidad mayor de cuatro. De este modo pueden producirse a partir de la mezcla de caucho según la invención vulcanizados, en particular para el uso en el neumático de vehículo.

15 Según un perfeccionamiento preferido de la invención están contenidos varios aceleradores en la mezcla de caucho.

20 Se prefiere especialmente el uso de los aceleradores TBBS y/o CBS y/o difenilguanidina (DPG).

Además, en la mezcla de caucho pueden estar presentes retardadores de la vulcanización.

25 Preferiblemente, la mezcla de caucho según la invención contiene azufre elemental en cantidades de desde 0,5 hasta 3 phr, preferiblemente de 1 a 3 phr, de manera especialmente preferible de 1 a 2,7 phr, de manera muy especialmente preferible de 1,3 a 2,4 phr.

Según una forma de realización especialmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene de 2,0 a 2,4 phr de azufre.

30 Una mezcla de caucho de este tipo muestra en particular en la pared lateral de neumáticos de vehículo un comportamiento de eflorescencia especialmente bueno así como propiedades de rasgado y de abrasión comparativamente buenas, en particular tras el envejecimiento.

35 Preferiblemente, la mezcla de caucho según la invención contiene al menos un acelerador de sulfenamida en cantidades de desde 0,1 hasta 4 phr, de manera especialmente preferible de 0,1 a 3 phr, de manera muy especialmente preferible de 0,5 a 3 phr.

40 Según una forma de realización especialmente preferida de la invención, la mezcla de caucho contiene de 0,9 a 1,3 phr de al menos un acelerador de sulfenamida.

Una mezcla de caucho de este tipo muestra en particular en la pared lateral de neumáticos de vehículo un comportamiento de eflorescencia especialmente bueno así como propiedades de rasgado y de abrasión comparativamente buenas, en particular tras el envejecimiento.

45 La producción de la mezcla de caucho según la invención tiene lugar según el procedimiento habitual 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 componentes excepto el sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización). Mediante la adición del sistema de vulcanización en una última etapa de mezclado se genera la mezcla acabada. La mezcla acabada se procesa adicionalmente, por ejemplo, mediante una operación de extrusión y se lleva a la forma correspondiente.

50 Un objetivo adicional de la presente invención consiste en proporcionar un neumático de vehículo, que se caracterice por un aspecto óptico mejorado en cuanto al comportamiento de eflorescencia, no influyéndose negativamente en la resistencia al ozono y la resistencia al envejecimiento así como las demás propiedades de neumático, tales como comportamiento de manipulación y/o frenado en mojado y/o propiedades de rasgado y/o resistencia a la rodadura y/o incluso mejorándose. Este objetivo se alcanza porque el neumático de vehículo contiene en al menos un componente al menos un vulcanizado de al menos una mezcla de caucho tal como se describió anteriormente. A este respecto, son aplicables todas las realizaciones mencionadas anteriormente con respecto a los componentes y sus características.

60 Preferiblemente, en el caso del neumático de vehículo se trata de una rueda neumática de vehículo. Preferiblemente, en el caso del componente se trata de un componente externo, de manera especialmente preferible de al menos una pared lateral y/o al menos un perfil de reborde.

65 De manera muy especialmente preferible se trata de la pared lateral.

ES 2 746 152 T3

La invención se explicará ahora más detalladamente mediante ejemplos comparativos y de realización, que se resumen en la tabla 1.

Las mezclas comparativas están identificadas con V, y la mezcla según la invención con E.

5 En la tabla 2 se enfrentan entre sí las características esenciales de las distribuciones de frecuencias de las composiciones de cera hidrocarbonada utilizadas (ceras de protección frente al ozono). A este respecto, las ceras identificadas con V representan las ceras utilizadas en las mezclas comparativas del estado de la técnica. La composición de cera hidrocarbonada identificada con E está contenida en la mezcla de caucho según la invención E1.

10 La producción de la mezcla tuvo lugar en las condiciones habituales en dos etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas se produjeron probetas de ensayo mediante vulcanización y con estas probetas de ensayo se determinaron las propiedades de material típicas para la industria del caucho. Para las pruebas descritas anteriormente en probetas de ensayo se emplearon los siguientes procedimientos de prueba:

- dureza Shore-A (unidad Shore A, abreviada ShA) a temperatura ambiente (TA) según la norma DIN 53 505
- resiliencia con rebote (abreviada rebote) a temperatura ambiente (TA) según la norma DIN 53 512
- resistencia a la tracción a temperatura ambiente según la norma DIN 53 504
- comportamiento de eflorescencia: los vulcanizados se almacenaron durante 3 meses, protegidos frente a la humedad y la radiación solar, y a continuación se evaluaron visualmente. Clase 1: aspecto óptico satisfactorio, Clase 2: aspecto óptico suficiente, Clase 3: aspecto óptico insuficiente
- resistencia al ozono a temperatura ambiente según las normas DIN 53 509/DIN ISO 1431-1 condiciones similares: concentración de ozono 200 pphm, +/- 30 pphm, temperatura 25°C +/- 3°C, 60% +/- 5% de humedad del aire y una expansión estática de entre el 10 y el 60%, teniendo lugar la evaluación basándose en las normas DIN 53 509/DIN ISO 1431-1, evaluación: positiva (ninguna formación de grietas) o negativa (formación de grietas)

Tabla 1

Componentes	Unidad	V1	V2	E1
Caucho natural TSR	phr	40	40	40
Poliisopreno, sintético	phr	10	10	10
Caucho de butadieno ^{A)}	phr	20	20	20
SBR ^{B)}	phr	30	30	30
Negro de carbón N339	phr	33	33	33
Agente de protección frente al envejecimiento	phr	5	5	5
Otros aditivos ^{F)}	phr	14,5	14,5	14,5
Cera de protección frente al ozono A ^{C)}	phr	2,3	-	-
Cera de protección frente al ozono B ^{D)}	phr	-	-	2,3
Cera de protección frente al ozono C ^{E)}	phr	-	1,5	-
Azufre y acelerador de sulfenamida	phr	3,3	3,3	3,3
Propiedades				
Resistencia a la tracción a TA	MPa	13,1	13,1	12,6
Resiliencia con rebote a TA	%	49	49	49
Dureza Shore a TA	Shore A	51	51	51
Comportamiento de eflorescencia	Clase	2	3	1
Resistencia al ozono		positiva	positiva	positiva

^{A)} Caucho de butadieno, catalizado con Nd, BR cis superior

35 ^{B)} Caucho de estireno-butadieno, polimerizado por disolución, SBR 1500

^{C)} Cera de protección frente al ozono A: cera comparativa VARAZON® 6500, empresa Sasol Wax GmbH, distribución de frecuencias: véase la tabla 2

^{D)} Cera de protección frente al ozono B: distribución de frecuencias según la reivindicación 1: véase la tabla 2

E) Cera de protección frente al ozono C: cera comparativa VARAZON® 6066, empresa Sasol Wax GmbH, distribución de frecuencias: véase la tabla 2

F) Otros aditivos: entre otros óxido de cinc, ácido esteárico, plastificante

5

Tabla 2

Característica	% de hidrocarburos según la reivindicación 1	A [%]	C [%]	B [%]
		V	V	E
a) C ₂₀₋₃₀ (lineal)	del 25 al 40	29,0	41,4	26,4
c) C ₃₉₋₆₀ (lineal)	del 25 al 40	15,2	3,4	35,4
d) C ₂₁₋₃₁ (ramificado)	del 5 al 15	2,2	8,7	7,0
f) C ₄₀₋₆₁ (ramificado)	del 5 al 15	10,1	7,0	10,8
b) C ₃₁₋₃₈ (lineal)	del 5 al 18	35,4	22,2	15,2
e) C ₃₂₋₃₉ (ramificado)	menos del 5	7,3	17,3	2,3

La tabla 2 muestra las frecuencias de los diferentes hidrocarburos de las composiciones de cera hidrocarbonada A, B y C en % según la determinación por medio de GC con el método descrito anteriormente.

10 Además, el 21% de los hidrocarburos de la composición de cera B utilizada en el ejemplo según la invención son hidrocarburos ramificados. El dato porcentual es el porcentaje de los hidrocarburos ramificados determinado mediante su número con respecto al número total de átomos de carbono con de 15 a 110 átomos de carbono de la composición B.

15 La composición de cera puede obtenerse, por ejemplo, mediante el mezclado de los siguientes componentes de cera:

- el 45% en peso de una cera de parafina refinada con un punto de solidificación según la norma ASTM D 938 de desde 52 hasta 54°C, que comprende el 81,3% de hidrocarburos lineales con de 20 a 30 átomos de carbono (Sasolwax 5203); y

- el 45% en peso de una cera de parafina obtenida por medio de Fischer-Tropsch con un punto de solidificación según la norma ASTM D 938 de 83°C, que comprende el 48,5% de hidrocarburos lineales con de 39 a 60 átomos de carbono (Sasolwax C80); y

- el 10% en peso de una cera microcristalina tratada con hidrógeno (en inglés "*hydrotreated*") con un punto de solidificación según la norma ASTM D 938 de 78°C, que comprende el 74,5% de hidrocarburos ramificados (Sasolwax 3279).

30 Como se deduce de la tabla 1, la mezcla de caucho según la invención E1 muestra en comparación con las mezclas comparativas V1 y V2 un mejor comportamiento de eflorescencia, con lo que la mezcla según la invención se encuentra en un nivel satisfactorio. Al mismo tiempo, las demás propiedades, en particular la resistencia al ozono y propiedades tales como la resistencia a la tracción, la dureza y la resiliencia con rebote, no se ven influidas negativamente de manera significativa.

35

REIVINDICACIONES

1.- Mezcla de caucho que contiene al menos los siguientes componentes:

- 5 - al menos un caucho y
- al menos una carga de refuerzo y
- 10 - de 0,5 a 10 phr de al menos una composición de cera hidrocarbonada, presentando los hidrocarburos de la composición de cera de 15 a 110 átomos de carbono y:
- a) siendo del 25 al 40% de los hidrocarburos hidrocarburos lineales con de 20 a 30 átomos de carbono; y
- 15 b) siendo del 5 al 18% de los hidrocarburos hidrocarburos lineales con de 31 a 38 átomos de carbono; y
- c) siendo del 25 al 40% de los hidrocarburos hidrocarburos lineales con de 39 a 60 átomos de carbono; y
- d) siendo del 5 al 15% de los hidrocarburos hidrocarburos ramificados con de 21 a 31 átomos de carbono; y
- 20 e) siendo menos del 5% de los hidrocarburos hidrocarburos ramificados con de 32 a 39 átomos de carbono; y
- f) siendo del 5 al 15% de los hidrocarburos hidrocarburos ramificados con de 40 a 61 átomos de carbono,
- 25 refiriéndose el dato porcentual en cualquier caso al número total de átomos de carbono con de 15 a 110 átomos de carbono.

2.- Mezcla de caucho según la reivindicación 1, caracterizada porque contiene al menos un caucho de dieno seleccionado del grupo que consiste en poliisopreno sintético y poliisopreno natural (NR) y caucho de estireno-butadieno (SBR) y polibutadieno (BR).

30

3.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizada porque contiene como carga de refuerzo al menos un negro de carbón.

35 4.- Mezcla de caucho según la reivindicación 3, caracterizada porque contiene de 25 a 55 phr de al menos un negro de carbón.

5.- Mezcla de caucho según la reivindicación 3, caracterizada porque contiene de 60 a 85 phr de al menos un negro de carbón.

40

6.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizada porque del 26 al 37% de los hidrocarburos son hidrocarburos lineales con de 20 a 30 átomos de carbono.

45 7.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque del 26 al 37% de los hidrocarburos son hidrocarburos lineales con de 39 a 60 átomos de carbono.

8.- Mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque del 10 al 30% de los hidrocarburos de la composición de cera hidrocarbonada son hidrocarburos ramificados.

50 9.- Neumático de vehículo, caracterizado porque presenta al menos un vulcanizado de al menos una mezcla de caucho según una de las reivindicaciones 1 a 8 en al menos un componente externo.

10.- Neumático de vehículo según la reivindicación 9, caracterizado porque es en el caso del componente se trata al menos de una pared lateral y/o un perfil de reborde.

55