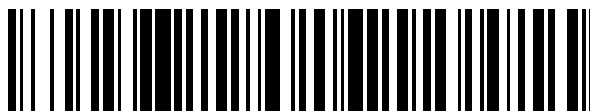


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 796 186**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08L 9/06 (2006.01)
C08L 53/02 (2006.01)
C08K 3/36 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)
C08K 5/548 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **17.06.2016** **PCT/EP2016/063990**

87 Fecha y número de publicación internacional: **22.12.2016** **WO16202970**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.06.2016** **E 16734583 (4)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **29.04.2020** **EP 3310586**

54 Título: **Neumático para vehículos destinados a llevar cargas pesadas**

30 Prioridad:

18.06.2015 FR 1555573

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
26.11.2020

73 Titular/es:

**COMPAGNIE GÉNÉRALE DES
ETABLISSEMENTS MICHELIN (100.0%)
23 place des Carmes-Déchaux
63000 Clermont-Ferrand, FR**

72 Inventor/es:

**ARAUJO DA SILVA, JOSÉ CARLOS y
LEMERLE, FRÉDÉRIC**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 796 186 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

Neumático para vehículos destinados a llevar cargas pesadas

- 5 El campo de la presente invención es el de los neumáticos para los vehículos destinados a llevar cargas pesadas, en particular los autobuses, los camiones, los vehículos agrícolas, los vehículos de ingeniería civil.

10 Estos neumáticos están provistos de bandas de rodamiento que presentan, con respecto a los grosores de las bandas de rodamiento de los neumáticos para vehículos ligeros, en particular para vehículos turismo o camionetas, grandes grosores de material gomoso. Típicamente, la parte que se desgasta de la banda de rodamiento de un vehículo pesado tiene un grosor de al menos 15 mm, la de un vehículo de ingeniería civil de al menos 30 mm, incluso hasta 120 mm.

15 Durante la rodadura, una banda de rodamiento sufre unas sollicitaciones mecánicas y unas agresiones que resultan del contacto directo con el suelo. En el caso de un neumático montado sobre un vehículo que lleva cargas pesadas, las sollicitaciones mecánicas y las agresiones sufridas por el neumático se encuentran amplificadas bajo el efecto del peso llevado por el neumático. Esto tiene por consecuencia que los comienzos de grieta, que se crean en la banda de rodamiento bajo el efecto de estas sollicitaciones y de estas agresiones, tienen tendencia a propagarse más en la superficie o en el interior de la banda de rodamiento. La propagación de las grietas en la banda de rodamiento puede provocar un daño de la banda de rodamiento y, por lo tanto, reducir la duración de vida útil de la banda de rodamiento o del neumático.

20 Un neumático que rueda sobre un suelo pedregoso está muy expuesto a los comienzos de grieta. La propia naturaleza agresiva del suelo pedregoso exagera no sólo este tipo de agresión sobre la banda de rodamiento, sino también sus consecuencias sobre la banda de rodamiento. Esto es particularmente cierto para los neumáticos que equipan los vehículos de ingeniería civil que se mueven generalmente en minas. Esto es también cierto para los neumáticos que están montados sobre los vehículos agrícolas debido al suelo pedregoso de las tierras cultivables. Los neumáticos que equipan vehículos de carga pesada de obras que circulan tanto sobre suelos pedregosos como sobre suelos bituminosos, conocen también estas mismas agresiones. Debido a dos factores agravantes, que son el peso portado por el neumático y la naturaleza agresiva del suelo de rodadura, la resistencia a la propagación de grietas en una banda de rodamiento de un neumático para un vehículo de ingeniería civil, un vehículo agrícola o un vehículo de carga pesada de obra es crucial para minimizar el impacto de las agresiones sufridas por la banda de rodamiento.

25 Por lo tanto, es importante disponer de neumáticos para vehículos que llevan cargas pesadas, cuya banda de rodamiento presenta una resistencia a la propagación de grietas suficientemente fuerte para minimizar el efecto de un comienzo de grietas sobre la duración de vida útil de la banda de rodamiento. Para resolver este problema, los fabricantes de neumáticos utilizan, por ejemplo, caucho natural en las bandas de rodamiento debido a las propiedades de resistencia a la propagación de grietas del caucho natural, como se menciona en "Table 3.7 Comparison of elastomers properties" p. 162-163, Rubber Technology Handbook Hofmann, Hanser publishers (1989).

30 Las sollicitantes han descubierto que la utilización combinada de una cierta cantidad de sílice, de un polibutadieno o de un copolímero de butadieno y de una cierta cantidad de un elastómero termoplástico específico en una banda de rodamiento permite mejorar la resistencia a la propagación de grietas en la banda de rodamiento de un neumático para vehículo destinado a llevar grandes cargas sin deterioro sustancial de los otros comportamientos de la banda de rodamiento, que son el desgaste y la resistencia al rodamiento.

35 Así, un primer objeto de la invención es un neumático para vehículos destinados a llevar cargas pesadas cuya banda de rodamiento comprende una composición a base de al menos una matriz elastomérica que comprende al menos un elastómero termoplástico estirénico que representa del 10 al 45% en masa de la matriz elastomérica, elastómero termoplástico estirénico que comprende al menos un segmento rígido estirénico y al menos un segmento flexible diénico, segmento flexible diénico que comprende al menos un 20% en masa de unidades diénicas conjugadas, pudiendo las unidades diénicas conjugadas ser en todo o en parte hidrogenadas; un elastómero diénico seleccionado del grupo constituido por los polibutadienos, los copolímeros de butadieno y sus mezclas, que representa más del 50% de la diferencia entre la masa de la matriz elastomérica y la masa del elastómero termoplástico estirénico; una carga de refuerzo que comprende sílice entre el 50% y el 99% en masa de la carga de refuerzo, negro de carbono, entre el 1% y el 50%, por ejemplo entre el 2% y el 50%, en masa de la carga de refuerzo, variando la cantidad de carga de refuerzo en un intervalo que va de 20 a 60 pce, por ejemplo entre 25 y 60 pce; un agente de acoplamiento y un sistema de reticulación.

40 Preferentemente, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente, en el que la carga de refuerzo comprende entre el 60% y el 99% de sílice y entre el 1% y el 40% de negro de carbono.

45 Preferentemente también, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente, en el que el primer elastómero diénico representa al menos un 50% en masa de la matriz elastomérica.

50 Preferiblemente, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente en el que la matriz elastomérica consiste en una mezcla del primer elastómero diénico y del elastómero termoplástico estirénico.

Preferiblemente también, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente, en el que el porcentaje de elastómero termoplástico estirénico representa del 20 al 45% en masa, aún más preferiblemente del 25 al 45% en masa de la masa de la matriz elastomérica.

De manera preferida, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente en el que al menos un segmento rígido estirénico presenta una temperatura de transición vítrea superior a 80°C.

De manera también preferida, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente en el que al menos un segmento rígido estirénico es un poliestireno.

Preferentemente, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente en el que las unidades diénicas conjugadas con al menos un segmento flexible diénico son unas unidades 1,3-butadieno o unas unidades isopreno.

También preferentemente, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente, en el que el elastómero termoplástico estirénico es un dibloque que comprende un único segmento rígido estirénico unido a un único segmento flexible diénico. Preferiblemente, el elastómero termoplástico estirénico es un copolímero bloque estireno/butadieno (SB), estireno/isopreno (SI), estireno/butadieno/isopreno (SBI) o la mezcla de estos copolímeros.

Alternativamente, y preferentemente también, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente, en el que el elastómero termoplástico estirénico comprende al menos dos segmentos rígidos estirénicos. Preferiblemente, el elastómero termoplástico estirénico es un tribloque constituido de dos segmentos rígidos estirénicos y de un segmento flexible diénico. Más preferiblemente, el elastómero termoplástico estirénico es un copolímero bloque estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/butadieno/isopreno/estireno (SBIS) o la mezcla de estos copolímeros.

Preferentemente, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente, en el que una fracción de las unidades diénicas conjugadas de al menos un segmento flexible diénico está hidrogenada. Preferiblemente, la totalidad de las unidades diénicas conjugadas de al menos un segmento flexible diénico está hidrogenada. Preferentemente, el elastómero termoplástico estirénico es un copolímero bloque estireno/etileno/butileno (SEB), estireno/etileno/propileno (SEP), estireno/etileno/etileno/propileno (SEEP) o sus mezclas. También preferentemente, el elastómero termoplástico estirénico es un copolímero bloque estireno/etileno/butileno/estireno (SEBS), estireno/etileno/propileno/estireno (SEPS), estireno/etileno/etileno/propileno/estireno (SEEPS), o sus mezclas.

Preferiblemente, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente, en el que el elastómero termoplástico estirénico presenta una temperatura de transición vítrea inferior a -20°C, preferiblemente inferior a -30°C. Preferiblemente, el elastómero termoplástico estirénico presenta una temperatura de transición vítrea inferior a -40°C, preferiblemente inferior a -50°C.

Preferentemente, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente, en el que la carga de refuerzo comprende un negro de carbono que tiene una superficie específica BET preferiblemente de al menos 90 m²/g, más preferiblemente de al menos 100 m²/g. Preferiblemente, el negro de carbono está presente a una cantidad comprendida entre 2 y 30 pce, preferentemente entre 2 y 24 pce.

También preferentemente, la invención se refiere a un neumático tal como se ha definido anteriormente en el que la sílice está presente en una cantidad comprendida entre 10 y 59 pce, preferentemente entre 12 y 59 pce.

Preferiblemente, el neumático tal como se ha definido anteriormente es un neumático todoterreno, preferentemente para vehículo de ingeniería civil.

La invención tiene también por objeto un procedimiento para preparar el neumático conforme a la invención, que comprende las etapas siguientes:

- añadir, durante una primera etapa denominada no productiva al primer elastómero diénico, el elastómero termoplástico estirénico, la carga de refuerzo, el agente de acoplamiento, amasando termomecánicamente hasta alcanzar una temperatura máxima comprendida entre 130 y 200°C,

- enfriar el conjunto a una temperatura inferior a 70°C,

- incorporar después el sistema de reticulación,

- amasar todo hasta una temperatura máxima inferior a 90°C para obtener una mezcla,

- después calandrar o extruir la mezcla obtenida para formar una banda de rodamiento.

I. Mediciones y pruebas utilizadas

Resistencia a la propagación de grietas:

5 La velocidad de agrietamiento se ha medido sobre probetas de composiciones de caucho, con la ayuda de una máquina de fatiga cíclica ("Elastomer Test System"), de tipo 381, de la compañía MTS, como se explicará a continuación.

10 La resistencia al agrietamiento se mide con la ayuda de tracciones repetidas sobre una probeta inicialmente acomodada (después de un primer ciclo de tracción), y después con cortes. La probeta de tracción está constituida por una placa de caucho de forma paralelepípedica, por ejemplo de un grosor comprendido entre 1 y 2 mm, de longitud entre 130 y 170 mm y de anchura entre 10 y 15 mm, estando los dos bordes laterales cada uno recubierto en el sentido de la longitud de un burlete de caucho cilíndrico (diámetro de 5 mm) que permite el anclaje en las mordazas de la máquina de tracción. Las probetas así preparadas se prueban en perfecto estado. La prueba se ha llevado a cabo al
15 aire, a una temperatura de 60°C. Después de la acomodación, se realizan 3 muescas muy finas de longitud comprendida entre 15 y 20 mm con la ayuda de una cuchilla de afeitar, a media altura y alineadas en el sentido de la longitud de la probeta, una a cada extremo y una en el centro de esta última, antes del comienzo de la prueba. En cada ciclo de tracción, el grado de deformación de la probeta se ajusta automáticamente para mantener constante el grado de restitución de energía (cantidad de energía liberada durante la progresión de la grieta), a un valor inferior o
20 igual a aproximadamente 500 J/m². La velocidad de propagación de la grieta se mide en nanómetro por ciclo. La resistencia a la propagación de la grieta se expresará en unidades relativas (u.r.) dividiendo la velocidad de propagación del control por la de la mezcla, midiéndose las velocidades al mismo grado de restitución de energía. Un valor superior a la del control, arbitrariamente fijado a 100, indica un resultado mejorado, es decir una resistencia superior a la propagación de grietas.

25 II – Descripción detallada de la invención

En la presente descripción, salvo que indicación expresa diferente, todos los porcentajes (%) indicados son unos % en masa. La abreviatura "pce" significa partes en peso por cien partes de elastómeros presentes en la matriz elastómero, designando la matriz elastómera la totalidad de los elastómeros presentes en la composición de caucho.

Por otro lado, cualquier intervalo de valores designado por la expresión "entre a y b" representa el campo de valores superior a "a" e inferior a "b" (es decir límites a y b excluidos) mientras que cualquier intervalo de valores designado por la expresión "de a a b" significa el campo de valores que va de "a" hasta "b" (es decir que incluye los límites
35 estrictos a y b).

Mediante la expresión composición "a base de", se debe entender en la presente descripción una composición que comprende la mezcla y/o el producto de reacción *in situ* de los diferentes constituyentes utilizados, siendo algunos de estos constituyentes de base (por ejemplo el elastómero, la carga u otro aditivo clásicamente utilizado en una
40 composición de caucho destinada a la fabricación de neumático) susceptible de, o destinado a reaccionar entre sí, al menos en parte, durante diferentes fases de fabricación de la composición destinada a la fabricación del neumático.

La matriz elastomérica de la composición de caucho tiene como característica esencial comprender un elastómero diénico butadiénico, es decir seleccionado del grupo constituido por los polibutadienos (BR), los copolímeros de butadieno y sus mezclas.

Como polibutadienos convienen especialmente los que tienen un contenido de unidades 1,2 comprendidas entre el 4% y el 80% en masa de la masa del polibutadieno o los que tienen un contenido de enlace 1,4-cis de al menos un
50 90% en masa de la masa del polibutadieno.

Como copolímeros del butadieno convienen especialmente los copolímeros del butadieno y del estireno (SBR). Los copolímeros pueden prepararse en emulsión (ESBR) o en solución (SSBR). Se pueden citar los copolímeros de butadieno-estireno y en particular los que tienen una temperatura de transición vítrea T_g, medida según ASTM D3418, comprendida entre 0°C y -90°C y más particularmente entre -10°C y -80°C, un contenido de estireno comprendida
55 entre el 5% y el 60% en peso y más particularmente entre el 5% y el 40% un contenido (% molar) de enlaces -1,2 de la parte butadiénica comprendida entre el 4% y el 75% de la parte butadiénica, un contenido (% molar) de enlace trans-1,4 comprendido entre el 10% y el 80% de la parte butadiénica.

Dicho elastómero diénico butadiénico, ya sea un polibutadieno o un copolímero del butadieno, puede modificarse por un agente de modificación como, por ejemplo, un agente de acoplamiento, de ramificación en estrella o de funcionalización. Se puede citar como agente de modificación los compuestos que comprenden un enlace C-Sn, o los que comprenden una función amina, silanol o alcoxisilano. Tales elastómeros se describen, por ejemplo, en las patentes EP 0 778 311 B1, EP 0 890 607 B1 y EP 0 692 492 B1, EP 1 000 970 B1, EP 1457 501 B1 o las solicitudes de patente WO 2009/000750, WO 2009/133068.

65

Según un modo de realización preferido de la invención, el elastómero diénico butadiénico es un polibutadieno, preferentemente que presenta un porcentaje de enlace 1,4-cis superior o igual al 90% en masa de la masa de polibutadieno. Este modo de realización preferido de la invención puede combinarse con uno cualquiera de los modos de realización de la invención.

5 Según un modo de realización más preferido de la invención, el elastómero diénico butadiénico es un copolímero del butadieno y del estireno (SBR). Este modo de realización preferido de la invención puede combinarse con uno cualquiera de los modos de realización de la invención.

10 Dicho elastómero diénico butadiénico representa al menos un 50% de la diferencia entre la masa de la matriz elastomérica y la masa del elastómero termoplástico estirénico, o, lo que es lo mismo, que el elastómero diénico butadiénico presenta una fracción ponderal superior o igual al 50% con respecto a la masa total de los elastómeros no termoplásticos de la matriz elastomérica. Según este modo de realización, conviene por ejemplo como matriz elastomérica una mezcla constituida del 40% en masa del elastómero termoplástico estirénico, del 45% en masa de
15 elastómero diénico butadiénico y del 15% en masa de un segundo elastómero diénico, calculándose los porcentajes en base a la masa total de la matriz elastomérica.

Según un modo de realización de la invención, el elastómero diénico butadiénico representa al menos un 50% en masa de la matriz elastomérica. Según este modo de realización, conviene por ejemplo como matriz elastomérica una
20 mezcla constituida del 40% en masa del elastómero termoplástico estirénico, del 55% en masa del elastómero diénico butadiénico y del 5% en masa de un segundo elastómero diénico, calculándose los porcentajes en base a la masa total de la matriz elastomérica.

Por segundo elastómero (o indistintamente caucho) diénico, se debe comprender de maneja conocida uno (o varios) elastómeros constituido al menos en parte (por ejemplo un homopolímero o un copolímero) de unidades monómeros dieno (monómeros portadores de dos dobles enlaces carbono-carbono, conjugados o no), siendo el segundo elastómero diénico diferente del primer elastómero diénico y no siendo un elastómero termoplástico estirénico.
25

Según un modo de realización preferido de la invención, sólo el elastómero diénico butadiénico y el elastómero termoplástico estirénico constituyen la matriz elastomérica, lo que significa que la matriz elastomérica no contiene otros elastómeros.
30

El elastómero termoplástico estirénico comprende al menos un segmento rígido estirénico y al menos un segmento flexible diénico que comprende al menos el 20% en masa de unidades diénicas conjugadas, pudiendo las unidades diénicas conjugadas estar en su totalidad o en parte hidrogenadas. Los segmentos rígidos y flexibles pueden estar dispuestos linealmente, en estrella o ramificados.
35

Un segmento flexible se refiere a un bloque polímero de tipo elastómero, un segmento rígido se refiere a un bloque polímero de tipo termoplástico.
40

Según un modo de realización de la invención, el elastómero termoplástico estirénico es un dibloque. El dibloque comprende un solo segmento rígido estirénico unido a un solo segmento flexible diénico.

Según un modo de realización preferido de la invención, el elastómero termoplástico estirénico comprende al menos dos segmentos rígidos estirénicos. Según este modo de realización preferido de la invención, generalmente, al menos dos extremos de cadenas del elastómero termoplástico estirénico están provistos cada uno de un segmento rígido estirénico, y los segmentos rígidos estirénicos están unidos por el o los segmentos flexibles diénicos. Según este modo de realización preferido de la invención, el elastómero termoplástico estirénico es preferentemente un tribloque. El tribloque está entonces constituido de dos segmentos rígidos estirénicos y de un segmento flexible diénico.
45
50

En el caso en el que el elastómero termoplástico estirénico es un dibloque, la denominación de "al menos un segmento rígido" designa el segmento rígido presente en el elastómero termoplástico estirénico. En los casos diferentes de un dibloque, por ejemplo en el caso de un tribloque, la denominación de "al menos un segmento rígido" designa los segmentos rígidos presentes en el elastómero termoplástico estirénico.
55

En el caso en el que el elastómero termoplástico estirénico es un dibloque o un tribloque, la denominación de "al menos un segmento flexible" designa el segmento flexible presente en el elastómero termoplástico estirénico. En los casos en los que el elastómero termoplástico estirénico no es ni un dibloque ni un tribloque, la denominación de "al menos un segmento flexible" designa los segmentos flexibles presentes en el elastómero termoplástico estirénico.
60

Un segmento rígido estirénico es al menos el homopolímero de un monómero estirénico o el copolímero bloque o estadístico de varios monómeros estirénicos o también el copolímero de uno o varios monómeros estirénicos y de otro monómero no estirénico tal como un 1,3-dieno.

65 Por monómero estirénico se debe entender en la presente descripción el estireno o un estireno sustituido. Entre los estirenos sustituidos se pueden citar, por ejemplo, los metilestirenos (por ejemplo el o-metilestireno, el m-metilestireno

o el p-metilestireno, el alfa-metilestireno, el alfa-2-dimetilestireno, el alfa-4-dimetilestireno o el difeniletileno, el para-tertio-butilestireno, los cloroestirenos (por ejemplo el o-cloroestireno, el m-cloroestireno, el p-cloroestireno, el 2,4-dicloroestireno, el 2,6-dicloroestireno o el 2,4,6-tricloroestireno), los bromoestirenos (por ejemplo el o-bromoestireno, el m-bromoestireno, el p-bromoestireno, el 2,4-dibromoestireno, el 2,6-dibromoestireno o el 2,4,6-tribromoestirenos), los fluoroestirenos (por ejemplo el o-fluoroestireno, el m-fluoroestireno, el p-fluoroestireno, el 2,4-difluoroestireno, el 2,6-difluoroestireno o el 2,4,6-trifluoroestireno) o también el para-hidroxi-estireno.

Según un modo de realización preferido de la invención, al menos un segmento rígido estirénico presenta una temperatura de transición vítrea superior a 80°C. Preferentemente, al menos un segmento rígido estirénico es un poliestireno.

Al menos un segmento flexible diénico comprende al menos un 20% en masa de unidades monoméricas de dieno conjugadas (también denominadas unidades diénicas conjugadas). Al menos un segmento flexible diénico puede ser el homopolímero de un dieno conjugado o el copolímero estadístico o bloque de varios dienos conjugados o también el copolímero de uno o varios dienos conjugados y de al menos otro monómero no diénico tal como un monómero estirénico.

El porcentaje de unidades diénicas conjugadas que forman el segmento flexible diénico es preferiblemente de al menos un 50%, más preferiblemente de al menos un 60%, aún más preferiblemente de al menos un 70% en masa de la masa del segmento flexible diénico. Ventajosamente, es de al menos un 80% en masa de la masa del segmento flexible diénico. Estos porcentajes, ya sean preferidos o no, se aplican a uno cualquiera de los modos de realización de la invención.

A título de unidades diénicas conjugadas, convienen particularmente las unidades 1,3-butadieno y las unidades isopreno. Al menos un segmento flexible diénico puede ser un polibutadieno, un poliisopreno o un copolímero de 1,3-butadieno y de isopreno. El copolímero de 1,3-butadieno y de isopreno puede ser de naturaleza bloque o estadística.

Como elastómero termoplástico estirénico, convienen los copolímeros dibloques tales como los copolímeros bloque estireno/butadieno (SB), estireno/isopreno (SI), estireno/butadieno/isopreno (SBI) o la mezcla de estos copolímeros. En esta designación, el bloque flexible diénico es un copolímero estadístico o bloque.

Como elastómero termoplástico estirénico, convienen particularmente los copolímeros tales como los copolímeros bloque estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/butadieno/isopreno/estireno (SBIS) o la mezcla de estos copolímeros. En esta designación, el bloque flexible diénico es un copolímero estadístico o bloque. Conviene muy particularmente un copolímero bloque estireno/butadieno/isopreno/estireno (SBIS).

Según una primera variante de la invención, una fracción de las unidades diénicas de al menos un segmento flexible diénico está hidrogenada. El experto en la materia comprenderá que puede utilizar, de manera equivalente, un elastómero termoplástico estirénico cuyos dobles enlaces de una fracción de las unidades diénicas del segmento flexible diénico se habrán reducido en enlace simple por un procedimiento diferente de una hidrogenación. Entre los procedimientos que permiten reducir los enlaces dobles de las unidades diénicas en enlace simple, se pueden citar las reducciones con un hidruro de aluminio o con la diimina por ejemplo.

Según una segunda variante de la invención, la totalidad de las unidades diénicas, de al menos un segmento flexible diénico está hidrogenada. El experto en la materia comprenderá que puede utilizar, de manera equivalente, un elastómero termoplástico estirénico cuyos dobles enlaces de la totalidad de las unidades diénicas del segmento flexible diénico se habrán reducido en enlaces simples por un procedimiento diferente de la hidrogenación.

Según esta segunda variante de la invención, convienen como elastómero termoplástico los copolímeros bloque estireno/etileno/butileno (SEB), estireno/etileno/propileno (SEP), estireno/etileno/etileno/propileno (SEEP) o las mezclas de estos copolímeros. En esta designación, el bloque flexible diénico hidrogenado es un copolímero estadístico o bloque.

Según esta segunda variante de la invención, convienen también como elastómero termoplástico los copolímeros bloque estireno/etileno/butileno/estireno (SEBS), estireno/etileno/propileno/estireno (SEPS), estireno/etileno/etileno/propileno/estireno (SEEPS) o las mezclas de estos copolímeros. En esta designación, el bloque flexible diénico hidrogenado es un copolímero estadístico o bloque.

Uno cualquiera de los modos de realización de la invención se aplica a la primera variante de la invención o a la segunda variante de la invención.

Como elastómero termoplástico estirénico, convienen también las mezclas de un copolímero tribloque anteriormente citado y de un copolímero dibloque anteriormente citado. En efecto, el copolímero tribloque puede contener una fracción minoritaria ponderal de copolímero dibloque constituido de un segmento rígido estirénico y de un segmento flexible diénico, siendo el bloque rígido y el bloque flexible respectivamente de la misma naturaleza química, en particular de la misma microestructura, que los bloques rígidos y flexibles del tribloque. La presencia de copolímero

dibloque en el copolímero tribloque resulta generalmente del procedimiento de síntesis del copolímero tribloque que puede conducir a la formación del producto secundario como el copolímero dibloque. Lo más frecuentemente, el porcentaje de copolímero dibloque en el copolímero tribloque no excede del 40% en masa de copolímero tribloque.

Según un modo de realización preferido de la invención, el porcentaje másico de al menos un segmento rígido estirénico está comprendido entre el 5 y el 40% de la masa del elastómero termoplástico estirénico. Por debajo del mínimo indicado, el carácter termoplástico del elastómero termoplástico estirénico corre el riesgo de disminuir de manera sensible mientras que por encima del máximo recomendado, la elasticidad de la composición puede verse afectada. Por estas razones, el porcentaje másico de al menos un segmento rígido estirénico en el elastómero termoplástico estirénico está preferiblemente comprendido en un intervalo que va del 10 al 35%, más preferiblemente del 10 al 20% de la masa del elastómero termoplástico estirénico. Estos porcentajes, ya sean preferidos o no, se aplican a uno cualquiera de los modos de realización de la invención, muy particularmente cuando el poliestireno forma al menos un segmento rígido estirénico del elastómero termoplástico estirénico.

La masa molar media en número (anotada M_n) del elastómero termoplástico estirénico está preferiblemente comprendida entre 50 000 y 500 000 g/mol, más preferiblemente comprendida entre 60 000 y 450 000 g/mol, aún más preferiblemente comprendida entre 80 000 y 300 000 g/mol. Ventajosamente, está comprendida entre 100 000 y 200 000 g/mol. Estos intervalos preferidos de valores de masa molar media en número se aplican sea cual sea el modo de realización de la invención.

La masa molar se determina de manera conocida, por cromatografía de exclusión estérica (SEC). La muestra se solubiliza previamente en tetrahidrofurano a una concentración de aproximadamente 1 g/l; y después, la solución se filtra sobre un filtro de 0,45 μm de porosidad antes de la inyección. El equipamiento utilizado es una cadena cromatográfica "WATERS alliance". El disolvente de elución es el tetrahidrofurano, el caudal de 0,7 ml/min, la temperatura del sistema de 35°C y la duración de análisis de 90 minutos. Se utiliza un juego de cuatro columnas WATERS en serie, de denominaciones comerciales "STYRAGEL" ("HMW7", "HMW6E" y dos "HT6E"). El volumen inyectado de la solución de la muestra de polímero es de 100 μl . El detector es un refractómetro diferencial "WATERS 2410" y su programa asociado de explotación de los datos cromatográficos es el sistema "WATERS MILLENIUM". Las masas molares medias en número calculadas son relativas a una curva de calibración realizada con patrones de poliestireno.

El elastómero termoplástico estirénico está presente en una proporción másica de como máximo un 50% de la masa de la matriz elastomérica de la composición de caucho de la banda de rodamiento. Por encima del valor máximo indicado, no hay ya beneficio sobre la resistencia a la propagación de grieta de la composición de caucho que forma la banda de rodamiento de un neumático destinado a llevar cargas pesadas. El porcentaje del elastómero termoplástico estirénico varía en un intervalo que va del 10 al 45%, preferiblemente del 20 al 45% en masa de la masa de la matriz de elastómero. Ventajosamente, varía del 25 al 45% en masa de la masa de la matriz elastomérica. Cuando el elastómero termoplástico estirénico es una mezcla de elastómeros termoplásticos estirénicos insaturados conformes a la invención, los porcentajes indicados se aplican a la mezcla y no a cada uno de los elastómeros termoplásticos estirénicos. Estos porcentajes, ya sean preferidos o no, se aplican a uno cualquiera de los modos de realización de la invención.

Según un modo de realización particular de la invención, el elastómero termoplástico estirénico presenta una temperatura de transición vítrea inferior a -20°C. Esta temperatura de transición vítrea se atribuye generalmente a la temperatura vítrea de un segmento flexible diénico del elastómero termoplástico estirénico. La temperatura de transición vítrea se mide mediante un calorímetro diferencial ("Differential Scanning Calorimeter") según la norma ASTM D3418 (1999). Según este modo de realización particular de la invención, el elastómero termoplástico estirénico presenta una T_g preferiblemente inferior a -30°C, más preferiblemente inferior a -40°C, aún más preferiblemente inferior a -50°C.

De manera conocida, una carga de refuerzo consiste típicamente en nanopartículas cuyo tamaño medio (en masa) es inferior al micrómetro, generalmente inferior a 500 nm, lo más frecuentemente comprendido entre 20 y 200 nm, en particular y más preferiblemente comprendido entre 20 y 150 nm. Tal carga de refuerzo puede ser cualquier tipo de carga denominada de refuerzo, conocida por sus capacidades para reforzar una composición de caucho utilizable para la fabricación de neumáticos, por ejemplo una carga orgánica tal como negro de carbono, una carga inorgánica de refuerzo tal como sílice a la que se asocia de manera conocida un agente de acoplamiento, o también una mezcla de estos dos tipos de cargas.

Según la presente invención, la carga de refuerzo está presente según una cantidad que varía de 20 a 60 pce. La carga de refuerzo comprende sílice entre el 50% y el 99% en masa de la carga de refuerzo y negro de carbono, entre el 1% y el 50% en masa de la carga de refuerzo. Por "sílice" se entiende una o varias sílices, igualmente para el negro de carbono.

Preferentemente, la carga de refuerzo comprende entre el 60% y el 99% de sílice y entre el 1% y el 40% de negro de carbono.

Preferiblemente, el negro de carbono está presente a una cantidad comprendida entre 2 y 30 pce, preferentemente entre 2 y 24 pce.

Preferiblemente, la sílice está presente a una cantidad comprendida entre 10 y 59 pce, preferentemente entre 12 y 59 pce.

Por sílice, se debe de entender aquí cualquier sílice capaz de reforzar ella sola, sin más medio que un agente de acoplamiento intermedio, una composición de caucho destinada a la fabricación de gomas neumáticas, en otras palabras, apta para sustituir, en su función de refuerzo, un negro de carbono convencional de grado neumático. Como sílice de refuerzo conviene cualquier sílice de refuerzo conocida por el experto en la materia, especialmente cualquier sílice precipitada o pirogenada que presenta una superficie BET, así como una superficie específica CTAB, ambas inferiores a 450 m²/g, preferentemente de 30 a 400 m²/g, especialmente entre 60 y 300 m²/g. Se puede citar como ejemplo de sílice útil para las necesidades de la invención, la sílice "Ultrasil VN3" comercializadas por la compañía Evonik. A título de sílices precipitadas altamente dispersables (denominadas "HDS"), se citarán por ejemplo las sílices "Ultrasil" 7000 y "Ultrasil" 7005 de la compañía Degussa, las sílices "Zeosil" 1165MP, 1135MP y 1115MP de la compañía Rhodia, la sílice "Hi-Sil" EZ150G de la compañía PPG, las sílices "Zeopol" 8715, 8745 y 8755 de la compañía Huber, las sílices de alta superficie específica tales como se describen en la solicitud WO 03/016387. En el presente documento, en lo que se refiere a la sílice, la superficie específica BET se determina de manera conocida por adsorción de gas con la ayuda del método de Brunauer-Emmett-Teller descrito en "The Journal of the American Chemical Society" Vol. 60, página 309, febrero de 1938, más precisamente, según la norma francesa NF ISO 9277 de diciembre de 1996 (método volumétrico multipuntos (5 puntos) – gas: nitrógeno – desgasificación: 1 hora a 160°C – intervalo de presión relativa p/p_0 : 0,05 a 0,17). La superficie específica CTAB es la superficie externa determinada según la norma francesa NF T 45-007 de noviembre de 1987 (método B).

El estado físico bajo el cual se presenta la sílice es indiferente, ya sea en forma de polvo, de microperlas, de granulados o también de bolas.

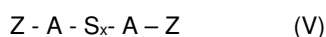
El experto en la materia comprenderá que, a título de carga equivalente de la sílice de refuerzo descrita en el presente párrafo, se podrá utilizar una carga de refuerzo de otra naturaleza, especialmente orgánica tal como negro de carbono, habida cuenta de que esta carga de refuerzo estaría recubierta de una capa de sílice que necesita la utilización de un agente de acoplamiento para establecer la unión entre la carga y el elastómero. A título de ejemplo, se pueden citar, por ejemplo, unos negros de carbono para neumáticos tales como se describen, por ejemplo, en los documentos de patente WO 96/37547, WO 99/28380.

El negro de carbono presenta preferentemente una superficie específica BET de al menos 90 m²/g. A este título, convienen los negros convencionalmente utilizados en los neumáticos o sus bandas de rodamiento (negros denominados de grado neumático). Entre estos últimos, se citarán más particularmente los negros de carbono de refuerzo de las series 100, 200, 300 (grado ASTM), como por ejemplo los negros N115, N134, N234, N375. De manera preferida, el negro de carbono presenta una BET de al menos 100 m²/g. Los negros de carbono pueden utilizarse en estado aislado, tales como los disponibles comercialmente, o en cualquier otra forma, por ejemplo como soporte de algunos de los aditivos de fabricación de caucho utilizados. Los negros de carbono podrían incorporarse por ejemplo ya a un elastómero isoprénico en forma de un "masterbatch" (véanse por ejemplo las solicitudes WO 97/36724 o WO 99/16600). La superficie específica BET de los negros de carbono se mide según la norma D6556-10 [método multipuntos (como mínimo 5 puntos) – gas: nitrógeno – intervalo de presión relativa P/P_0 : 0,1 a 0,3].

Para acoplar la sílice con el elastómero diénico, se utiliza de manera bien conocida un agente de acoplamiento, especialmente un silano (o agente de enlace) al menos bifuncional destinado a asegurar una conexión suficiente, de naturaleza química y/o física, entre la carga inorgánica (superficie de sus partículas) y el elastómero diénico. Se utilizan en particular unos organosilanos o unos poliorganosiloxanos al menos bifuncionales.

Se utilizan especialmente unos silanos polisulfurados, denominados "simétricos" o "asimétricos" según su estructura particular, tales como se describen, por ejemplo, en las solicitudes WO03/002648 (o US 2005/016651) y WO03/002649 (o US 2005/016650).

Convienen en particular, sin que la definición siguiente sea limitativa, unos silanos polisulfurados que responden a la fórmula general (V)

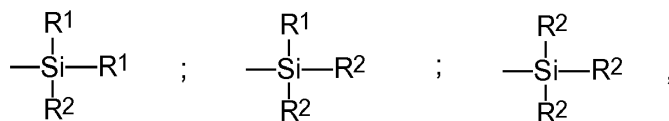


en la que:

- x es un número entero de 2 a 8 (preferentemente de 2 a 5);

- los símbolos A, idénticos o diferentes, representan un radical hidrocarbonado divalente (preferentemente un grupo alqueno de C₁-C₁₈ o un grupo arileno de C₆-C₁₂, más particularmente un alqueno de C₁-C₁₀, especialmente de C₁-C₄, en particular el propileno);

- los símbolos Z, idénticos o diferentes, responden a una de las tres fórmulas siguientes:



en las que:

- los radicales R¹, sustituidos o no sustituidos, idénticos o diferentes entre sí, representan un grupo alquilo de C₁-C₁₈, cicloalquilo de C₅-C₁₈ o arilo de C₆-C₁₈ (preferentemente unos grupos alquilo de C₁-C₆, ciclohexilo o fenilo, especialmente unos grupos alquilo de C₁-C₄, más particularmente el metilo y/o el etilo).

- los radicales R², sustituidos o no sustituidos, idénticos o diferentes entre sí, representan un grupo alcoxilo de C₁-C₁₈ o cicloalcoxilo de C₅-C₁₈ (preferentemente un grupo seleccionado entre alcóxidos de C₁-C₈ y cicloalcóxidos de C₅-C₈, más preferiblemente aún un grupo seleccionado entre los alcóxidos de C₁-C₄, en particular metoxilo y etoxilo).

En el caso de una mezcla de alcoxisilanos polisulfurados que responde a la fórmula (I) anterior, especialmente mezclas usuales disponibles comercialmente, el valor medio de las "x" es un número fraccionario comprendido preferentemente entre 2 y 5, más preferiblemente próximo de 4. Pero, la invención puede también ventajosamente realizarse, por ejemplo, con unos alcoxisilanos disulfurados (x = 2).

A título de ejemplos de silanos polisulfurados, se citarán más particularmente los polisulfuros (en particular disulfuros, trisulfuros o tetrasulfuros) de bis-(alcoxil(C₁-C₄)-alquil(C₁-C₄)-silil-alquil(C₁-C₄)), como por ejemplo los polisulfuros de bis(3-trimetiletoxisililpropilo) o de bis(3-trietoxisililpropilo). Entre estos compuestos, se utiliza en particular el tetrasulfuro de bis(3-trietoxisililpropilo), en abreviatura TESPT, de fórmula [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S₂]₂ o el disulfuro de bis-(trietoxisililpropilo), en abreviatura TESP, de fórmula [(C₂H₅O)₃Si(CH₂)₃S]₂.

A título de agente de acoplamiento diferente de alcoxisilano polisulfurado, se citarán en particular unos POSS (poliorganosiloxanos) bifuncionales o también unos polisulfuros de hidroxisilano tales como se describen en las solicitudes de patentes WO 02/30939 (o US 6,774,255), WO 02/31041 (o US 2004/051210) o también unos silanos o POSS portadores de grupos funcionales azo-dicarbonilo, tales como se describen, por ejemplo, en las solicitudes de patentes WO 2006/125532, WO 2006/125533, WO 2006/125534.

El contenido de agente de acoplamiento es ventajosamente inferior a 10 pce, entendiéndose que es generalmente deseable utilizarlo lo menos posible. Típicamente, el porcentaje de agente de acoplamiento representa del 0,5% al 15% en peso con respecto a la cantidad de carga inorgánica. Su cantidad está preferiblemente comprendida entre 0 y 8 pce, más preferiblemente comprendida en un intervalo que va de 0,5 a 7,5 pce. Esta cantidad se ajusta fácilmente por el experto en la materia según la cantidad de carga inorgánica utilizada en la composición.

La composición de caucho conforme a la invención puede también contener, en complemento de los agentes de acoplamiento, unos activadores de acoplamiento, unos agentes de recubrimiento de las cargas inorgánicas o más generalmente unos agentes de ayuda a la realización susceptibles, de manera conocida, gracias a una mejora de la dispersión de la carga en la matriz de caucho y a una disminución de la viscosidad de las composiciones, de mejorar su facultad de utilización en estado crudo, siendo estos agentes, por ejemplo, unos silanos hidrolizables tales como unos alquilalcoxisilanos (especialmente unos alquiltrietoxisilanos), unos polioles, unos poliéteres (por ejemplo unos polietilenglicoles), unas aminas primarias, secundarias o terciarias (por ejemplo unas trialcanolaminas), unos POS hidroxilados o hidrolizables, por ejemplo unos α,ω-dihidroxi-poliorganosiloxanos (especialmente unos α,ω-dihidroxi-polidimetilsiloxanos), unos ácidos grasos como, por ejemplo, el ácido esteárico.

La composición de caucho puede comprender también la totalidad o parte de los aditivos usuales habitualmente utilizados en las composiciones de elastómeros como, por ejemplo, unos plastificantes, unos pigmentos, unos agentes de protección tales como ceras anti-ozono, anti-ozonantes químicos, anti-oxidantes, unos agentes anti-fatiga, un sistema de reticulación, unos aceleradores o retardadores de vulcanización, unos activadores de vulcanización. Según uno cualquiera de los modos de realización de la invención, el sistema de reticulación es preferentemente a base de azufre, pero puede ser también a base de donadores de azufre, de peróxido, de bismaleimidas o de sus mezclas.

La composición de caucho puede fabricarse en unos mezcladores apropiados, utilizando dos fases de preparación sucesivas bien conocidas por el experto en la materia: una primera fase de trabajo o amasado termomecánico (fase denominada "no productiva") a alta temperatura, hasta una temperatura máxima comprendida entre 130°C y 200°C, seguida de una segunda fase de trabajo mecánico (fase denominada "productiva") hasta una temperatura más baja, típicamente inferior a 110°C, por ejemplo entre 40°C y 100°C, fase de acabado durante la cual se incorpora el sistema de reticulación.

El procedimiento para fabricar el neumático conforme a la invención comprende, por ejemplo, las etapas siguientes:

- añadir, durante una primera etapa denominada no productiva al primer elastómero diénico, el elastómero termoplástico estirénico, la carga de refuerzo, el agente de acoplamiento, amasando termomecánicamente hasta

- enfriar el conjunto a una temperatura inferior a 70°C,

- incorporar después el sistema de reticulación,

- amasar todo hasta una temperatura máxima inferior a 90°C, para obtener una mezcla,

- después calandrar o extruir la mezcla obtenida para formar una banda de rodamiento.

Sea cual sea el modo de realización de la invención, el neumático conforme a la invención es preferentemente un neumático para los vehículos todoterreno, es decir que ruedan sobre un suelo pedregoso, como por ejemplo los vehículos de ingeniería civil, los vehículos de carga pesada de obra, o los vehículos agrícolas. El neumático es en particular un neumático para vehículo de ingeniería civil, sea cual sea el modo de realización de la invención.

La invención se refiere a los neumáticos anteriormente descritos, tanto en estado crudo (es decir antes de la cocción) como en estado cocido (es decir, después de la reticulación o vulcanización).

III. Ejemplos de realización de la invención

Las composiciones control T1 a T5, no conformes a la invención, y las composiciones A a E, conformes a la invención, se han preparado según el procedimiento descrito anteriormente. Las formulaciones de estas composiciones se describen en la tabla I.

Las composiciones así obtenidas se calandran después, o en forma de placas (de un grosor que va de 2 a 3 mm) o de finas hojas de caucho, para la medición de sus propiedades físicas o mecánicas, o en forma de perfiles directamente utilizables, después del cortado y/o ensamblado en las dimensiones deseadas, como banda de rodamiento de neumático.

Los resultados se consignan en la tabla II.

Tabla I

	T1	T2	T3	A	T4	B	T5	C	D	E	F
SBR (1)	100	60	100	60	100	60	100	60	60	60	60
SBS (2)	0	40	0	40	0	40	0	40	40	40	40
Negro de carbono (3)	0	0	8	8	7	7	2	2	3	13	21
Sílice 1 (4)	10	10	7,5	7,5	11	11	11	11	11	11	11
Sílice 2 (5)	31	31	24	24	21	21	26	26	26	14	23
Silano (6)	2,5	2,5	1,9	1,9	1,7	1,7	2,1	2,1	2,1	1,1	1,8
DPG (7)	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
Antioxidante (8)	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5	2,5
PEG (9)	1,6	1,6	1,3	1,3	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8	1,8
Parafina	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
Ácido esteárico	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
ZnO	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7	2,7
CBS (10)	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1	1,1
Azufre	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7	1,7

(1) SBR acoplado Sn con el 15,5% de estireno (% en masa relativa a la masa de SBR) y el 24% de unidades butadieno 1,2 (% en masa de la parte butadiénica) de Tg -65°C

(2) SBS "D1153" comercializado por Kraton

(3) Negro de carbono N115

(4) Sílice "Ultrasil VN3" comercializada por Evonik

(5) Sílice "Zeosil 160MP" comercializada por Rhodia

(6) Bis(3-trietoxisililpropil)tetrasulfano de tipo Si69, comercializado por Degussa

(7) Difetilguanidina "Perkacit DPG" de la compañía Flexsys

(8) N-(1,3-dimetilbutil)-N'-fenil-p-fenilendiamina, de la compañía Flexsys

(9) Polietilenglicol de Mn 6000-20000 g/mol de Sasol Marl

(10) N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida, "Santocure CBS", comercializado por Flexsys

Tabla II

	T1	T2	T3	A	T4	B	T5	C	D	E	F
Resistencia a la propagación de grieta a 60°C	100	69	48	107	529	1941	370	9983	6353	1075	23294

- 5 Los resultados muestran una mejora muy alta de la resistencia a la propagación de la grieta para A, B, C, D, E y F, en comparación con su control respectivo.

- 10 La invención permite mejorar significativamente el tiempo de vida útil de los neumáticos que llevan cargas pesadas, especialmente que circulan fuera de la carretera, tales como unos neumáticos que equipan vehículos de carga pesada, en particular unos vehículos agrícolas, unos vehículos de ingeniería civil y unos vehículos de carga pesada de obra, ya que estos neumáticos se vuelven mucho menos sensibles a la propagación de grieta a nivel de su banda de rodamiento.

REIVINDICACIONES

1. Neumático para vehículos destinados a llevar cargas pesadas, cuya banda de rodamiento comprende una composición a base de al menos:

- una matriz elastomérica que comprende:

* un elastómero termoplástico estirénico que representa del 10 al 45% en masa de la matriz elastomérica, elastómero termoplástico estirénico que comprende al menos un segmento rígido estirénico y al menos un segmento flexible diénico, segmento flexible diénico que comprende al menos un 20% en masa de unidades diénicas conjugadas, pudiendo estar las unidades diénicas conjugadas en su totalidad o en parte hidrogenadas,

* un elastómero diénico seleccionado del grupo constituido por los polibutadienos, los copolímeros de butadieno y sus mezclas, que representa más del 50% de la diferencia entre la masa de la matriz elastomérica y la masa del elastómero termoplástico estirénico,

- una carga de refuerzo que comprende

* sílice, entre el 50% y el 99% en masa de la carga de refuerzo,

* negro de carbono, entre el 1% y el 50% en masa de la carga de refuerzo,

* variando la cantidad de carga de refuerzo en un intervalo que va de 20 a 60 pce,

- un agente de acoplamiento,

- un sistema de reticulación.

2. Neumático según la reivindicación 1, en el que el primer elastómero diénico representa al menos el 50% en masa de la matriz elastomérica.

3. Neumático según la reivindicación 1 o 2, en el que la matriz elastomérica consiste en una mezcla del primer elastómero diénico y del elastómero termoplástico estirénico.

4. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en el que el porcentaje de elastómero termoplástico estirénico representa del 20 al 45% en masa, preferiblemente del 25 al 45% en masa de la masa de la matriz elastomérica.

5. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en el que al menos un segmento rígido estirénico es un poliestireno.

6. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en el que las unidades diénicas conjugadas de al menos un segmento flexible diénico son unas unidades 1,3-butadieno o unas unidades isopreno.

7. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el elastómero termoplástico estirénico es un dibloque que comprende un único segmento rígido estirénico unido a un único segmento flexible diénico.

8. Neumático según la reivindicación 7, en el que el elastómero termoplástico estirénico es un copolímero bloque estireno/butadieno (SB), estireno/isopreno (SI), estireno/butadieno/isopreno (SBI) o la mezcla de estos copolímeros.

9. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en el que el elastómero termoplástico estirénico comprende al menos dos segmentos rígidos estirénicos.

10. Neumático según la reivindicación 9, en el que el elastómero termoplástico estirénico es un tribloque constituido de dos segmentos rígidos estirénicos y de un segmento flexible diénico.

11. Neumático según la reivindicación 10, en el que el elastómero termoplástico estirénico es un copolímero bloque estireno/butadieno/estireno (SBS), estireno/isopreno/estireno (SIS), estireno/butadieno/isopreno/estireno (SBIS) o la mezcla de estos copolímeros.

12. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que una fracción de las unidades diénicas conjugadas de al menos un segmento flexible diénico está hidrogenada.

13. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 11, en el que la totalidad de las unidades diénicas conjugadas de al menos un segmento flexible diénico está hidrogenada.

14. Neumático según las reivindicaciones 7 y 13, en el que el elastómero termoplástico estirénico es un copolímero bloque estireno/etileno/butileno (SEB), estireno/etileno/propileno (SEP), estireno/etileno/etileno/propileno (SEEP), o sus mezclas.
- 5 15. Neumático según las reivindicaciones 10 y 13, en el que el elastómero termoplástico estirénico es un copolímero bloque estireno/etileno/butileno/estireno (SEBS), estireno/etileno/propileno/estireno (SEPS), estireno/etileno/etileno/propileno/estireno (SEEPS), o sus mezclas.
- 10 16. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en el que el elastómero termoplástico estirénico presenta una temperatura de transición vítrea inferior a -20°C , preferiblemente inferior a -30°C .
- 15 17. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en el que la carga de refuerzo comprende un negro de carbono que tiene una superficie específica BET preferiblemente de al menos $90\text{ m}^2/\text{g}$, más preferiblemente de al menos $100\text{ m}^2/\text{g}$.
18. Neumático según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17, en el que el neumático es un neumático todoterreno, preferiblemente para vehículo de ingeniería civil.