

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 623 931**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

C08K 5/3477 (2006.01)

C08K 5/3492 (2006.01)

C08L 21/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.02.2012** **E 12156216 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.02.2017** **EP 2628765**

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

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
12.07.2017

73 Titular/es:

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

72 Inventor/es:

**KRAMER, THOMAS;
RECKER, CARLA;
KRÜGER, JÖRN y
RAJAN, VIPIN**

74 Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 623 931 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 reticulado con azufre

5 La invención se refiere a neumáticos de automóvil según la reivindicación 1, que presentan al menos una mezcla de caucho vulcanizada como encapsulación de alambre de núcleo, basándose la mezcla de caucho vulcanizada en una mezcla de caucho reticulado con azufre, que contiene hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentriamina (HMT).

10 Las mezclas de caucho reticulables con azufre que contienen hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentetraamina (HMT), están ampliamente extendidas en la industria del caucho, y en especial en la industria de neumáticos. Éstas se emplean como mezclas para la adherencia de portadores de resistencia, empleándose en las mezclas siempre hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentetraamina (HMT) como donador de metileno/distribuidor de formaldehído en combinación con un reactivo aceptor de metileno para cumplir la función de adherencia. En este caso, como reactivos aceptores de metileno se emplean resorcina y equivalentes de resorcina. Durante el proceso de vulcanización se forma una resina a partir del donador de metileno y el aceptor de metileno. Además del retículo de azufre se forma un segundo retículo basado en donador de metileno y aceptor de metileno. Como portador de resistencia, que se puede llevar a adherencia con ayuda del sistema, y en caso dado otros áridos, cuentan tanto portadores de resistencia textiles, como rayón, poliamida o poliéster, como también portadores de resistencia metálicos, en especial cord de acero latonado.

20 Por ejemplo por el documento EP 0 830 423 B1 y el documento EP 2 065 219 A1 son conocidas mezclas que prescindan de reactivos aceptores de metileno. No obstante, en estos documentos se emplean las denominadas resinas de triazina autocondensadas alquiladas con funcionalidad imino y/o metilol elevada, suponiéndose que la funcionalidad imino y/o metilol elevada permite a estas resinas autocondensarse y formar en este caso un retículo necesario para la adherencia, sin que se requiera un reactivo aceptor de metileno. El empleo de hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentetraamina (HMT) en forma no funcionalizada sin empleo simultáneo de reactivos aceptores de metileno no se menciona en estos documentos.

Se ha mostrado que las mezclas que contienen hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentetraamina (HMT) en combinación con un reactivo aceptor de metileno, como resorcina, en las mezclas vulcanizadas, conducen a una acumulación de calor elevado, que se debe considerar desfavorable en muchas aplicaciones de la industria del caucho.

30 Por lo tanto, la invención toma como base la tarea de poner a disposición una mezcla de caucho, que se distinga por una acumulación de calor reducido con otras propiedades de vulcanizado lo menos modificadas posible simultáneamente.

Según la invención, el problema se soluciona estando la mezcla de caucho sensiblemente exenta de reactivos aceptores de metileno.

35 En el ámbito de esta invención, bajo la expresión "sensiblemente exenta de reactivos aceptores de metileno" se debe entender que tales reactivos están presentes solo en cantidades reducidas, por ejemplo como impurezas en otros componentes de los áridos de la mezcla de caucho. En ningún caso, estos reactivos aceptores de metileno están contenidos en la mezcla en cantidades molares en el mismo orden de magnitud que hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentetraamina (HMT).

40 Sorprendentemente se ha mostrado que las mezclas de caucho sin reactivo aceptor de metileno, como resorcina, pero con hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentetraamina (HMT, 1,3,5,7-tetraazaadamantano, urotropina) conducen a vulcanizados que presentan una acumulación de calor más reducida con nivel de rigidez simultáneamente similar.

45 Las mezclas según la invención ofrecen adicionalmente la ventaja de poder prescindir de la resorcina, clasificada como nociva para la salud y peligrosa para el medio ambiente.

50 Desde el punto de vista toxicológico es ventajoso que la mezcla de caucho contenga hexametoximetilmelamina (HMMM) y no hexametilentetraamina (HMT). En la vulcanización de la mezcla de caucho, hexametoximetilmelamina (HMMM) libera menos sustancias nocivas que hexametilentetraamina (HMT), y actúa mejor respecto a una acumulación de calor reducida. La hexametoximetilmelamina (HMMM) se puede añadir a la mezcla en forma pura (líquida). No obstante, también es posible añadir hexametoximetilmelamina (HMMM) fijada sobre un soporte, por ejemplo ácido silícico.

Para una proporción especialmente buena de acumulación de calor reducida con buen nivel de rigidez, se ha

mostrado ventajoso que la mezcla de caucho contenga 0,3 a 4 phr, preferentemente 0,5 a 3 phr de hexametoximetilmelamina (HMMM).

5 No obstante, alternativamente la mezcla de caucho puede contener también hexametilentetraamina (HMT) y no hexametoximetilmelamina (HMMM). La hexametilentetraamina (HMT) se emplea preferentemente en cantidades de 0,3 a 4 phr.

El dato phr empleado en este documento (parts per hundred parts of rubber by weight) es en este caso el dato cuantitativo habitual para recetas de mezcla en la industria del caucho. La dosificación de las partes en peso de substancias aisladas se refiere siempre a 100 partes en peso de masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla en este caso.

10 La mezcla de caucho reticulable con azufre contiene otros componentes habituales en la industria del caucho, en especial al menos un caucho. Como cauchos se pueden emplear cauchos diénicos. Entre los cauchos diénicos cuentan todos los cauchos con una cadena de carbono insaturada, que se derivan al menos parcialmente de dienos conjugados.

15 La mezcla de caucho puede contener poliisopreno (IR, NR) como caucho diénico. En este caso se puede tratar tanto de cis-1,4-poliisopreno, como también de 3,4-poliisopreno. Sin embargo, es preferente el empleo de cis-1,4-poliisoprenos con una fracción cis-1,4 > 90 % en peso. Por una parte, se puede obtener tal poliisopreno mediante polimerización estereoespecífica en disolución con catalizadores de Ziegler-Natta, o bajo empleo de alquileo de litio finamente distribuido. Por otra parte, en el caso de caucho natural (NR) se trata de tal cis-1,4-poliisopreno, la fracción cis-1,4 en el caucho natural es mayor que un 99 % en peso.

20 Si la mezcla de caucho contiene como caucho diénico polibutadieno (BR), en este caso se puede tratar tanto de cis-1,4-, como también de vinil-polibutadieno (aproximadamente 10-90 % en peso de fracción de vinilo). Es preferente el empleo de cis-1,4-polibutadieno con una fracción cis-1,4 mayor que un 90 % en peso, que se puede obtener, por ejemplo, mediante polimerización en disolución en presencia de catalizadores del tipo de las tierras raras.

25 Como cauchos diénicos ulteriores son empleables copolímeros de estireno-butadieno. En el caso de los copolímeros de estireno-butadieno se puede tratar de copolímeros de estireno-butadieno polimerizados en disolución (S-SBR) con un contenido en estireno, referido al polímero, de aproximadamente un 10 a un 45 % en peso, y un contenido en vinilo (contenido en butadieno 1,2-enlazado, referido al polímero total) de un 10 a un 70 % en peso, que se puede obtener, por ejemplo, bajo empleo de alquileo de litio en disolvente orgánico. Los S-SBR también pueden estar acoplados y/o modificados con grupos terminales. No obstante, también se pueden emplear copolímeros de estireno-butadieno polimerizados en emulsión (E-SBR), así como mezclas de E-SBR y S-SBR. El contenido en estireno de E-SBR asciende aproximadamente a un 15 hasta un 50 % en peso, y se pueden emplear los tipos conocidos por el estado de la técnica, que se obtuvieron mediante copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en emulsión acuosa.

35 Los cauchos diénicos empleados en la mezcla, en especial los copolímeros de estireno-butadieno, se pueden emplear también en forma parcial o completamente funcionalizada. En este caso, la funcionalización se puede efectuar con grupos que pueden interaccionar con las cargas empleadas, en especial con cargas que portan grupos OH. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de funcionalizaciones con grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o grupos ftalocianina y/o grupos carboxilo.

40 Adicionalmente a los cauchos diénicos citados, la mezcla puede contener también otros tipos de caucho, como por ejemplo terpolímero de isopreno-butadieno, caucho butílico, caucho halobutílico o caucho de etileno-propileno-dieno (EPDM).

45 La mezcla de caucho puede contener diversas cargas, como hollines, ácidos silícidos, alumosilicatos, creta, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho en cantidades habituales, pudiéndose emplear las cargas en combinación.

Si se emplea hollín en la mezcla de caucho, se trata preferentemente de aquellos tipos que presentan una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de más de 30 m²/g.

50 Si en la mezcla están contenidos ácidos silícidos, se puede tratar de ácidos silícidos habituales para mezclas de caucho para neumáticos. Es especialmente preferente emplear una finamente distribuida, precipitada, que presenta una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de 30 a 350 m²/g, preferentemente de 120 a 250 m²/g. Como ácidos silícidos se pueden emplear tanto ácidos silícidos convencionales, como los del tipo VN3 (nombre comercial) de la firma Evonik, como también ácidos silícidos altamente dispersables, los denominados ácidos silícidos HD (por ejemplo Ultrasil 7000 de la firma Evonik).

Si la mezcla de caucho contiene ácido silícico u otras cargas polares, para la mejora de la elaborabilidad y para el enlace de la carga polar al caucho se pueden añadir agentes de copulación de silano. Los agentes de copulación de silano reaccionan con los grupos silanol superficiales del ácido silícico u otros grupos polares durante el mezclado de caucho, o bien de la mezcla de caucho (in situ), o ya antes de la adición de la carga al caucho en el sentido de una elaboración previa (modificación previa). En este caso se pueden emplear como agentes de copulación de silano todos los agentes de copulación conocidos por el especialista para el empleo en mezclas de caucho. Tales agentes de copulación conocidos por el estado de la técnica son organosilanos bifuncionales, que poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo saliente en el átomo de silicio, y presentan como otra funcionalidad un grupo que puede entrar en reacción química con los dobles enlaces del polímero, en caso dado tras disociación. En el caso del grupo citado en último lugar se puede tratar, por ejemplo, de los siguientes grupos químicos: -SCN, -SH, -NH₂ o -Sx- (con x = 2-8). De este modo, como agentes de copulación de silano se pueden emplear, por ejemplo, 3-mercaptopropiltrietoxisilano, 3-tiocianatopropiltrietoxisilano o 3,3'-bis(trietoxisililpropil)polisulfuros con 2 a 8 átomos de azufre, como por ejemplo 3,3'-bis(trietoxisililpropil)tetrasulfuro (TESPT), el correspondiente disulfuro o también mezclas de los sulfuros con 1 a 8 átomos de azufre con diferentes contenidos en los diversos sulfuros. En este caso, los agentes de copulación de silano se pueden añadir también como mezcla con hollín industrial, como por ejemplo TESPT sobre hollín (nombre comercial X50S de la firma Evonik). También se pueden emplear como agentes de copulación de silano mercaptosilanos bloqueados, como son conocidos, por ejemplo, por el documento WO 99/09036. También se pueden emplear silanos como se describen en los documentos WO 2008/083241 A1, WO 2008/083242 A1, WO 2008/083243 A1 y WO 2008/083244 A1. Por ejemplo son empleables silanos, que se distribuyen bajo el nombre comercial NXT en diversas variantes de la firma Momentive, USA, o aquellos que se distribuyen bajo el nombre VP Si 363 de la firma Evonik Industries.

Por lo demás, la mezcla de caucho según la invención puede contener aditivos habituales en partes en peso habituales. Entre estos aditivos cuentan plastificantes, como por ejemplo glicéridos, cauchos artificiales, plastificantes de aceite mineral aromáticos, nafténicos o parafínicos (por ejemplo MES (mild extraction solvate) o TDAE (treated distillate aromatic extract)), aceites a base de materias primas regenerativas (como por ejemplo aceite de colza, aceites terpénicos (por ejemplo aceites de naranja) o cauchos artificiales), los denominados aceites BTL (como se dan a conocer en el documento DE 10 2008 037714 A1) o polímeros líquidos (como por ejemplo polibutadieno líquido); agentes antienviejamiento, como por ejemplo N-fenil-N'-(1,3-dimetilbutil)-p-fenilendiamina (6PPD), N-isopropil-N'-fenil-p-fenilendiamina (IPPD), 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ) y otras substancias, como son conocidas, a modo de ejemplo, por J. Schnetger, Lexikon der Kautschuktechnik, 2ª edición, editorial Hüthig Buch, Heidelberg, 1991, páginas 42-48, activadores, como por ejemplo óxido de cinc y ácidos grasos (por ejemplo ácido esteárico), ceras, resinas adhesivas y agentes auxiliares de masticación, como por ejemplo 2,2'-dibenzamidodifenildisulfuro (DBD).

La vulcanización se lleva a cabo en presencia de azufre y/o donadores de azufre, pudiendo actuar simultáneamente como aceleradores de vulcanización algunos donadores de azufre. En el último paso de mezcla se añade azufre o donadores de azufre a la mezcla de caucho en las cantidades comunes para el especialista (0,4 a 8 phr de azufre, preferentemente en cantidades de 0,4 a 4 phr). La vulcanización se puede efectuar también en presencia de cantidades de azufre muy reducidas en combinación con substancias donadoras de azufre.

Por lo demás, la mezcla de caucho puede contener substancias que influyen sobre la vulcanización, como aceleradores de vulcanización, inhibidores de vulcanización y activadores de vulcanización en cantidades habituales, para controlar el tiempo necesario y/o la temperatura de vulcanización necesaria, y mejorar las propiedades de vulcanizado. En este caso, los aceleradores de vulcanización se pueden seleccionar, por ejemplo, a partir de los siguientes grupos de aceleradores: aceleradores de tiazol, como por ejemplo 2-mercaptobenzotiazol, aceleradores de sulfenamida, como por ejemplo benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida (CBS), aceleradores de guanidina, como por ejemplo N,N'-difenilguanidina (DPG), aceleradores de ditiocarbamato, como por ejemplo ditiocarbamato de cinc-dibencilo, disulfuros, tiofosfatos. Los aceleradores se pueden emplear también en combinación entre sí, pudiendo resultar efectos sinérgicos.

La obtención de la mezcla de caucho según la invención se efectúa de modo convencional, obteniéndose en primer lugar por regla general una mezcla básica, que contiene todos los componentes con excepción del sistema de vulcanización (azufre y substancias que influyen sobre la vulcanización), en una o varias etapas de mezcla, y generándose a continuación la mezcla acabada mediante adición del sistema de vulcanización. A continuación se elabora la mezcla adicionalmente.

La mezcla de caucho se puede emplear en diferentes productos de goma, en los que se debe evitar una acumulación de calor elevada, a modo de ejemplo en correas de transmisión, bandas transportadoras o tubos flexibles.

La mezcla de caucho según la invención se emplea en neumáticos de automóvil, para impedir deterioros del neumático debidos a acumulación de calor elevada. La mezcla de caucho se puede emplear para diversos componentes de neumáticos, pudiéndose utilizar la mezcla de caucho en un neumático para varios componentes.

Según la invención, en el caso de la mezcla de caucho vulcanizada se trata de la encapsulación de alambre de núcleo de un neumático de automóvil. Para este acondicionamiento, la mezcla de caucho contiene preferentemente más de 45 phr de un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión, más de 80 phr de hollín, y más de 10 phr de aceite plastificante para una elaborabilidad óptima y un buen revestimiento del alambre de núcleo.

5 Según una forma de realización de la invención, la mezcla de caucho vulcanizada en el neumático de automóvil no está en contacto con los portadores de resistencia, de este modo la mezcla se puede emplear como mezcla ápex, para escobillas, para elementos de inserción en forma de media luna en la zona de las paredes laterales, o como base de banda de rodadura.

10 El neumático de automóvil presenta preferentemente la mezcla de caucho según la invención como placa de goma base y/o almohadilla de hombro, para impedir en estos puntos una acumulación de calor excesiva, y de este modo un fallo prematuro del neumático.

15 Si la mezcla de caucho se emplea como placa de goma base y/o almohadilla de hombro, la mezcla contiene preferentemente al menos un hollín con una superficie CTAB (según ASTM D 3765) de más de 80 m²/g. De este modo se reduce ulteriormente la acumulación de calor y estos hollines se pueden mezclar convenientemente. Como hollín se puede emplear, por ejemplo, uno del tipo N326.

Según una forma alternativa de realización de la invención, la mezcla de caucho puede formar también el engomado de cord textil de un neumático de automóvil.

20 También es posible que la mezcla de caucho forme el engomado de cord de acero de un neumático de automóvil. Para tal acondicionamiento se ha mostrado ventajoso para una buena adherencia que la mezcla de caucho contenga 40 a 70 phr de ácido silícico enlazado. No obstante, también son empleables engomados de cord de acero que contienen una gran fracción de azufre como carga y poco ácido silícico.

La obtención de los neumáticos de automóvil según la invención se efectúa según el procedimiento conocido por el especialista.

La invención se debe explicar ahora más detalladamente por medio de las siguientes tablas.

25 En las tablas 1 a 6 se indican mezclas de ejemplos para diversos componentes de un neumático de automóvil. En la tabla 1 se presentan mezclas para una placa de goma base. La tabla 2 muestra mezclas que se pueden emplear para una almohadilla de hombro bajo la primera capa de correa de neumáticos de automóvil.

30 La tabla 3 indica posibles mezclas para engomados de cord textil en un neumático de automóvil. Las tablas 4 y 5 presentan engomados de cord de acero, presentando las mezclas en la tabla 4 un contenido en hollín elevado y las mezclas de la tabla 5 un contenido en ácido silícico elevado. La tabla 6 muestra a modo de ejemplo mezclas para encapsulaciones de alambre de núcleo.

En el caso de las mezclas según la invención se aumentó la cantidad de acelerador para equilibrar la curva de reómetro.

35 La obtención de mezcla se efectuó en condiciones habituales bajo obtención de una mezcla básica, y a continuación de la mezcla acabada en un mezclador tangencial de laboratorio. Se determinaron viscosidades según Mooney ML (1+4) a 100°C con ayuda de un vulcámetro sin rotor (MDR = Moving Disc Rheometer) según DIN 53 523. A partir de todas las mezclas se obtuvieron cuerpos de ensayo mediante vulcanización óptima bajo presión a 160°C, y con estos cuerpos de ensayo se determinaron propiedades de material típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados a continuación:

- 40
- dureza Shore A a temperatura ambiente según DIN 53 505
 - Elasticidad de rebote a temperatura ambiente y a 70°C según DIN 53 512
 - resistencia a la tracción a temperatura ambiente según DIN 53 504
 - alargamiento de rotura a temperatura ambiente según DIN 53 504
- 45
- valores de tensión (módulo) en el caso de un 100, o bien un 300 % de alargamiento a temperatura ambiente según DIN 53 504

ES 2 623 931 T3

Tabla 1

Componentes	Unidad	1(V)	2(V)	3(E)
Poliisopreno	phr	100	100	100
Hollín N326	phr	52	52	52
Ácido silícico	phr	10	10	10
Aceite plastificante/resina adhesiva	phr	12,8	12,8	12,8
Agente antienviejecimiento	phr	2,5	2,5	2,5
Resorcina	phr	1,25	-	-
Hexametoximetilmelamina ^{a)}	phr	2,1	-	2,1
Ácido esteárico	phr	1	1	1
Óxido de cinc	phr	6	6	6
Acelerador	phr	1,2	1,2	1,5
Azufre	phr	5,5	5,5	5,5
Propiedades				
ML (1+4) a 100 °C	Ud. de Mooney	61	63	64
MHF-ML	dNm	19	15	19
Dureza a RT	ShoreA	66	62	66
Elasticidad de rebote a RT	%	43	44	47
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	59	60	61
Resistencia a la tracción a RT	MPa	21	22	22
Alargamiento de rotura a RT	%	488	555	507
Módulo 300 %	MPa	13,3	10,8	13,3
^{a)} Al 65 % sobre soporte inorgánico				

ES 2 623 931 T3

La tabla 1 muestra que la elasticidad de rebote de la mezcla según la invención, que contiene solo HMMM y no resorcina, a 70°C, es mayor que la de las mezclas comparativas. Esto se correlaciona con una acumulación de calor reducida en el caso de carga. Simultáneamente, en la mezcla 3(E) los valores de tensión en el caso de alargamiento, que se pueden equiparar a la rigidez, permanecen en el nivel de la mezcla 1(V).

5

Tabla 2

Componentes	Unidad	4(V)	5(V)	6(E)
Poliisopreno	phr	100	100	100
Hollín N339	phr	26	26	26
Ácido silícico	phr	15,4	15,4	15,4
Aceite plastificante/resina adhesiva	phr	5,1	5,1	5,1
Agente antienviejecimiento	phr	2	2	2
Resorcina	phr	1,3	-	-
Hexametoximetilmelamina ^{a)}	phr	2	-	2
Estearato de cinc	phr	0,5	0,5	0,5
Óxido de cinc	phr	6	6	6
Acelerador	phr	1,8	1,8	2
Azufre	phr	3	3	3
Propiedades				
ML (1+4) a 100 °C	Ud. de Mooney	69	74	73
MHF-ML	dNm	14	12	13
Dureza a RT	ShoreA	56	53	57
Elasticidad de rebote a RT	%	55	54	59
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	68	66	71
Resistencia a la tracción a RT	MPa	23	22	24
Alargamiento de rotura a RT	%	588	640	607
Módulo 300%	MPa	9,1	6,8	8,7

a) Al 65 % sobre soporte inorgánico

5 De la tabla 2 se desprende igualmente que la elasticidad de rebote de la mezcla según la invención, que contiene solo HMMM y no resorcina, a 70°C, es mayor que la de las mezclas comparativas. Esto se correlaciona con una acumulación de calor reducida en el caso de carga. Simultáneamente, en la mezcla 6(E) los valores de tensión en el caso de alargamiento, que se pueden equiparar a la rigidez, permanecen en el nivel de la mezcla 4(V).

Tabla 3

Componentes	Unidad	7(V)	8(V)	9(E)
Poliisopreno	phr	50	50	50
Polibutadieno	phr	20	20	20
ESBR ^{a)}	phr	41,25	41,25	41,25
Hollín N660	phr	65	65	65
Aceite plastificante/resina adhesiva	phr	20,5	20,5	20,5
Agente antienviejecimiento	phr	2	2	2
Resorcina	phr	1,63	-	-
Hexametoximetilmelamina ^{b)}	phr	2	-	2
Ácido esteárico	phr	1	1	1
Óxido de cinc	phr	3	3	3
Acelerador	phr	1	1	1,2
Azufre	phr	3,8	3,8	3,8
Propiedades				
ML (1+4) a 100 °C	Ud. de Mooney	52	48	48
MHF-ML	dNm	9	10	9
Dureza a RT	ShoreA	50	48	49
Elasticidad de rebote a RT	%	48	50	49
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	59	62	62

ES 2 623 931 T3

Componentes	Unidad	7(V)	8(V)	9(E)
Resistencia a la tracción a RT	MPa	14	15	13
Alargamiento de rotura a RT	%	594	619	576
Módulo 300 %	MPa	6,6	6,3	6,5
a) Diluido en aceite con un 27,3 % de aceite exento de compuestos aromáticos b) Al 65 % sobre soporte inorgánico				

5 En el caso de las mezclas de engomado de cord textil de la tabla 3, la supresión de resorcina ejerce igualmente un efecto positivo sobre la elasticidad de rebote a 70°C, permaneciendo el valor de tensión simultáneamente en un nivel elevado en el caso de un 300 % de alargamiento.

Tabla 4

Componentes	Unidad	10(V)	11(V)	12(E)
Poliisopreno	phr	100	100	100
Hollín N326	phr	53	53	53
Ácido silícico	phr	10	10	10
Aceite plastificante/resina adhesiva	phr	10	10	10
Agente antienviejecimiento	phr	2	2	2
Resorcina	phr	1,25	-	-
Hexametoximetilmelamina ^{a)}	phr	2	-	2
Borato-alcanoato de Co	phr	0,7	0,7	0,7
Óxido de cinc	phr	8	8	8
Acelerador	phr	1,5	1,5	1,7
Azufre	phr	5,5	5,5	5,5
Propiedades				
ML (1+4) a 100 °C	Ud. de Mooney	82,4	86,1	86,8
MHF-ML	dNm	23	14	20

ES 2 623 931 T3

Componentes	Unidad	10(V)	11(V)	12(E)
Dureza a RT	ShoreA	72	61	70
Elasticidad de rebote a RT	%	42	39	44
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	59	56	61
Resistencia a la tracción a RT	MPa	22	20	21
Alargamiento de rotura a RT	%	428	563	428
Módulo 300 %	MPa	16,3	9,5	15,3

^{a)} Al 65 % sobre soporte inorgánico

5 También en este caso, la mezcla 12(E) según la invención se distingue por una elasticidad de rebote elevada en el caso de temperatura elevada, permaneciendo los demás datos físicos al nivel de la mezcla 10(V), aunque se prescindió de resorcina para la formación del retículo.

Tabla 5

Componentes	Unidad	13(V)	14(V)	15(E)
Poliisopreno	phr	80	80	80
Polybutadien	phr	20	20	20
Ácido silícico	phr	55	55	55
Agente de copulación de silano ^{a)}	phr	8,5	8,5	8,5
Aceite plastificante/resina adhesiva	phr	7	7	7
Agente antienviejecimiento	phr	3,8	3,8	3,8
Resorcina	phr	2,5	-	-
Hexametoximetilmelamina ^{b)}	phr	3,85	-	3,85
Co-Borat-Alkanoat	phr	0,4	0,4	0,4
Óxido de cinc	phr	8	8	8
Acelerador	phr	1,6	1,6	1,8

ES 2 623 931 T3

Componentes	Unidad	13(V)	14(V)	15(E)
Azufre	phr	4	4	4
Propiedades				
ML (1+4) a 100 °C	Ud. de Mooney	73	82	77
MHF-ML	dNm	33	29	30
Dureza a RT	ShoreA	79	73	76
Elasticidad de rebote a RT	%	43	45	44
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	55	59	57
Resistencia a la tracción a RT	MPa	18	21	20
Alargamiento de rotura a RT	%	405	530	496
Módulo 300 %	MPa	13,8	11,0	12,2
^{a)} Al 50 % sobre hollín como soporte ^{b)} Al 65 % sobre soporte inorgánico				

5 También en el caso de las mezclas de engomado de cord de acero con contenido en ácido silícico elevado representadas en la tabla 5, se puede observar el efecto de la acumulación de calor reducida en el caso de nivel de rigidez similar para la mezcla según la invención.

Tabla 6

Componentes	Unidad	16(V)	17(V)	18(E)
Poliisopreno	phr	30	30	30
ESBR	phr	70	70	70
Regenerado	phr	10	10	10
Hollín N660	phr	110	110	110
Aceite plastificante	phr	10	10	10
Resorcina	phr	0,5	-	-
Hexilmetiltetraamina ^{a)}	phr	0,4	-	0,4

ES 2 623 931 T3

Componentes	Unidad	16(V)	17(V)	18(E)
Ácido esteárico	phr	2,5	2,5	2,5
Óxido de cinc	phr	3	3	3
Creta	phr	10	10	10
Acelerador	phr	1	1	1,2
Azufre	phr	3,2	3,2	3,2
Propiedades				
ML (1+4) a 100 °C	Ud. de Mooney	85	87	83
MHF-ML	dNm	33	30	34
Dureza a RT	ShoreA	84	82	83
Elasticidad de rebote a RT	%	36	35	38
Elasticidad de rebote a 70 °C	%	52	50	54
Resistencia a la tracción a RT	MPa	12	12	12
Alargamiento de rotura a RT	%	115	120	110
Módulo 100 %	MPa	11,3	10,3	11,0
a) Al 65 % sobre soporte inorgánico				

5 En el caso de las mezclas de encapsulaciones de alambre de núcleo de la tabla 6, solo mediante la extracción de resorcina de la composición de mezcla se puede obtener igualmente un vulcanizado que se distingue por una alta elasticidad de rebote a 70°C en el caso de valor de tensión simultáneamente elevado.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Neumático de automóvil que presenta al menos una mezcla de caucho vulcanizada como encapsulación de alambre de núcleo, basándose la mezcla de caucho vulcanizada en una mezcla de caucho reticulable con azufre, que contiene hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentetraamina (HMT), conteniendo la mezcla de caucho reticulable con azufre reactivos aceptores de metileno solo en cantidades reducidas, como impurezas en otros componentes de los áridos de la mezcla de caucho, y no estando contenidos en ningún caso estos reactivos aceptores de metileno en cantidades molares en el mismo orden de magnitud que hexametoximetilmelamina (HMMM) y/o hexametilentetraamina (HMT) en la mezcla de caucho.
- 10 2.- Neumático de automóvil según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de caucho reticulable con azufre contiene hexametoximetilmelamina (HMMM).
- 3.- Neumático de automóvil según la reivindicación 2, caracterizado por que la mezcla de caucho reticulable con azufre contiene 0,3 a 4 phr, preferentemente 0,5 a 3 phr de hexametoximetilmelamina (HMMM).
- 4.- Neumático de automóvil según la reivindicación 1, caracterizado por que la mezcla de caucho reticulable con azufre contiene hexametilentetraamina (HMT).
- 15 5.- Neumático de automóvil según la reivindicación 4, caracterizado por que la mezcla de caucho reticulable con azufre contiene 0,3 a 4 phr de hexametilentetraamina (HMT).
- 20 6.- Neumático de automóvil según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta una mezcla de caucho vulcanizada además en un componente, en el que la mezcla de caucho vulcanizada no está en contacto con portadores de resistencia, seleccionándose el componente a partir del grupo constituido por ápex y/o escobilla y/o elemento de inserción en forma de media luna en la zona de las paredes laterales y/o como base de banda de rodadura.
- 7.- Neumático de automóvil según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta la mezcla de caucho vulcanizado además como placa de goma base y/o almohadilla de hombro.
- 25 8.- Neumático de automóvil según la reivindicación 7, caracterizado por que la mezcla de caucho vulcanizada contiene al menos un hollín con una superficie CTAB de más de 80 m²/g.
- 9.- Neumático de automóvil según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que presenta la mezcla de caucho vulcanizada además como engomado de cord de acero.
- 10.- Neumático de automóvil según la reivindicación 9, caracterizado por que la mezcla de caucho vulcanizada contiene 40 a 70 phr de ácido silícico enlazado.
- 30 11.- Neumático de automóvil según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que la mezcla de caucho vulcanizada en la encapsulación de alambre de núcleo contiene más de 45 phr de un copolímero de estireno-butadieno polimerizado en emulsión (ESBR), más de 80 phr de hollín, y más de 10 phr de aceite plastificante.