(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 739 151**

(51) Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)
C08L 7/00 (2006.01)
C08L 21/00 (2006.01)
C08K 3/04 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **22.12.2016** **E 16206036 (2)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.06.2019** **EP 3219510**

(54) Título: **Mezcla de engomado reticulable con azufre**

(30) Prioridad:

15.03.2016 DE 102016204217

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

(73) Titular/es:

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

(72) Inventor/es:

SCHMAUNZ-HIRSCH, CORNELIA;
KRAMER, THOMAS y
MATZEN, JAN PHILIP

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 739 151 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 engomado reticulable con azufre

La invención se refiere a una mezcla de engomado reticulable con azufre para soportes de resistencia en productos elastoméricos, en particular en neumáticos de vehículos. Además, la invención se refiere a neumáticos de vehículos que presentan la mezcla de engomado reticulada con azufre.

El documento US 7.847.009 B2 da a conocer un negro de carbono industrial con un valor modal delta D50/D de más de 0,9 y un índice de heterogeneidad (HI) superior a 2,3. El documento US 7.847.009 B2 se refiere también a una composición polimérica y a un neumático que presenta el negro de carbono industrial CD2056. Sin embargo, la mezcla de caucho dada a conocer no se adecua como mezcla de engomado para la embutición de soportes de resistencia.

Del documento DE 696 02 212 T2 se conocen mezclas de engomado reticulables con azufre. En el mismo se emplean, por ejemplo, como mezclas de engomado para el cinturón de un neumático de vehículo. Se conoce el empleo de los negros de carbono industriales N326 así como N339 de ASTM en mezclas de caucho para uso en la zona del cinturón y del canto del cinturón. Los negros de carbono industriales utilizados en el documento DE 696 02 212 T2 son los del tipo N326. Este es, junto al tipo N339, uno de los negros de carbono o industriales típicos para mezclas de engomado. El documento US 2010108239 A1 da a conocer una mezcla de engomado que contiene el negro de carbono N 326 de ASTM o el negro de carbono N 339 de ASTM.
El documento US 2005222318 A1 y el documento US 2013133803 A1 dan a conocer mezclas de engomado que contienen el negro de carbono N 347 de ASTM.

El documento US 2004092647 A1 da a conocer una mezcla de caucho que contiene el negro de carbono N347 o un negro de carbono A o un negro de carbono B. El negro de carbono A y el negro de carbono B presentan una superficie según BET que se puede equiparar con la superficie de NSA, de 53 m^2/g o bien 50 m^2/g.
El documento EP 2607098 A1 da a conocer una mezcla de caucho para un componente de neumático interno, pero ninguna mezcla de engomado que contenga un sistema adherente.
El documento EP 2236315 A1 y el documento EP 2236316 A1 dan a conocer mezclas de caucho que contienen resinas adhesivas y el negro de carbono N 339.
También los documentos US 20140171564 A1, US 20050256249 A1 y el documento US 20080110552 A1 dan a conocer mezclas de caucho con diferentes negros de carbono.
El documento US 20130102714 A1 da a conocer mezclas de caucho que contienen el negro de carbono N339 sin sistema adhesivo.
El documento US 2013153099 A1 y el documento EP 2743301 A1 dan a conocer mezclas para la banda de rodadura.

La presente invención tiene por misión proporcionar una mezcla de engomado para soportes de resistencia en neumáticos de vehículos que esté mejorada en relación con la rigidez y la acumulación de calor. Asimismo, se ha de alcanzar una mejora de la vida útil de los neumáticos de vehículos.

El problema se resuelve, de acuerdo con la invención, debido a que la mezcla de engomado reticulable con azufre presenta un negro de carbono industrial LS con una superficie específica NSA conforme a la norma ASTM D6556-04 entre 85 y 95 m^2/g y una estructura, derivada del índice de absorción de aceite OAN conforme a la norma ASTM D2414 entre 125 y 145 ml/100 g y una estructura después de la compresión de la muestra de negro de carbono industrial LS, derivada del índice de absorción de aceite COAN conforme a la norma ASTM D3493, entre 105 y 117 ml/100 g.

Este negro de carbono industrial LS (de baja superficie) contenido en una mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención presenta una superficie específica NSA baja conforme a la norma ASTM D6556-04 entre 85 y 95 m^2/g, de manera particularmente preferida entre 87,5 y 92,5 m^2/g y, en comparación con la superficie específica de elevada estructura de la muestra de negro de carbono industrial LS, derivada del índice de absorción de aceite OAN conforme a la norma ASTM D2414, entre 125 y 145 ml/100 g, de manera particularmente preferida entre 130 ml/100 g y 140 ml/100 g.

Además, este negro de carbono industrial LS (de baja superficie) contenido en una mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención presenta una baja superficie específica NSA conforme a la norma ASTM D6556-04 entre 85 y 95 m^2/g, de manera particularmente preferida entre 87,5 y 92,5 m^2/g y, en comparación con la superficie específica de elevada estructura después de la compresión de la muestra de negro de carbono industrial LS, derivada del índice de absorción de aceite COAN conforme a la norma ASTM D3493, entre 105 y 117 ml/100 g, de manera particularmente preferida entre 107,5 ml/100 g y 114,5 ml/100 g.

Este negro de carbono industrial LS contenido en una mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención se distingue, preferiblemente, por un índice de absorción de yodo conforme a la norma ASTM D1510 de ≥ 92 ± 0,36 mg/g, un índice de absorción de aceite OAN conforme a la norma ASTM D2414 de ≥ 135 ± 0,35 ml/100 g, un índice de absorción de aceite de la muestra de negro de carbono industrial LS comprimida C-OAN conforme a la norma ASTM D3493 de ≥ 112 ± 0,53 ml/100 g, una superficie específica NSA conforme a la norma ASTM D6556 de ≤ 89 ± 0,69 m^2/g y una superficie STSA específica, accesible para el caucho, conforme a la norma ASTM D6556 de ≥ 87 ± 0,69 m^2/g. Entre estos negros de carbono industriales se incluye, por ejemplo, el negro de carbono industrial con la denominación CD2056 de la razón social Birla Carbon.

Negro de carbono industrial (en inglés Carbon Black) es un carbono elemental producido de manera preestablecida en forma de partículas coloidales, producido mediante procesos de combustión incompletos o descomposición térmica de hidrocarburos gaseosos o líquidos bajo condiciones controladas. Precipita en forma de un polvo negro fino. Frente al mismo se encuentra el hollín, por ejemplo hollín de chimenea u hollín diésel, que se forma como un producto secundario no definido en la combustión de carbón o bien hidrocarburos. El negro de carbono industrial se compone en más de un 96 % de carbono amorfo y pequeñas cantidades de oxígeno, hidrógeno, nitrógeno y azufre. La mayoría de estos elementos están concentrados en la superficie. El contenido en oxígeno de negro de carbono industrial oxidado posteriormente puede ascender hasta un 15 %.

ASTM International (antes American Society for Testing and Materials) es una organización de estandarización internacional con sede en West Conshohocken, Pensilvania, EE.UU., que también se ocupa de la estandarización de negros de carbono industriales, por ejemplo para la industria del caucho. Además de los negros de carbono industriales estandarizados, se dispone de múltiples negros de carbono industriales adicionales.

La norma ASTM D6556-04 es un método de ensayo estándar para la determinación de la superficie externa total de negro de carbono industrial mediante la adsorción de nitrógeno. Se determina, por una parte, la superficie de nitrógeno (área de superficie de nitrógeno (NSA)) y, por otro, el grosor estadístico de la superficie (área de la superficie de grosor estadístico (STSA)). La norma ASTM D2414-06a es un método de ensayo estándar para la determinación del índice de absorción de aceite del negro de carbono industrial (Carbon Black-Oil Absorption Number (OAN)), La norma ASTM D3493-06e1 es un método de ensayo estándar para la determinación del índice de absorción de aceite del negro de carbono industrial de la muestra comprimida (Carbon Black-Oil Absorption Number of Compressed Sample (COAN)).

La siguiente Tabla 1 muestra una posible mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención para productos elastoméricos, que no se limita a la representación en la Tabla 1. En el caso de los términos genéricos mencionados en la Tabla 1 para sustancias contenidas y la denominación de sustancias concretas, no se trata de un recuento excluyente de componentes de una mezcla de engomado de acuerdo con la invención. La mezcla de engomado de acuerdo con la invención presenta al menos un negro de carbono industrial LS.

El dato phr (partes por cien partes de caucho en peso) utilizado en este documento es en este caso el dato cuantitativo habitual en la industria del caucho para recetas de mezclas de engomado. La dosificación de las partes en peso de las distintas sustancias se refiere en este caso siempre a 100 partes en peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla. En el caso de todos los ejemplos de mezcla contenidos en las Tablas, los datos cuantitativos indicados son partes en peso que se refieren a 100 partes en peso de caucho total (phr).

La preparación de la mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención tiene lugar de manera habitual, en donde primeramente, por norma general, se prepara una mezcla base que contiene todos los componentes, con excepción del sistema de vulcanización (azufre y sustancias que influyen en la vulcanización), en una o varias etapas de mezcladura y, a continuación, mediante la adición del sistema de vulcanización, se genera la mezcla final. A continuación, se continúa elaborando la mezcla.

Tabla 1

Clasificación	Componentes	Unidad	Partes en peso
A	**Caucho**	**phr**	**100**
	Caucho natural	phr	10 - 100
	Caucho sintético	phr	00 - 100

Clasificación	Componentes	Unidad	Partes en peso
B	**Carga** Negro de carbono industrial Ácido silícico Otras cargas	**phr** phr phr phr	**20 - 90** 20 - 90 00 - 90 00 - 10
C	**Activadores** Óxido de zinc Ácido graso	**phr** phr phr	**1,0 - 15** 1,0 - 15 1,0 - 15
D	**Agentes** Agentes de acoplamiento	**phr** phr	**00 - 15** 00 - 15
E	**Coadyuvantes del proceso / Aditivos** Agentes protectores del envejecimiento Plastificantes	**phr** phr phr	**00 - 70** 2,0 - 8,0 00 - 70
F	**Reguladores de la vulcanización** Aceleradores de la vulcanización	**phr** phr	**0,1 - 10** 0,1 - 2,0
G	**Azufre y/o Donantes de azufre** Azufre	**phr** phr	**0,4 - 8,0** 0,4 - 8,0
H	**Sistema adhesivo** Sal de cobalto orgánica Resina a base de resorcina y donantes de formaldehído Resina de refuerzo	**phr** phr phr phr	**0,1 - 10** 0,1 - 03 2,0 - 6,0 00 - 6,0

A Caucho

La mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención contiene al menos un caucho de dieno. En este caso, se puede tratar de todos los cauchos de dieno conocidos por el experto en la materia. Preferiblemente, el o los cauchos de dieno se eligen del grupo consistente en poliisopreno natural (NR) y poliisopreno sintético (IR) y caucho de butadieno (BR) y caucho de estireno-butadieno (SBR). Con ello, en el caso de NR e IR se puede tratar tanto de cis-1,4-poliisopreno como de 3,4-poliisopreno. No obstante, se prefiere el uso de cis-1,4-poliisoprenos con una proporción en masa de cis 1,4 > 90 %. Por una parte, un poliisopreno de este tipo puede obtenerse mediante polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores de Ziegler-Natta o con el uso de litio alquileno finamente dividido. Por otra parte, en el caso del caucho natural (NR) se trata de un cis-1,4 poliisopreno, la proporción en masa de cis-1,4 en el caucho natural es mayor que 99 %.

La mezcla de engomado reticulable con azufre contiene preferiblemente 10 a 100 phr, de nuevo preferiblemente 70 a 100 phr, de manera particularmente preferida 30 a 100 phr, de manera muy particularmente preferida 50 a 90 phr de caucho natural (NR), que se trata de poliisopreno sintetizado por vía bioquímica en plantas con una proporción en masa de cis-1,4 mayor que 99 %. Para propiedades de resistencia al desgarro progresivo particularmente buenas, la mezcla de engomado reticulable con azufre contiene preferiblemente 100 phr de caucho natural.

Como caucho adicional, la mezcla de engomado reticulable con azufre contiene al menos un caucho de síntesis en cantidades de 10 a 90 phr, preferiblemente de 30 a 70 phr.

En el caso del al menos un caucho de síntesis en la mezcla de engomado reticulable con azufre se trata preferiblemente de IR, BR o SBR (véase arriba), de manera particularmente preferida de polibutadieno (caucho de butadieno, BR).

Si la mezcla engomado reticulable con azufre contiene como caucho de dieno polibutadieno (BR), en ese caso se puede tratar tanto de cis-1,4- como de vinil-polibutadieno (aprox. 10-90 % de proporción en masa de vinilo). Se prefiere el uso de cis-1,4-polibutadieno con una proporción en masa de cis-1,4 mayor que 90 %, que se puede preparar, por ejemplo, mediante polimerización en solución en presencia de catalizadores del tipo de las tierras raras.

Para propiedades de adherencia particularmente buenas y un buen comportamiento de elaboración, el polibutadieno es uno con una proporción en masa cis mayor que 95 % o un Li-polibutadieno funcionalizado, por ejemplo BR1250 H de la razón social Nippon Zeon, o polibutadienos funcionalizados tal como se describen en el documento EP 2 289 990 A1.

Como otros cauchos de dieno se pueden emplear copolímeros de estireno-butadieno. En el caso de los copolímeros de estireno-butadieno se puede tratar de copolímeros de estireno-butadieno polimerizados en solución (S-SBR) con una proporción en masa de estireno, referida al polímero, de aprox. 10 a 45 % y una proporción en masa de vinilo (contenido en butadieno 1,2-unido, referido al polímero total) de 10 a 70 %, los cuales se pueden preparar, por ejemplo, utilizando litio alquileno en un disolvente orgánico. Los S-SBR pueden estar también acoplados y modificados en los grupos extremos. Sin embargo, también pueden emplearse copolímeros de estireno-butadieno polimerizados en emulsión (E-SBR), así como mezclas a base de E SBR y S-SBR. La proporción en masa de estireno del E-SBR asciende a aprox. 15 a 50 % y pueden utilizarse los tipos conocidos del estado de la técnica que se obtuvieron mediante copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en emulsión acuosa.

Los cauchos de dieno empleados en la mezcla de engomado reticulable con azufre, en particular los copolímeros de estireno-butadieno, pueden emplearse también en forma parcial o totalmente funcionalizada. En este caso, la funcionalización puede tener lugar con grupos que pueden interactuar con las cargas utilizadas, en particular con cargas portadoras de grupos OH. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de funcionalizaciones con grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o siloxano y/o grupos amino y/o grupos ftalocianina y/o grupos carboxi y/o grupos silano-sulfuro.

De acuerdo con una alternativa, la mezcla de engomado reticulable con azufre contiene 100 phr de al menos un poliisopreno natural (NR) y/o poliisopreno sintético (IR), con lo cual también queda abarcada una mezcla a base de NR e IR.

De acuerdo con otra alternativa, la mezcla de engomado reticulable con azufre contiene 25 a 85 phr de al menos un poliisopreno natural y/o sintético y 15 a 50 phr de al menos un caucho de butadieno y/o 15 a 50 phr de al menos un caucho de estireno-butadieno. En particular, con estos cauchos se manifiestan, en particular en capas de soportes de resistencia de neumáticos de vehículo, muy buenas propiedades físicas de la mezcla de engomado reticulable en relación con la susceptibilidad de elaboración, la durabilidad y las propiedades al desgarro, al tiempo que se alcanza un nivel de adherencia suficiente.

B. Cargas

Negro de carbono industrial

La mezcla de engomado reticulable con azufre contiene como carga al menos un negro de carbono industrial LS con las propiedades definidas al comienzo del documento. La cantidad total del negro de carbono industrial LS asciende a 20 hasta 90 phr, preferiblemente se emplean 30 a 90 phr, de manera particularmente preferida 40 a 70 phr, siendo imaginable también una mezcla a base de dos o más negros de carbono industriales de este tipo.

Sorprendentemente, se ha comprobado que mediante el uso de un negro de carbono LS de este tipo, se puede reducir la histéresis de mezclas de engomado reticulables con azufre, lo cual conduce a una acumulación de calor reducida. Neumáticos con una mezcla de engomado de acuerdo con la invención, por ejemplo como mezcla de engomado del cinturón, experimentan con ello un claro aumento de la vida útil.

Además, en el caso del uso de un negro de carbono industrial LS de este tipo se manifiestan menores interacciones carga-carga, lo cual conduce a un refuerzo elevado en el caso de una histéresis baja.

El negro de carbono industrial LS utilizado de acuerdo con la invención presenta, en particular frente a los negros de carbono industriales N339 y N326, un elevado índice de absorción de aceite (OAN) conforme a la norma ASTM D2414, así como un elevado índice de absorción de aceite de la muestra de negro de carbono industrial comprimida (COAN) conforme a la norma ASTM D3493, esto conduce sorprendentemente a una elevada rigidez y a una menor

histéresis de la mezcla de engomado reticulable con azufre resultante. Se ha de partir del hecho de que el negro de carbono industrial LS, presenta, en el caso del empleo en mezclas de engomado reticulables con azufre, una gran superficie para la interacción, en particular con los componentes del caucho de la mezcla de engomado reticulable con azufre. A ello apunta el valor de COAN para el negro de carbono industrial LS. Además, la estructura del negro de carbono industrial LS se mantiene después de la compresión de la muestra de negro de carbono industrial LS o bien después de la incorporación del negro de carbono industrial LS en la mezcla de engomado reticulable con azufre.

El negro de carbono industrial LS presenta un índice de COAN elevado con respecto a los negros de carbono industriales N326 y N339. Esto permite concluir que la estructura sigue siendo eficaz también después de la compresión, es decir, después de la mezcladura dispuesta a continuación. Por consiguiente el negro de carbono industrial elegido de acuerdo con la invención presenta una elevada actividad de la superficie en la mezcla de engomado reticulable con azufre. Este efecto es sorprendente, dado que los índices de OAN a COAN disminuyen claramente por norma general, lo cual se ha de atribuir a la compresión del negro de carbono industrial.

Adicionalmente al negro de carbono industrial LS al menos contenido en la mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención, puede estar contenido también al menos otro negro de carbono industrial con otra especificación y respectivamente otras propiedades en la mezcla de caucho reticulable con azufre. Este al menos otro negro de carbono industrial puede estar contenido en cantidades de hasta 20 phr, preferiblemente de hasta 10 phr en la mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención.

Ácido silícico

La mezcla de engomado reticulable con azufre puede contener, para la mejora de las propiedades de desgarro, además, ácidos silícicos como cargas, ascendiendo la cantidad total de ácido silícico a 90 phr. Preferiblemente, se emplean 0,1 a 70 phr, de manera particularmente preferida 2 a 30 phr de al menos un ácido silícico. Este ácido silícico se emplea para este fin y, por lo tanto, en el marco del presente documento preferiblemente sin agentes de acoplamiento de silano, es decir, como una denominada carga inactiva.

El negro de carbono industrial LS puede estar contenido en la mezcla de engomado reticulable con azufre junto con al menos otro negro de carbono industrial y/o ácido silícico.

Si en la mezcla de engomado reticulable con azufre están contenidos ácidos silícicos, se puede tratar de ácidos silícicos habituales para mezclas de caucho de neumáticos. Es particularmente preferido cuando se utilice un ácido silícico precipitado, finamente dividido, que presenta una superficie CTAB (conforme a la norma ASTM D3765) de 30 a 350 m^2/g, preferiblemente de 120 a 250 m^2/g. Como ácidos silícicos pueden pasar a emplearse tanto ácido silícico convencional como el del tipo VN3 (nombre comercial) de la razón social Evonik, como también ácido silícicos altamente dispersables, los denominados ácidos silícicos HD (p. ej., Ultrasil 7000 de la razón social Evonik).

Otras cargas

Además, en la mezcla de engomado reticulable con azufre pueden estar contenidas pequeñas cantidades, de hasta 10 phr, preferiblemente de 0,1 a 10 phr, de cargas adicionales, tales como aluminosilicatos, greda, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio o geles de caucho.

Además, es imaginable que la mezcla de engomado reticulable con azufre contenga nanotubitos de carbono (nanotubos de carbono (CNT) incluidos CNTs discretos, las denominadas fibras de carbono huecas (HCF) y CNT modificados que contienen uno o varios grupos funcionales, tales como grupos hidroxi, carboxi y carbonilo).

También son imaginables como carga grafito y grafeno, así como las denominadas “cargas en fase dual de carbono-sílice”.

Preferiblemente, sin embargo, la mezcla de engomado reticulable con azufre está exenta de estas cargas adicionales, es decir, contiene preferiblemente menos de 0,001 phr de estas cargas adicionales.

C Activadores

La mezcla de engomado reticulable con azufre puede presentar activadores, tales como, por ejemplo, óxido de zinc y ácidos grasos (p. ej., ácido esteárico). Por lo tanto, el óxido de zinc no se considera en el marco del presente documento como carga. El óxido de zinc actúa en mezclas de engomado reticulable con azufre predominantemente como activador para el inicio de la reticulación de las cadenas poliméricas del caucho. Conjuntamente con ácido esteárico, se pone en marcha el proceso químico de la reticulación.

La cantidad de óxido de zinc en una mezcla de engomado reticulable con azufre oscila entre 1 y 15 phr, preferiblemente entre 3 y 13 phr, de manera particularmente preferida entre 6 y 10 phr. La cantidad de ácido graso, en particular ácido esteárico en una mezcla de engomado reticulable con azufre oscila entre 1 y 15 phr, preferiblemente ente 3 y 13 phr, de manera particularmente preferida entre 6 y 10 phr.

Durante el proceso químico-físico de la vulcanización, el óxido de zinc pasa a formar compuestos químicos. Así, por ejemplo, reacciona para dar estearato de zinc. Además de ello, las sustancias están ligadas en la matriz elastomérica.

D. Agentes

La mezcla de engomado reticulable con azufre puede contener también otros agentes para la unión de cargas, en particular negro de carbono industrial. En este caso, se puede tratar, por ejemplo, del compuesto ácido S-(3-aminopropil)tiosulfúrico dado a conocer en el documento EP 2589619 A1 y/o sus sales metálicas, con lo que, en particular en el caso de la combinación con al menos un negro de carbono industrial como carga resultan propiedades físicas muy buenas de la mezcla de engomado reticulable con azufre.

Agentes de la mezcla de engomado reticulable con azufre pueden estar añadidos en una cantidad de hasta 15 phr.

Agentes de acoplamiento

Para mejorar la capacidad de elaboración y para la unión del ácido silícico y otras cargas polares eventualmente presentes al caucho de dieno, pueden emplearse agentes de acoplamiento de silano en una mezcla de engomado reticulable con azufre. En este caso, pueden emplearse uno o varios agentes de acoplamiento de silano diferentes en combinación entre sí. La mezcla de engomado reticulable con azufre puede contener, por consiguiente, 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 la mezcladura del 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 un tratamiento previo (pre-modificación). Como agentes de acoplamiento de silano pueden utilizarse en este caso todos los agentes de acoplamiento de silano conocidos por el experto en la materia para el uso en una mezcla de engomado reticulable con azufre. Agentes de acoplamiento de este tipo, conocidos del estado de la técnica, son organosilanos bifuncionales que en el átomo de silicio poseen al menos un grupo alcoxi, cicloalcoxi o fenoxi como grupo de partida y que como otra funcionalidad presentan un grupo que puede pasar a formar parte, eventualmente después de la disociación, de una reacción química con los dobles enlaces del polímero.

Agentes de acoplamiento de silano pueden añadirse a la mezcla de engomado reticulable con azufre en una cantidad de hasta 15 phr. Preferiblemente, a la mezcla de engomado reticulable con azufre no se añaden agentes de acoplamiento de silano.

E. Coadyuvantes del proceso / Aditivos

Además, la mezcla de engomado reticulable con azufre puede contener coadyuvantes del proceso o bien aditivos habituales en proporciones en masa habituales. A estos aditivos pertenecen, por ejemplo, agentes protectores del envejecimiento, plastificantes, ceras, resinas, coadyuvantes de la masticación, coadyuvantes de elaboración y similares.

Coadyuvantes del proceso o bien aditivos pueden añadirse a la mezcla de engomado reticulable con azufre en una cantidad de hasta 70 phr.

Agentes protectores del envejecimiento

Como agentes protectores del envejecimiento pueden emplearse, 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) y otras sustancias. Agentes protectores del envejecimiento pueden añadirse a la mezcla de engomado reticulable con azufre en una cantidad de 2 a 8 phr.

Plastificantes

En la mezcla de engomado reticulable con azufre pueden estar presentes todavía hasta 70 phr, preferiblemente 0,1 a 60 phr de al menos un plastificante. A ellos pertenecen todos los plastificantes conocidos por el experto en la materia, tales como plastificantes de aceite mineral aromáticos, nafténicos o parafínicos, tales como, p. ej., MES (siglas inglesas de solvato de extracción suave) o TDAE (siglas inglesas de extracto aromático de destilado tratado) o aceites de caucho-a-líquido (RTL) o aceites de biomasa-a-líquido, preferiblemente con una proporción en masa de compuestos aromáticos policíclicos menor que 3 % conforme al método IP 346 (BTL; tal como se da a conocer en el

documento DE 10 2008 037 714 A1) o aceites a base de materias primas renovables (tales como, p. ej., aceite de colza, aceites de terpenos (p. ej., aceites de naranja) o cauchos sintéticos o resinas plastificantes o polímeros líquidos (tales como BR líquido), cuyo peso molecular medio (determinación mediante GPC = cromatografía de permeación en gel, basado en la norma BS ISO 11344:2004) se encuentra entre 500 y 20000 g/mol. Si en la mezcla de engomado reticulable con azufre se emplean polímeros líquidos como plastificantes, entonces estos no pasan a formar parte como caucho en el cálculo de la composición de la matriz polimérica (cálculo phr).

En el caso de utilizar aceite mineral, éste se elige preferiblemente del grupo consistente en DAE (extractos aromáticos destilados) y/o RAE (extracto aromático residual) y/o TDAE (extractos aromáticos destilados tratados) y/o MES (disolventes extraídos suaves) y/o aceites nafténicos.

Ceras

A la mezcla de engomado reticulable con azufre pueden añadirse ceras como coadyuvantes del proceso.

Resinas

También la mezcla de engomado reticulable con azufre puede contener resinas, en particular resinas adhesivas, que no son resinas plastificantes.

Coadyuvantes de la masticación

Coadyuvantes de la masticación, tales como, por ejemplo, disulfuro de 2,2'-dibenzamidodifenilo (DBD) pueden añadirse a la mezcla de engomado reticulable con azufre.

Coadyuvantes de la elaboración

Coadyuvantes de la elaboración, tales como, por ejemplo, sales de ácidos grasos, jabones de zinc y/o ésteres de ácidos grasos y sus derivados, tales como, por ejemplo, PEG-ésteres de ácido carboxílico pueden estar contenidos en la mezcla de engomado reticulable con azufre.

F Reguladores de la vulcanización

Además, la mezcla de engomado reticulable con azufre puede contener sustancias que influyen en la vulcanización en forma de reguladores de la vulcanización, tales como aceleradores de la vulcanización, retardadores de la vulcanización y activadores de la vulcanización en cantidades habituales, con el fin de controlar el tiempo necesario y/o la temperatura necesaria de la vulcanización y mejorar las propiedades del vulcanizado.

Reguladores de la vulcanización pueden añadirse a la mezcla de engomado reticulable con azufre en una cantidad de 0,1 a 15 phr.

Los aceleradores de la vulcanización pueden elegirse en este caso, por ejemplo, de los siguientes grupos de aceleradores: aceleradores de tiazol, tales como, p. ej., 2-mercaptobenzotiazol, aceleradores de sulfenamida, tales como, p. ej., benzotiazil-2-ciclohexilsulfenamida (CBS), aceleradores de guanidina, tales como, p. ej., N,N'-difenilguanidina (DPG), aceleradores de ditiocarbamato, tales como, p. ej., dibencilditiocarbamato de zinc, disulfuros, tiofosfatos. Los aceleradores pueden emplearse también en combinación entre sí, pudiendo resultar efectos sinérgicos. DCBS es un acelerador de la vulcanización a base de 2-benzotiazil-N,N-di-ciclohexil-sulfenamida y pertenece al grupo de las sufenamidas.

Aceleradores de la vulcanización pueden añadirse a la mezcla de engomado reticulable con azufre en una cantidad de 0,1 a 2 phr.

G Azufre y/o Donantes de azufre

La vulcanización se lleva a cabo en presencia de azufre y/o donantes de azufre, pudiendo actuar algunos donantes de azufre al mismo tiempo como aceleradores de la vulcanización. Azufre o donantes de azufre se añaden en la última etapa de mezcladura en las cantidades habituales para el experto en la materia (0,4 a 8 phr, azufre preferiblemente en cantidades de 0,4 a 4 phr) a la mezcla de engomado reticulable con azufre. La vulcanización puede tener lugar también en presencia de cantidades muy pequeñas de azufre en combinación con sustancias donantes de azufre.

H Sistema adhesivo

La mezcla de engomado reticulable con azufre contiene un sistema adhesivo. En función de que la mezcla de engomado reticulable con azufre se haya de emplear para soportes de resistencia textiles o metálicos, pasa a emplearse un sistema adhesivo para la adhesión caucho-textil o un sistema adhesivo para la adhesión caucho-metal.

Si la mezcla de engomado reticulable con azufre se emplea para el engomado de soportes de resistencia metálicos, en particular cable de acero, se utiliza preferiblemente un sistema adhesivo de cable de acero sobre la base de sales de cobalto orgánicas y resinas de refuerzo y más de 2,5 phr de azufre.

Sal de cobalto orgánica

Las sales de cobalto orgánicas se emplean habitualmente en cantidades de 0,1 a 3 phr, preferiblemente en cantidades de 0,2 a 2 phr. Como sales de cobalto pueden utilizarse, p. ej., estearato, borato, borato-alcanoatos, naftenato, rodinato, octoacto, adipato de cobalto, etc.

Resina a base de resorcina y donante de formaldehido

La adherencia de caucho a soportes de resistencia textiles tiene lugar a través de impregnación,(p. ej., con resinas de resorcina-formaldehído en combinación con látices de caucho, RFL-Dip) en el procedimiento directo con mezclas adhesivas o través de soluciones adhesivas a base de caucho no vulcanizado con poliisocianatos.

Resinas a base de resorcina y donantes de formaldehido pueden añadirse a la mezcla de engomado reticulable con azufre en una cantidad de 0,1 a 6 phr.

Resina de refuerzo

La adherencia caucho-metal puede verse influida positivamente mediante la adición de las denominadas resinas de refuerzo en la mezcla de engomado reticulable con azufre. Como resinas de refuerzo son conocidas, por ejemplo, lignina, resinas de fenol-formaldehído con endurecedores y resinas poliméricas.

Resinas de refuerzo pueden añadirse a la mezcla de engomado reticulable con azufre en una cantidad de hasta 6 phr.

Para mejorar la adherencia de caucho-metal en el caso de utilizar soportes de resistencia basados en metal pueden utilizarse sales de cobalto y/o un sistema de resorcina-formaldehído como aditivos para la mezcla de engomado reticulable con azufre. Para mejorar la adherencia de caucho-textil en el caso de utilizar soportes de resistencia basados en textil, puede utilizarse un sistema de resorcina-formaldehído-ácido silícico como adición para la mezcla de engomado reticulable con azufre.

Como resinas de refuerzo pueden emplearse resinas de resorcina-formaldehído, por ejemplo resinas de resorcina-hexametoximetilmelamina (HMMM) o resinas de resorcina-hexametilentetramina (HEXA) o resinas fenólicas modificadas, por ejemplo de los tipos Alnovol®. De las resinas de resorcina pueden emplearse también los condensados previos.

Neumáticos de vehículos

Los neumáticos de vehículos están reforzados con soportes de resistencia textiles o metálicos, por ejemplo con cable de acero con latón, con el fin de resistir elevadas solicitaciones mecánicas. Los neumáticos de vehículos presentan, por ejemplo, cable de acero latonado en el cinturón, en el núcleo del talón y, eventualmente, en la carcasa. Con el fin de garantizar la durabilidad de la asociación caucho-soporte de resistencia, la mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención a embutir debe mostrar una buena adherencia con el soporte de resistencia, no debiendo ser perjudicada la adherencia mediante el envejecimiento y el almacenamiento en húmedo. Los vulcanizados deben presentar, además, una elevada resistencia dinámica y mecánica y una baja tendencia a la formación y el desarrollo de grietas.

De mediciones y simulaciones es conocido que en el caso de neumáticos de vehículos (denominados en lo que sigue también neumáticos), en particular en el caso de neumáticos de camiones (neumáticos de LKW (siglas alemanas de camión)), en la zona de los cantos del cinturón se manifiestan durante el empleo solicitaciones térmicas y mecánicas muy elevadas. Estas solicitaciones térmicas y mecánicas actúan negativamente sobre la durabilidad de los componentes del neumático en esta zona.

El empleo del método de elementos finitos (FEM) un método de simulación, muestra, además, que en relación con las solicitaciones en la zona del cinturón, un aumento de la rigidez del engomado en el cinturón repercute

positivamente sobre la durabilidad del neumático. Una acumulación de calor lo más baja posible de las mezclas repercute asimismo de forma positiva sobre la durabilidad del neumático.

De acuerdo con una ejecución de la invención, en el caso de los soportes de resistencia se trata de soportes de resistencia metálicos. La mejora de la adherencia y del comportamiento al desgarro repercute de manera particularmente ventajosa en el caso de soportes de resistencia metálicos, dado que estos, en el caso de una pérdida de adherencia y de formación de grietas están expuestos de manera reforzada a la corrosión, lo cual perjudica fuertemente la vida útil del neumático de vehículo.

La mezcla de engomado reticulable con azufre puede emplearse para el engomado de los más diversos componentes del neumático, tales como el núcleo del talón, los recubrimientos del talón, el cinturón, la carcasa o las bandas del cinturón, pudiendo proveerse también varios componentes dentro de un neumático de la mezcla de acuerdo con la invención, es decir, por norma general, calandrarse.

Una prolongación particularmente elevada de la vida útil de neumáticos de vehículos puede alcanzarse cuando las capas del cinturón, metálicas por norma general, son provistas de la mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención. Un neumático que presenta un cinturón con la mezcla de acuerdo con la invención como engomado del cinturón y que está constituido y está vulcanizado según procedimientos convencionales, se distingue por una muy buena durabilidad del cinturón.

Alternativa o paralelamente a ello, la carcasa puede ser provista de la mezcla de engomado reticulable con azufre. En este caso se trata preferiblemente de la carcasa de cable de acero de un neumático de un vehículo industrial.

La mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención se adecua, por ejemplo, para uso para la producción de los componentes internos de un neumático de vehículo, en particular de una llanta neumática de vehículo tales como bandas de los cantos del cinturón o placa inferior de la banda de rodadura, así como soportes de resistencia engomados, por ejemplo realizados como vendajes enrollados, capas del cinturón, carcasa, perfil del núcleo, núcleo de acero y refuerzo del talón.

Preferiblemente, en el caso del neumático de vehículos se trata de una llanta neumática de vehículos.

El método de los elementos finitos (FEM) es un procedimiento para estimar el comportamiento también de componentes complejos mediante cálculos por computadora. Si se conocen las condiciones límite correctas de una construcción (geometría, material, así como las cargas), entonces con los cálculos del FEM se puede predecir el comportamiento de un componente, sin la construcción laboriosa y costosa de prototipos, así como del ensayo correspondiente, pero mediante el FEM no se pueden determinar las composiciones químicas de mezclas o bien preparados, únicamente pueden estimarse las propiedades deseadas para la reacción de un componente, por ejemplo para un neumático de vehículo.

La dureza Shore-A (dureza de presión de la bola) es la resistencia frente a la introducción de un cuerpo esférico y se determina conforme a la norma DIN 53 505/ISO 2039. Se mide como la relación a base de la fuerza de compresión y de la superficie que resulta durante la compresión. Según la norma DIN 53 505, el examen se lleva a cabo con una bola de acero endurecida y pulida con un diámetro de 5 mm.

La determinación de la elasticidad del rebote según la norma DIN 53 512 sirve para la valoración del comportamiento de elasticidad del caucho vulcanizado en el caso de una solicitación de choque. Un martillo de péndulo (peña del martillo) definido golpea sobre una probeta de caucho vulcanizado. La elasticidad del rebote se calcula en virtud de la desviación del martillo.

En el caso del ensayo de tracción conforme a la norma DIN 53 504 se sujetan probetas de caucho normalizadas en una máquina de ensayo de tracción y se estiran con una velocidad de avance constante hasta el desgarro. En el caso de este examen, se registra el transcurso de la fuerza requerida y de la extensión y, a partir de ello, se establece un diagrama de alargamiento por tracción. Parámetros individuales importantes son la resistencia y el alargamiento de rotura.

La invención se ha de explicar ahora con mayor detalle con ayuda de Ejemplos comparativos y de realización que están recopilados en la Tabla 3.

En el caso de todos los ejemplos de mezcla contenidos en las Tablas, los datos cuantitativos indicados son partes en peso que se refieren a 100 partes en peso de caucho total (phr). Las mezclas de engomado comparativas reticulables con azufre están caracterizadas con V, la mezcla de engomado reticulable con azufre de acuerdo con la invención está caracterizada con E. Las mezclas V(1) y V(2) son mezclas de engomado reticulable con azufre que contienen negros de carbono industriales habituales. La mezcla V(1) contiene un negro de carbono industrial del tipo N 339 y la mezcla V(2) contiene un negro de carbono industrial del tipo N 326. La mezcla E contiene, por el

contrario, un negro de carbono industrial CD2056 de la razón social Birla Carbon, que corresponde a la especificación del negro de carbono industrial LS. Los parámetros de los tipos de negro de carbono industriales están recopilados en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

Negro de carbono industrial	Contenida en mezcla	Índice de adsorción de yodo [mg/g]	OAN [ml/100g]	C-OAN [ml/100g]	NSA [m^2/g]	STSA [m^2/g]
N 339	V(1)	90	120	99	91	86
N 326	V(2)	82	72	68	78	76
LS (CD2056)	E	92	135	112	89	87

La preparación de la mezcla de engomado reticulable con azufre tuvo lugar bajo condiciones habituales en varias etapas en un mezclador tangencial de laboratorio. A partir de todas las mezclas de engomado se prepararon probetas mediante vulcanización durante 20 minutos a presión a 160 ºC, y con estas probetas se determinaron las propiedades de materiales típicas para la industria del caucho con los procedimientos de ensayo indicados en lo que sigue.

- dureza Shore-A a temperatura ambiente y 70 ºC conforme a la norma DIN 53 505/ISO 2039
- elasticidad de rebote a temperatura ambiente y 70 ºC conforme a la norma DIN 53 512,
- resistencia a la tracción a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53 504
- alargamiento de rotura a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 54 504
- valor de tensión (módulo) a un alargamiento del 50 % (M50), a un alargamiento del 100 % (M100) y a un alargamiento del 200 % (M200) a temperatura ambiente conforme a la norma DIN 53504

Tabla 3

Componentes	**Unidad**	**V(1)**	**V(2)**	**E**
Caucho natural	phr	100	100	100
Negro de carbono industrial N 339	phr	57	-	-
Negro de carbono industrial N 326	phr	-	60	-
Negro de carbono industrial LS (CD2056)	phr	-	-	57
Ácido silícico	phr	4	4	4
Coadyuvante del proceso	phr	7,7	7,7	12,2
Agente protector del envejecimiento	phr	3,8	3,8	4,5
Sal de cobalto orgánica	phr	1,0	1,0	0,65
Resina a base de resorcina y donante de formaldehído	phr	4,3	4,3	3,3
Óxido de zinc	phr	8	8	8
Acelerador	phr	0,8	0,8	1,1
Azufre	phr	4,4	4,4	5,4
Propiedades		con N 339	con N 326	con CD 2056
Dureza Shore A a TA	Shore A	78	74	75
Dureza Shore A a 70 °C	Shore A	74	70	72
Elasticidad de rebote a TA	%	39	40	40
Elasticidad de rebote a 70°C	%	51	54	55
Resistencia a la tracción a TA	MPa	15	21	16
Alargamiento de rotura a TA	%	276	425	283
Valor de tensión al 50 %	MPa	2,4	1,9	2,4
Valor de tensión al 100 %	MPa	4,6	3,6	4,8
Valor de tensión al 200 %	MPa	11,4	8,9	11,8

La elasticidad de rebote determinada a 70 ºC es un indicador para la resistencia a la rodadura de la llanta de un neumático de vehículo hecha a partir de la mezcla de engomado respectiva. Un valor elevado apunta a una resistencia a la rodadura menor de la llanta neumática de vehículo hecha a partir de esta mezcla de engomado. Con

55 %, esta mezcla de engomado E se representa como muy ventajosa. La resistencia a la rodadura es una medida para la pérdida de energía mediante una llanta neumática de vehículo en funcionamiento del vehículo.

El valor de tensión representa una medida para la rigidez de la llanta neumática de vehículo hecha en cada caso a partir de la mezcla de engomado reticulada con azufre. También aquí se manifiestan sorprendentemente claras ventajas para la mezcla de engomado E reticulada con azufre. Las tres mezclas de engomado reticuladas con azufre presentan una dureza equiparable, de modo que una comparación de los datos característicos resultantes permite sacar deducciones sobre el posterior uso de la mezcla de engomado reticulada con azufre respectiva en la llanta neumática de vehículo. Sorprendentemente bien se presenta la mezcla de engomado reticulada con azufre E.

Con el uso del negro de carbono industrial LS en la mezcla de engomado reticulada con azufre E de acuerdo con la invención se posibilita una optimización de la rigidez y de la acumulación de calor para mezclas de engomado en la zona del canto del cinturón, que conduce a una durabilidad de la llanta neumática de vehículo mejorada en comparación con mezclas de engomado reticuladas con azufre que presentan los tipos de negro de carbono industriales N326 y N339 (mezclas comparativas V(1) y V(2)).

Con respecto a la mezcla de engomado comparativa V(1) reticulada con azufre con el negro de carbono industrial N339, la mezcla de engomado reticulada con azufre E de acuerdo con la invención presenta una elasticidad de rebote mayor y mejor para este empleo a 70 ºC, esto conduce a una reducción de la resistencia de rodadura de la llanta neumática de vehículo hecha a partir de la mezcla de engomado reticulada con azufre E.

Con respecto a la mezcla de engomado comparativa V(2) reticulada con azufre con el negro de carbono industrial N326, la mezcla de engomado reticulada con azufre de acuerdo con la invención con el negro de carbono industrial LS presenta sorprendentemente una mayor rigidez.

El negro de carbono industrial LS, por ejemplo el negro de carbono industrial CD2056 presenta una superficie relativamente pequeña de 89 m^2/g, pero una elevada estructura de 135 ml/100 g, en relación con los negros de carbono industriales N326 y N339 empleados en las mezclas comparativas V(1) y V(2). La escasa superficie posibilita una menor acumulación de calor (elasticidad de rebote a 70 ºC), la elevada estructura un gran refuerzo, a saber, rigidez en la mezcla de engomado reticulada con azufre, por ejemplo M200. El conflicto objetivo que resulta se resuelve con el negro de carbono industrial LS de manera sorprendente a un nivel claramente elevado.

REIVINDICACIONES

1. Mezcla de engomado reticulable con azufre para soportes de resistencia en productos elastoméricos, en particular en neumáticos de vehículos, que contiene al menos un caucho de dieno, al menos un negro de carbono industrial y un sistema adhesivo, caracterizada por que un negro de carbono industrial LS presenta una superficie específica NSA conforme a la norma ASTM D6556-04 entre 85 y 95 m^2/g y una estructura, derivada del índice de absorción de aceite OAN conforme a la norma ASTM D2414 entre 125 y 145 ml/100 g y una estructura después de la compresión de la muestra de negro de carbono industrial LS, derivada del índice de absorción de aceite COAN conforme a la norma ASTM D3493, entre 105 y 117 ml/100 g.

2. Mezcla de engomado reticulable con azufre según la reivindicación 1, caracterizada por que el negro de carbono industrial LS presenta una superficie específica NSA conforme a la norma ASTM D6556-04 entre 87,5 y 92,5 m^2/g.

3. Mezcla de engomado reticulable con azufre según la reivindicación 1, caracterizada por que el negro de carbono industrial LS presenta una estructura, derivada del índice de absorción de aceite OAN conforme a la norma ASTM D2414, entre 130 ml/100 g y 140 ml/100 g.

4. Mezcla de engomado reticulable con azufre según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el negro de carbono industrial LS presenta un índice de absorción de yodo conforme a la norma ASTM D1510 de ≥ 92 ± 0,36 mg/g, un índice de absorción de aceite OAN conforme a la norma ASTM D2414 de ≥ 135 ± 0,35 ml/100 g, un índice de absorción de aceite de la muestra de negro de carbono industrial LS comprimida C-OAN conforme a la norma ASTM D3493 de ≥ 112 ± 0,53 ml/100 g, una superficie específica NSA conforme a la norma ASTM D6556 de ≤ 89 ± 0,69 m^2/g y una superficie STSA específica, accesible para el caucho, conforme a la norma ASTM D6556 de ≥ 87 ± 0,69 m^2/g.

5. Mezcla de engomado reticulable con azufre según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene al menos 20 a 90 phr del negro de carbono industrial LS.

6. Mezcla de engomado reticulable con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene al menos 70 phr de caucho natural.

7. Mezcla de engomado reticulable con azufre según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que contiene 0,1 a 90 phr de de al menos un ácido silícico.

8. Mezcla de engomado reticulable con azufre según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que en la mezcla de engomado reticulable con azufre está embutido al menos un soporte de resistencia, en particular un soporte de resistencia metálico.

9. Mezcla de engomado reticulable con azufre según al menos una de las reivindicaciones precedentes, caracterizada por que el sistema adhesivo es un sistema adhesivo de cable de acero sobre la base de sales de cobalto orgánicas y resinas de refuerzo y más de 2,5 phr de azufre.

10. Uso de una mezcla de engomado reticulable con azufre según una de las reivindicaciones precedentes, caracterizado por que sirve para la producción de los componentes internos de un neumático de vehículo, en particular de una llanta neumática de vehículo, tales como bandas de los cantos del cinturón o placa inferior de la banda de rodadura, así como soportes de resistencia engomados, por ejemplo realizados como vendajes enrollados, capas del cinturón, carcasa, perfil del núcleo, núcleo de acero y refuerzo del talón.

11. Neumático de vehículo, en particular llanta neumática de vehículo, que presenta una mezcla de engomado reticulada con azufre según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9.

12. Neumático de vehículo según la reivindicación 11, caracterizado por que presenta un engomado del cinturón a base de la mezcla de engomado reticulable con azufre según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9.

13. Neumático de vehículo, en particular llanta neumática de vehículo, según una de las reivindicaciones 11 o 12, caracterizado por que presenta un engomado de la carcasa a base de la mezcla de engomado reticulable con azufre según al menos una de las reivindicaciones 1 a 9.