

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 437 568**

51 Int. Cl.:

C08G 8/24 (2006.01)

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 61/06 (2006.01)

C08L 61/12 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **17.11.2004 E 04811267 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.09.2013 EP 1699838**

54 Título: **Resinas novolaca y composiciones de caucho que las comprenden**

30 Prioridad:

20.11.2003 US 523333 P

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

13.01.2014

73 Titular/es:

**SI GROUP, INC. (100.0%)
2750 BALLTOWN ROAD
SCHENECTADY, NY 12309, US**

72 Inventor/es:

**HOWARD, SCOTT L.;
AUBE, TODD M.;
BANACH, TIMOTHY EDWARD y
LAMB, JAMES J.**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 437 568 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

Resinas novolaca y composiciones de caucho que las comprenden

Campo de la invención

5 La presente invención se refiere a resinas novolaca que se preparan, entre otros, con uno o más alquifenoles. La invención se refiere además a composiciones que comprenden las resinas novolaca, tales como composiciones de caucho, y a productos que se obtienen con las mismas. La presente invención se refiere también a un procedimiento para preparar una composición de caucho.

Antecedentes de la invención

10 En la industria del caucho se han usado resorcinol y resinas de resorcinol-formaldehído en composiciones de caucho y adhesivos. Sin embargo, uno de los problemas asociados con resorcinol y resinas a base de resorcinol-formaldehído convencionales es la elevada formación de humo de estas resinas durante la elaboración del caucho. Por consiguiente, en la técnica se han realizado varios intentos para resolver este problema. Véanse, por ejemplo las patentes de EE.UU. N^{os}. 5.936.056 y 5.945.500. Sin embargo, sigue existiendo la necesidad de una resina que no forme humo o tenga niveles aceptables de formación de humo pero que ofrezca satisfactoriamente las ventajas que proporcionan las resinas convencionales (que forman humo).

15 Se mencionan resinas de resorcinol y/o composiciones de caucho en las patentes de EE.UU. N^{os}. 4.031.288; 4.167.540; 4.889.891; 5.030.692; 5.206.289; 5.238.991; 5.922.797; 5.936.056; 5.945.500; 6.448.318; y 6.472.457.

Resumen de la invención

La presente invención proporciona resinas novolaca que se preparan haciendo que reaccionen:

- 20 (a) 1-30% en peso de uno o más alquifenoles;
- (b) 5-25% en peso de resorcinol;
- (c) al menos 45% en peso de fenol; y
- (d) uno o más aldehídos;

en donde dichos % en peso se refieren al peso total de componentes (a), (b), y (c).

25 La presente invención también proporciona composiciones de caucho que comprenden las presentes resinas novolaca.

Además, la presente invención proporciona un procedimiento para preparar una composición de caucho. En una realización, el procedimiento incluye:

- 30 (a) mezclar uno o más aceites y una o más resinas novolaca para proporcionar una composición novolaca-aceite; y
- (b) mezclar la composición novolaca-aceite con uno o más compuestos de caucho.

Descripción detallada

La presente invención proporciona resinas novolaca que se preparan con 1-30% en peso de alquifenoles, por ejemplo 1-20 en peso o 5-20% en peso, referidos al peso total de monómeros fenólicos usados en la preparación.

35 En una realización, la presente invención proporciona resinas novolaca que se preparan haciendo que reaccionen:

- (a) 1-30% en peso de uno o más alquifenoles (por ejemplo 1-25 en peso, 1-20% en peso, 5-20 en peso, o 5-1,5% en peso);
- (b) 5-25% en peso de resorcinol (por ejemplo 5-20 en peso, o 5-1,5% en peso);
- 40 (c) al menos 45% en peso de fenol (por ejemplo 50-90% en peso, 60-90% en peso, 65-90% en peso, o 70-85% en peso); y
- (d) uno o más aldehídos;

en donde dichos % en peso se refieren al peso total de componentes (a), (b), y (c).

Los alquifenoles son fenoles que tienen uno o más grupos alquilo. Los alquifenoles pueden tener grupos alquilo en posiciones orto, meta, y/o para del fenol. En una realización, los alquifenoles incluyen aquellos que tienen un grupo

alquilo ("mono-alquilfenoles"). En otra realización, los alquilfenoles incluyen aquellos que tienen dos grupos alquilo ("di-alquilfenoles").

5 En una realización, los grupos alquilo de los alquilfenoles tienen al menos 4 átomos de carbono, por ejemplo, al menos 8, al menos 12, al menos 16, al menos 20, o al menos 24 átomos de carbono. Generalmente, los grupos alquilo comprenderán menos de 60 átomos de carbono, por ejemplo menos de 40, menos de 35, menos de 30, o 28 o menos átomos de carbono.

Ejemplos del uno o más aldehídos incluyen formaldehído, metilformcel, butilformcel, acetaldehído, propionaldehído, butiraldehído, crotonaldehído, benzaldehído, y furfural. En una realización, el uno o más aldehídos incluyen formaldehído.

10 Las presentes resinas novolaca se pueden preparar de cualquier modo adecuado. Por ejemplo, en una realización, se hace que reaccionen en primer lugar fenoles que no son resorcinol con uno o más aldehídos en presencia de un catalizador (por ejemplo un catalizador ácido, por ejemplo un catalizador de ácido sulfónico tal como ácido p-tolueno sulfónico o ácido dodecibenceno sulfónico) para formar una primera resina. A continuación se pueden añadir a la primera resina resorcinol y opcionalmente más fenoles que no son resorcinol, a lo que sigue adición de más aldehído.

15 En una realización, las presentes resinas novolaca comprenden menos de 5% en peso de resorcinol libre, por ejemplo menos de 3% en peso, menos de 1% en peso, menos de 0,5% en peso, o aproximadamente 0% en peso.

20 En una realización, las presentes resinas novolaca se usan en composiciones de caucho, esto es composiciones que comprenden uno o más compuestos de caucho. Preferiblemente, las composiciones de caucho son composiciones de caucho vulcanizables.

25 Ejemplos de compuestos de caucho incluyen cauchos tanto naturales como sintéticos. Polímeros representativos de caucho sintético incluyen los polímeros de butadieno. Los polímeros de butadieno incluyen aquellos polímeros que tienen propiedades similares a las del caucho, que se preparan polimerizando butadieno solo o con otro u otros compuestos polimerizables etilénicamente insaturados, tales como estireno, metilestireno, metil isopropenil cetona y acrilonitrilo. Ejemplos adicionales de cauchos sintéticos incluyen cauchos de neopreno. También se pueden emplear caucho (butilo) de isobutileno y caucho de etilenopropileno (EPDM).

En una realización, la relación en peso del uno o más compuestos de caucho a la resina novolaca está en el intervalo de 99:1 a 90:10, por ejemplo en el intervalo de 99:1 a 95:5.

30 La composición de caucho también puede comprender un donador de metileno. Donadores de metileno adecuados incluyen, por ejemplo, hexametilentetramina (HMTA), di-, tri-, tetra-, penta-, o hexa-N-metilol-melamina o sus derivados esterificados, parcial o totalmente esterificados, por ejemplo hexametoximetilmelamina (HMMM), oxazolidina o N-metil-1,3,5-dioxazina.

35 La composición de caucho de esta invención también puede incluir uno o más aditivos, por ejemplo aditivos que se seleccionan entre el grupo que consiste en azufre, negro de carbono, óxido de cinc, sílice, anti-oxidante, estearatos, aceleradores, cobalto, y promotores de adhesión. En una realización, la composición de caucho no contiene cobalto.

En una realización, la composición de caucho comprende además un material reforzante. Ejemplos de materiales reforzantes incluyen nailon, rayón, poliéster, aramida, vidrio, acero (chapado con latón, cinc o bronce) u otras composiciones orgánicas o inorgánicas. Estos materiales reforzantes pueden estar, por ejemplo, en forma de filamentos, fibras, cordones o tejidos.

40 En una realización, la composición de caucho comprende uno o más aceites. Aceites adecuados incluyen, por ejemplo, aceites minerales y aceites que se obtienen de modo natural. Ejemplos de aceites que se obtienen de modo natural incluyen, por ejemplo, tall oil, aceite de linaza, y/o aceite de tung. Ejemplos de tall oil comercial incluyen, por ejemplo SYLFAT FA1 de Arizona Chemicals y PAMAK C40S de Hercules Canada. En una realización, la composición de caucho comprende menos de 5% en peso del uno o más aceites, tal como menos de 2% en peso, menos de 1% en peso, menos de 0,6% en peso, menos de 0,4% en peso, menos de 0,3% en peso, o menos de 0,2% en peso, referido al peso total de compuestos de caucho en la composición. En una realización, la composición de caucho comprende al menos de 0,01% en peso del uno o más aceites, por ejemplo al menos 0,05% en peso o al menos de 0,1% en peso, referido al peso total de compuestos de caucho en la composición. La presencia de un aceite en la composición de caucho puede ayudar a proporcionar una flexibilidad mejorada de la composición de caucho después de la vulcanización.

55 Un aspecto de la invención se refiere a un procedimiento para formar la composición de caucho. En una realización, el procedimiento para formar la composición de caucho comprende mezclar una o más resinas novolaca (por ejemplo las resinas novolaca anteriormente descritas) con uno o más aceites (por ejemplo, los aceites anteriormente descritos, tales como los aceites que se obtienen de modo natural anteriormente descritos) para formar una mezcla resina novolaca-aceite, y mezclar la mezcla resina novolaca-aceite con uno o más compuestos de caucho (por ejemplo, uno o más de los compuestos de caucho anteriormente descritos). El premezclado de la resina novolaca y

el aceite antes de combinarlos con los compuestos de caucho puede dar como resultado mejor flexibilidad de la composición de caucho después de la vulcanización y/o una reducción del aceite que se necesita usar.

En una realización, la composición resina novolaca-aceite comprende 0,5-20% en peso del uno o más aceites, por ejemplo 1-15% en peso o 2-10% en peso, referido al peso total de la composición.

- 5 En una realización, la relación en peso del uno o más compuestos de caucho en la composición de caucho a la composición novolaca-aceite es 99:1 a 80:20, por ejemplo 98:2 a 90:10.

10 Las presentes composiciones de caucho son útiles para fabricar (partes de) una amplia diversidad de productos, que incluyen, por ejemplo, neumáticos, mangueras, cintas tractoras, cintas transportadoras, rodillos de impresoras, tacones de caucho para calzado, suelas de caucho para calzado, escurridores de caucho, alfombrillas para automóviles, guardabarros para camiones, forros para molinos de bolas y burletes. En una realización, se usan las composiciones para fabricar revestimientos superficiales de cintas de malla.

15 En una realización preferida, la invención se refiere a un neumático que comprende una resina novolaca que contiene monómeros fenólicos, en donde 1-40% en peso de los monómeros fenólicos en la resina son alquifenoles. La resina novolaca puede contener (a) 1-30% en peso de alquifenoles; (b) 5-25% en peso de resorcinol; (c) al menos 45% en peso de fenol; y (d) uno o más aldehídos; en donde los porcentajes en peso se refieren al peso total de componentes (a), (b), y (c). Los grupos alquilo en los alquifenoles pueden ser uno o más grupos alquilo C₄-C₆₀ o uno o más grupos alquilo C₂₄-C₂₈.

Ejemplos

20 Los siguientes ejemplos se dan como realizaciones particulares de la invención y para poner de manifiesto la práctica y ventajas de la misma. Se ha de entender que los ejemplos se dan a modo de ilustración y no tienen la intención de limitar en modo alguno la patente ni las reivindicaciones que siguen.

Glosario

Abreviatura	Ingrediente (Proveedor)
Caucho	caucho natural "SIR 10" (Aslett Rubber).
N-326	negro de carbono (Degussa).
TMQ	antioxidante de trimetilquinona para fenileno (Uniroyal).
6DDP	antioxidante de diamina (Vanderbilt).
Cobalto	manobond680Cobalto (OM Group).
Azufre Crystex	agente vulcanizante de azufre (Flexsys).
DCBS	diciclobenzotiazol sulfonamida (Flexsys).
HMMM	hexametilmetoxiamina "Cyrez 963" (Cytec).
Tall oil	"Sylfat FA1" (Arizona Chemicals).

RESINA 1

25 Se cargaron en un matraz 355 g de una mezcla de alquifenoles que tenían grupos alquilo en el intervalo de aproximadamente 24-28 átomos de carbono (LCAP24-28 de Schenectady International), 974 g de fenol, y 14 g de ácido dodecibenceno sulfónico (catalizador) y se mezclaron al tiempo que se calentaba el matraz a 90°C. A continuación se añadieron lentamente al matraz 410 g de formaldehído (disolución acuosa al 50%) al tiempo que se mantenía la temperatura en el intervalo de 90-100°C. Tras la terminación de la reacción consiguiente, se añadieron al matraz (90°C) 355 g de resorcinol y 1862 g de fenol. A continuación se añadieron lentamente 520 g de formaldehído al tiempo que se mantenía el matraz a 90°C. Tras la terminación de la reacción consiguiente, se añadieron 1,8 diazabicyclo (5,4,0) undeceno-7 ("DBU") para neutralizar la mezcla en el matraz. Se destilaron el agua y el fenol sin reaccionar de la mezcla primero a 170°C y a presión atmosférica y a continuación a 180°C a 9,9 kPa.

35 En el monómero de partida, los porcentajes en peso de los monómeros fenólicos son aproximadamente 10% de LCAP24-28, 10% de resorcinol y 80% de fenol, referidos al peso total de los monómeros fenólicos. Para el producto final, los porcentajes en peso de los monómeros fenólicos son aproximadamente 20% de LCAP24-28, 20% de resorcinol y 60% de fenol, referidos al peso total de los monómeros fenólicos.

RESINA 2

- Se cargaron en un matraz 600 g de para-t-butilfenol ("pTBP"), 729 g de fenol, y 12 g de ácido dodecilbenceno sulfónico (catalizador) y se mezclaron al tiempo que se calentaba el matraz a 90°C. A continuación se añadieron lentamente al matraz 441 g de formaldehído (disolución acuosa al 50%) al tiempo que se mantenía la temperatura en el intervalo de 90-100°C. Tras la terminación de la reacción consiguiente, se añadieron al matraz (90°C) 300 g de resorcinol y 1380 g de fenol. A continuación se añadieron lentamente 560 g de formaldehído al tiempo que se mantenía el matraz a 90°C. Tras la terminación de la reacción consiguiente, se añadieron 6 g de DBU para neutralizar la mezcla en el matraz. Se destilaron el agua y el fenol sin reaccionar de la mezcla primero a 170°C y a presión atmosférica y a continuación a 180°C a 9,9 kPa.
- 5
- 10 La resina novolaca obtenida mediante este procedimiento se mezcló en estado fundido a continuación con 65 g de Tall oil a una temperatura en el intervalo de 140°C a 160°C.

RESINA 3

- Se cargaron en un matraz 526 g de para-dodecil fenol ("pDDP"), 1125 g de fenol, y 4 g de ácido dodecilbenceno sulfónico (catalizador) y se mezclaron al tiempo que se calentaba el matraz a 90°C. A continuación se añadieron lentamente al matraz 450 g de formaldehído (disolución acuosa al 50%) al tiempo que se mantenía la temperatura en el intervalo de 90-100°C. Tras la terminación de la reacción consiguiente, se añadieron al matraz (90°C) 373 g de resorcinol y 1687 g de fenol. A continuación se añadieron lentamente 795 g de formaldehído al tiempo que se mantenía el matraz a 90°C. Tras la terminación de la reacción consiguiente, se añadieron 2 g de DBU para neutralizar la mezcla en el matraz. Se destilaron el agua y el fenol sin reaccionar de la mezcla primero a 170°C y a presión atmosférica y a continuación a 180°C a 9,9 kPa.
- 15
- 20 La resina novolaca obtenida mediante este procedimiento se mezcló en estado fundido a continuación con 50 g de Tall oil a una temperatura en el intervalo de 140°C a 160°C.

RESINA 4

Se repitió la preparación de la Resina 3 excepto que se usaron 373 g de pDDP en lugar de 526 g de pDDP.

25 RESINA 5

Se repitió la preparación de la Resina 1. La resina novolaca así obtenida se mezcló en estado fundido a continuación con 125 g de Tall oil a una temperatura en el intervalo de 140°C a 160°C.

RESINA 6

Se repitió la preparación de la Resina 3 excepto que se usaron 750 g de pDDP en lugar de 526 g de pDDP.

30 RESINA 7

Se repitió la preparación de la Resina 1. La resina novolaca así obtenida se mezcló en estado fundido a continuación con 65 g de Tall oil a una temperatura en el intervalo de 140°C a 160°C.

RESINA 8

- Se repitió la preparación de la Resina 1 excepto que las cantidades de resorcinol y monómeros LCAP24-28 se alteraron de manera que los porcentajes en peso de los monómeros fenólicos en el monómero de partida fueran 15% de LCAP24-28, 5% de resorcinol, y 80% de fenol, referidos al peso total de los monómeros fenólicos.
- 35

RESINA A

- La resina A es una resina resorcinol-formaldehído comercial que contiene aproximadamente 20-25% de resorcinol libre ("B18S" de Indspec). La resina se produce haciendo que reaccione formaldehído con resorcinol y destilando el agua.
- 40

RESINA B

La resina B es una resina novolaca fenol/formaldehído comercial con aceite de nuez de anacardo que ha reaccionado sobre la columna vertebral ("HRJ-11995" de Schenectady International).

RESINA C

- La resina C es una resina resorcinol-formaldehído comercial similar a la Resina A, pero que contiene entre 10 y 16% de resorcinol libre ("B19S" de Indspec).
- 45

RESINA D

ES 2 437 568 T3

La resina D es una resina resorcinol-formaldehído comercial que contiene cantidades pequeñas de resorcinol libre ("B20S" de Indspec). Cuando se fabrica la resina D, se hace que reaccione estireno en la resina para retirar los monómeros libres.

- 5 Se prepararon composiciones de caucho para cada una de las Resinas 3-8 y A-D agregando los siguientes componentes:

Ingrediente	Cantidad (pbw)
Una de las Resinas 3-8, A-D	3
Caucho	100
N-326	55
Óxido de cinc	8
Ácido esteárico	1
TMQ	1

6DDP	2
Cobalto	0,5
Azufre Crystex	5
DCBS	0,8
HMMM	3

Las composiciones de caucho en las siguientes tablas están numeradas conforme a la Resina que ellas comprenden (por ejemplo, "Comp. 3" o "Composición 3" se refiere a la composición de caucho que comprende Resina 3).

- 10 El primer conjunto de datos corresponde a los ensayos de las Composiciones 3-7 frente a las Composiciones Comparativas A y B (véanse más adelante los métodos de ensayo), con los resultados que se exponen en la siguiente Tabla.

	Comp. 3	Comp. 4	Comp. 5	Comp. 6	Comp. 7	Comp. A	Comp. B
Viscosidad Mooney							
inicial	95,4	88,3	88,5	91,4	83,4	85,5	89,8
a 4 min.	75,1	67,4	67,8	75,4	67,5	69,4	69,1
Curado ODR							
t1	2,4	2,8	2,9	2,5	2,8	2,8	2,8
t90	7,7	8,7	8,8	7,8	8,8	8,3	8,8
Adhesión al alambre							
carga pico, original	154	156	143	158	150	154	148
carga pico, envejecido	165	150	152	165	154	155	143
envejecido en humedad (21 días)	154	137	140	154	129	132	144
envejecido en baño salino (96 hrs)	130	128	111	127	104	118	118
Dureza							
Shore A Temp. Ambiente	85	80	78	87	80	77	80

ES 2 437 568 T3

Shore A 100°C	89	84	82	91	83	80	83
Adhesión caucho a caucho	61	127	170	56	208	138	158

MÉTODOS DE ENSAYO:

Viscosidad Mooney

- 5 La viscosidad Mooney se determinó en conformidad con la norma ASTM D 1646-00, método que se incorpora a este documento en su integridad por referencia.

Curado ODR

Los datos de curado ODR se determinaron en conformidad con la norma ASTM 2085-01, método que se incorpora a este documento en su integridad por referencia. t1 = "tiempo de curado para 1%" del curado (minutos). t90 es el "tiempo de curado para 90%" del curado (minutos).

- 10 *Adhesión al alambre*

Los datos de adhesión al alambre se determinaron en conformidad con la norma ASTM 2229-99, método que se incorpora a este documento en su integridad por referencia.

Dureza

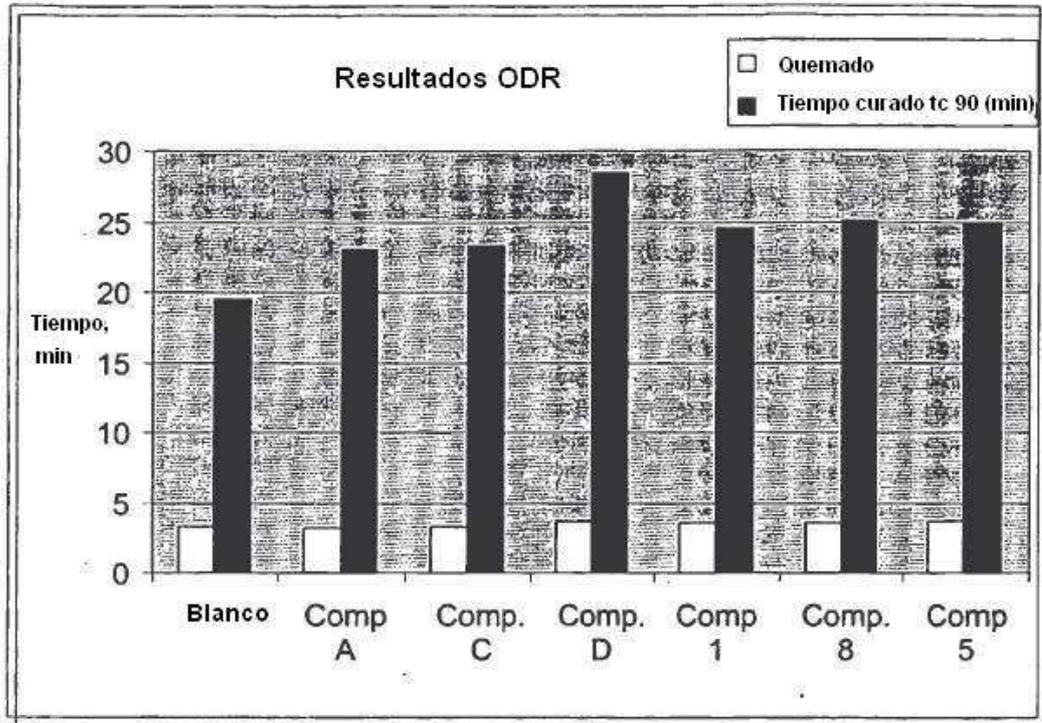
- 15 Los datos de dureza se determinaron en conformidad con las normas ASTM D 412-98a y D 2240-02, método que se incorpora a este documento en su integridad por referencia.

Adhesión caucho a caucho

Los datos de adhesión caucho a caucho se determinaron en conformidad con la norma ASTM D 413-98, método que se incorpora a este documento en su integridad por referencia.

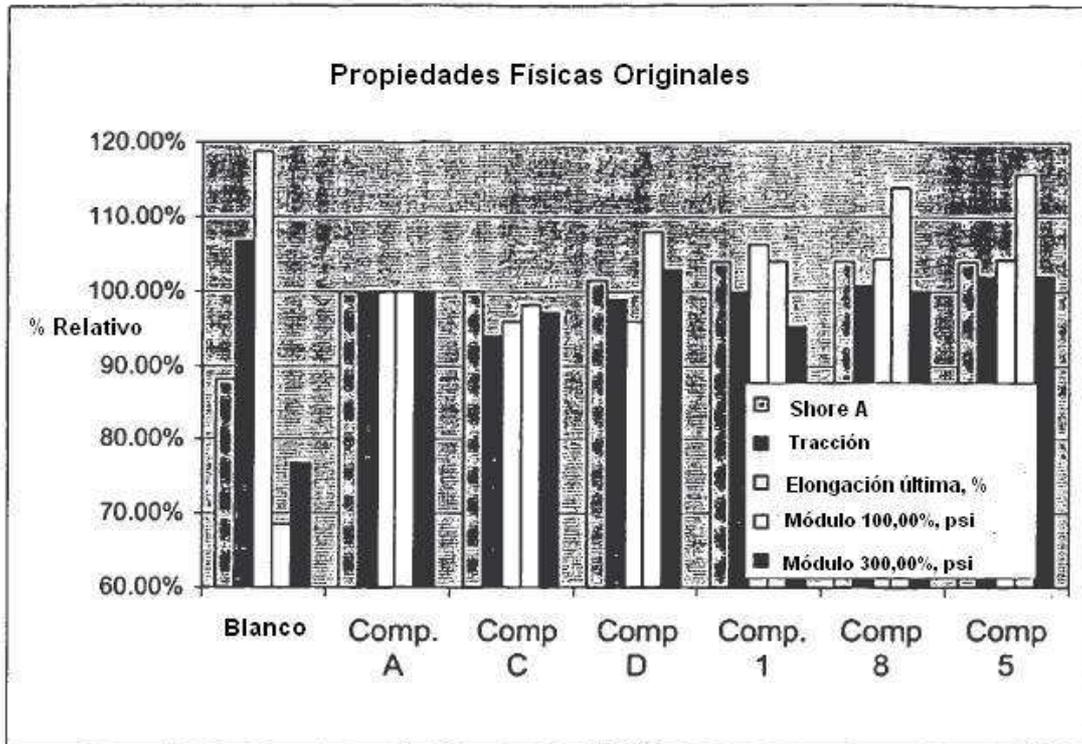
- 20 A continuación, las Resinas 1, 5, y 8 (como las Composiciones 1, 5, y 8) se ensayaron frente a las Resinas A, C, y D (como las Composiciones A, C y D) en los siguientes ensayos: grado de curado, dureza, resistencia a la tracción, elongación, elasticidad, adhesión, flexibilidad, resistencia, y viscosidad. También se incluyó una composición "en blanco", que contenía todos los componentes de la composición excepto la resina en cada uno de estos ensayos. Como saben los expertos en la técnica, una composición sin el componente de resina se deteriorará a temperaturas altas, y por lo tanto será inaceptable para uso en productos en condiciones de temperaturas altas, tales como los neumáticos de calidad comercial. El blanco se usó en estos ejemplos como referencia.

- 25 Los siguientes ensayos fueron realizados por el Akron Rubber Development Laboratory, Inc. de 2887 Gilchrist Road, Akron, Ohio.

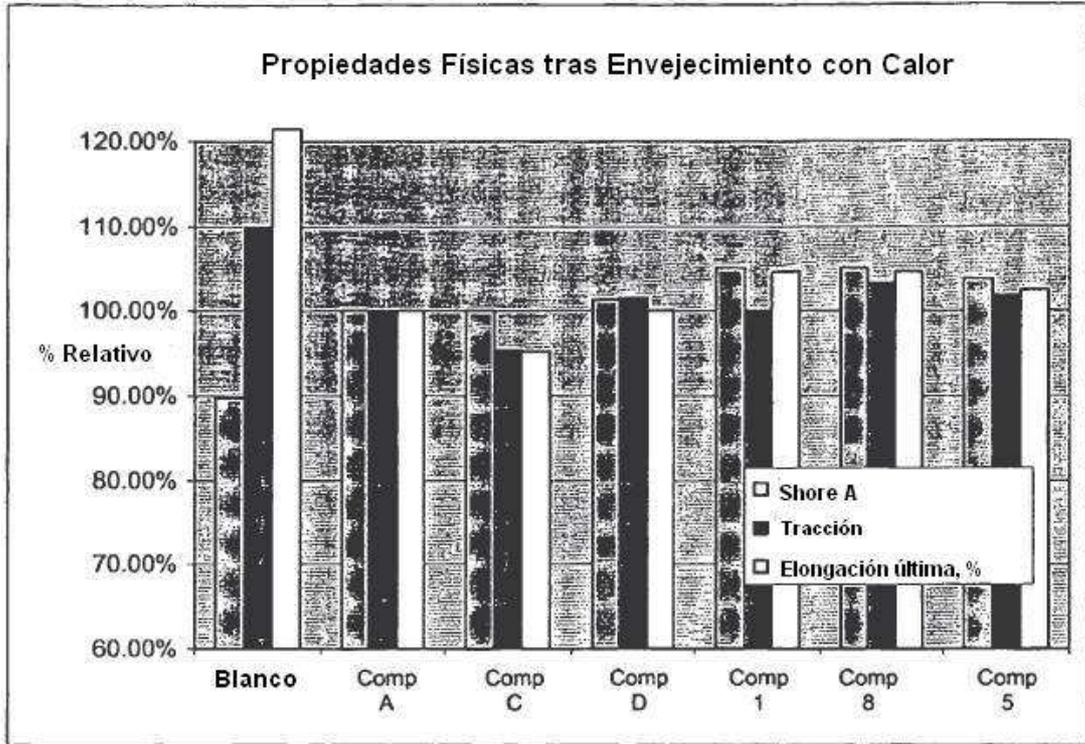


5 El primer parámetro de ensayo es ODR (Reometría de Disco Oscilante). Este es un ensayo de grado de curado con dos grados diferentes, curado y quemado. El curado es el tiempo total de curado hasta un estado de curado especificado, y quemado es una medida de curado completo, que se refiere al grado de curado entre el centro de la composición y el lado de fuera de la composición. Los grados de curado se ensayan en conformidad con la norma ASTM D 2084-01 usando un aparato Tech Pro rheoTECH ODR a 148,9°C (300°F), arco de 3°, 11,30 Nm (intervalo de torsión), gráfico de 60 minutos, y 1,7 Hz.

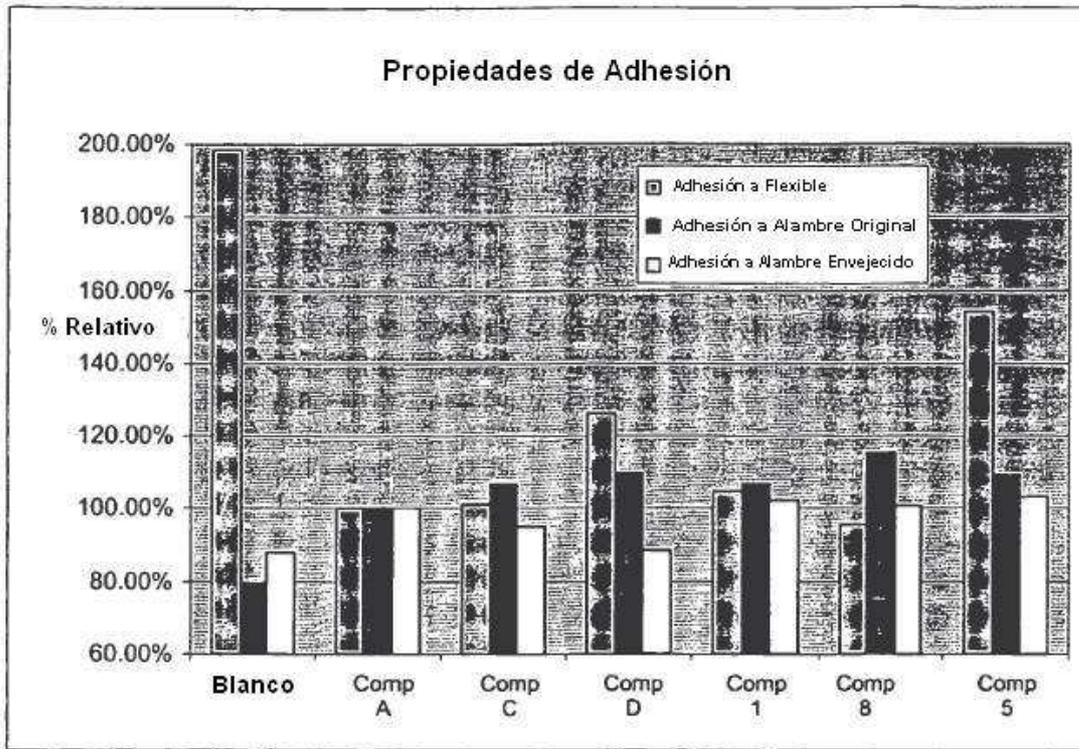
10 Los datos anteriores muestran que todas las Composiciones 1, 5, y 8 tienen curados más rápidos que la Composición Comparativa D. Como la diferencia entre 23 y 25 no es significativa en la fabricación de neumáticos, todas las Composiciones 1, 5, y 8 tienen grados de curado aceptables. Todas las composiciones también tienen números de quemado aceptables.



5 En el gráfico de propiedades físicas originales se midieron los resultados en durómetro shore A, resistencia a la tracción, elongación última, módulo 100%, y módulo 300% para las siete composiciones. Las propiedades se ensayaron sobre una pieza curada de caucho para determinar la resistencia del curado. Las propiedades físicas se midieron en conformidad con las normas ASTM D 412-98a(02) y D 2240-02b, con mancuernas de troquel C a 50,8 cm/min. Las mediciones para la Composición A se normalizan a 100%, y los valores de las otras composiciones se ajustan según corresponda. Este gráfico muestra que las Composiciones 1, 5, y 8 en general se comportan mejor (mayor resistencia a la tracción, mejor elongación, y mejor estrés) que las Composiciones Comparativas A, C, y D.

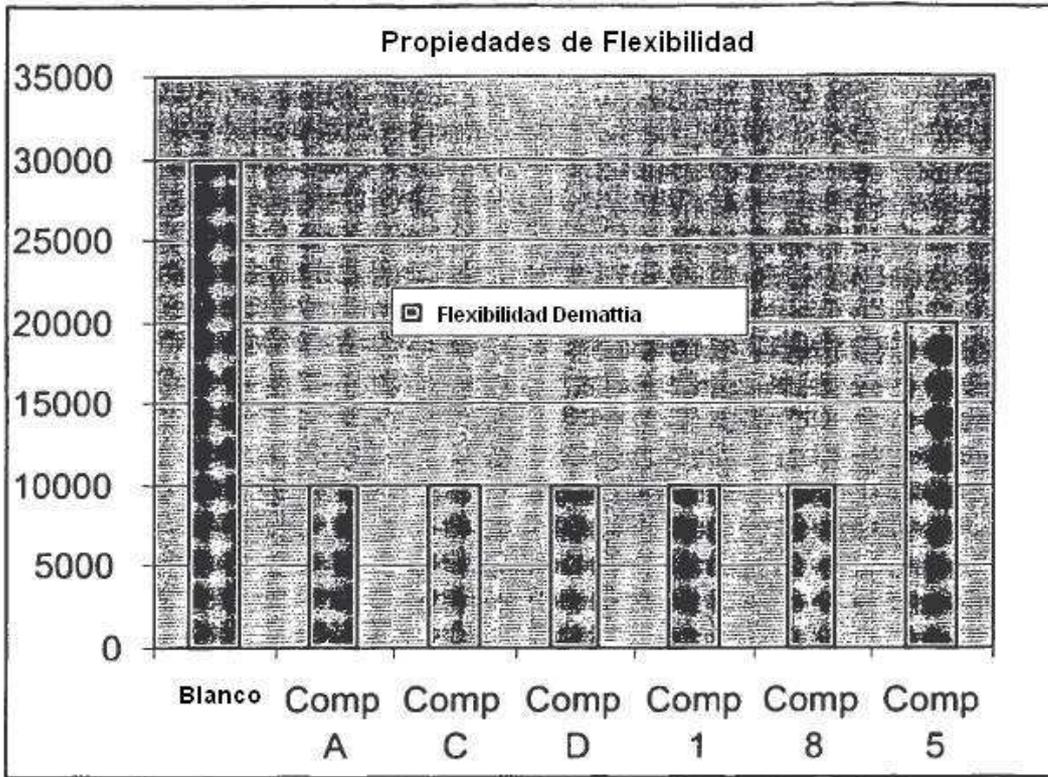


5 El ensayo de envejecimiento con calor mide resultados en durómetro shore A, resistencia a la tracción, y elongación en condiciones de envejecimiento con calor. Este ensayo se hizo en conformidad con la norma ASTM D 573-99, con especímenes envejecidos durante 72 horas a 70°C en una estufa con circulación forzada de aire. Las mediciones para la Composición A se normalizan a 100%, y los valores de las otras Composiciones según corresponda. Como se observa en el gráfico anterior, las Composiciones 1, 5, y 8 se comportaron mejor que las Composiciones Comparativas A, C, y D.



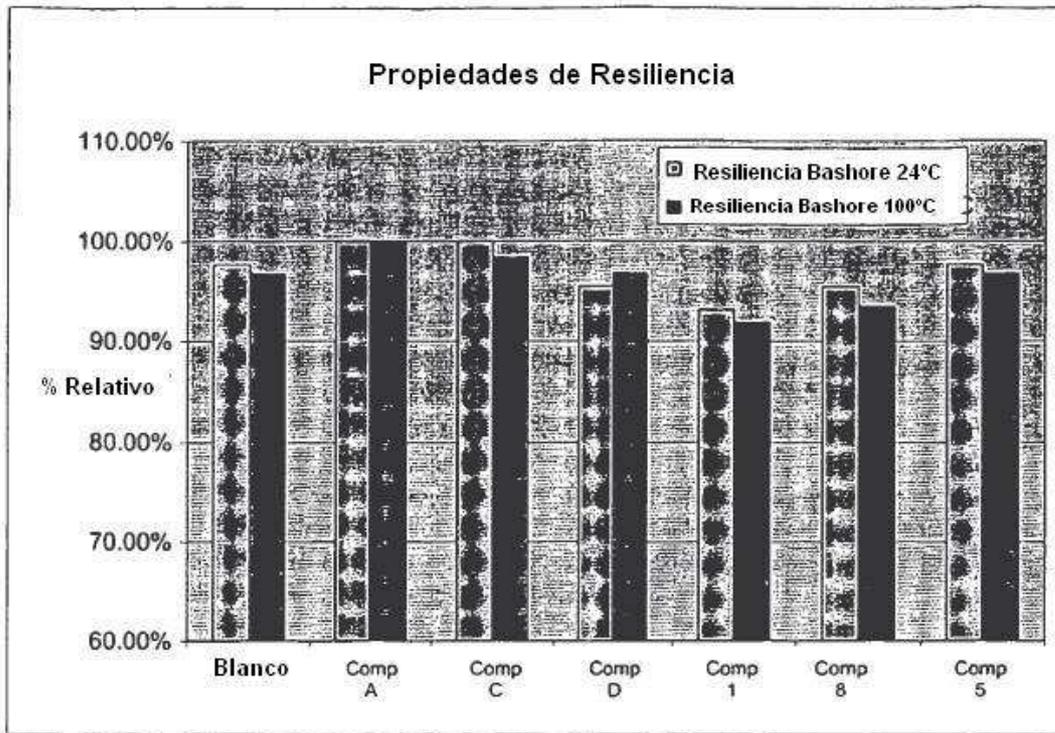
La adhesión es un indicador de lo bien que la resina en la composición ayudará al caucho a unirse a las cintas de acero en el neumático. La adhesión se puede medir como adhesión a un sustrato flexible o como adhesión al alambre, ya sea a temperatura ambiente (24°C) (adhesión al alambre original) o a los 21 días a 70°C, 98% HR (adhesión al alambre tras envejecimiento). La adhesión a un sustrato flexible se mide en conformidad con la norma ASTM D 413-98(02), con especímenes de 0,63 cm de anchura ensayados a 5,1 cm/min. Se reseñó el promedio de los picos. Ambos ensayos de adhesión al alambre se realizaron en conformidad con la norma ASTM D 2229-02, con especímenes ensayados a 5,1 cm/min y extraídos de un bloque de caucho de 1,27 cm. Se reseñó el promedio de 15 especímenes. Para los tres ensayos, las mediciones para la Composición A se normalizan a 100%, y los valores de las otras Composiciones se ajustan según corresponda.

El gráfico anterior muestra que la adhesión flexible de la Composición 5 es bastante superior a las de las Composiciones Comparativas A, C, y D. Las adhesiones al alambre de las Composiciones 1, 5, y 8 son parejas o mejores que las de las Composiciones Comparativas A, C, y D.



La flexibilidad Demattia es una indicación de la rigidez/flexibilidad del caucho en el curado. El ensayo de flexibilidad Demattia intenta imitar el impacto que recibe un neumático tras golpearlo en un bache de la carretera. Los ensayos se realizaron en conformidad con la norma ASTM D 813-95(00), con especímenes perforados que se ensayan a 300 cpm. Como se muestra en el gráfico anterior, las Composiciones 1 y 8 se comportaron igual que las Composiciones Comparativas A, C, y D, mientras que la Composición 5 superó a las Composiciones A, C, y D.

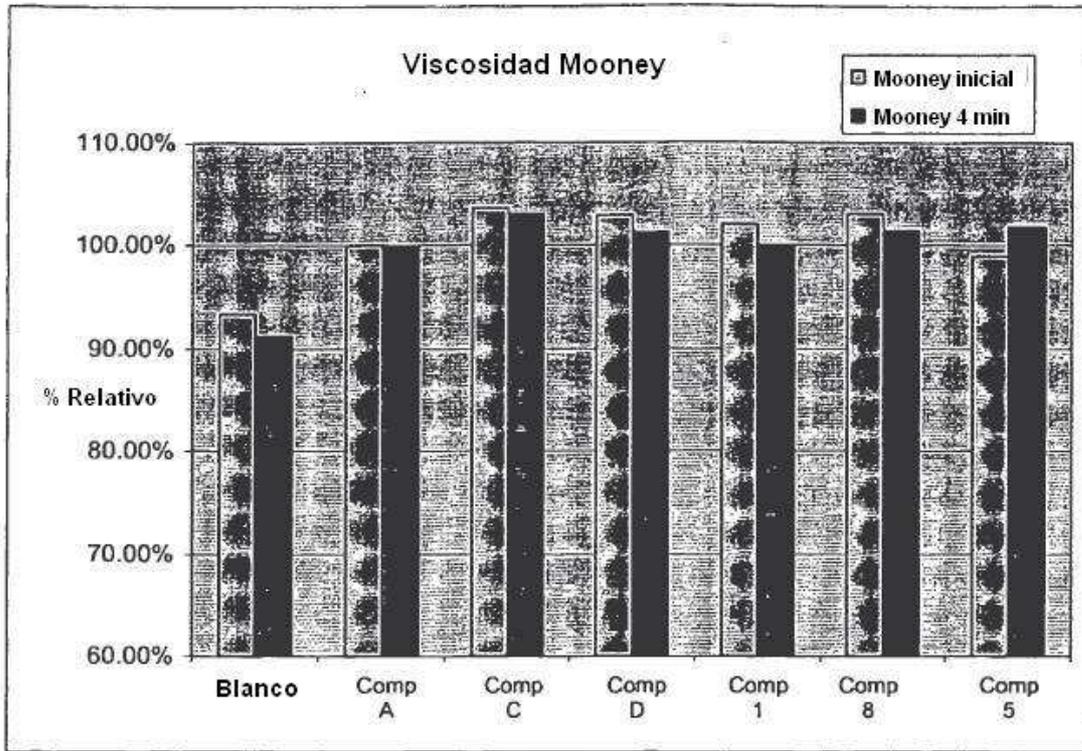
5



La resiliencia al rebote mide la capacidad de una composición para absorber energía y liberar dicha energía como calor. A mayor porcentaje de resiliencia, más capaz es la composición de absorber y liberar energía. La resiliencia Bashore se mide a temperatura ambiente (24°C) y a temperatura ambiente inmediatamente después de 30 minutos de acondicionamiento a 100°C (212°F). Ambos ensayos se desarrollan en conformidad con la norma ASTM D 2632-88, con altura de caída de 40,6 centímetros. Las mediciones para la Composición A se normalizan a 100%, y los valores para las otras composiciones se ajustan según corresponda. El gráfico anterior muestra que la Composición 5 tiene mejor resiliencia al rebote que la Composición Comparativa D, mientras que las Composiciones 1 y 8 son parejas con la Composición Comparativa D.

5

10



La viscosidad Mooney intenta medir la capacidad de una composición de caucho para que sea procesada por ejemplo, por un fabricante. A menor viscosidad de la composición, más fácil es procesar la composición. La viscosidad Mooney se mide en conformidad con la norma ASTM D 1646-00 con un viscosímetro MV2000 de Alpha Technologies, con CML 1 + 4 a 100°C (212°F). Las mediciones se tomaron inicialmente y a cuatro minutos. Las mediciones para la Composición A se normalizan a 100%, y los valores para las otras composiciones se ajustan según corresponda. El gráfico anterior muestra que las Composiciones 1, 5, y 8 son muy similares en viscosidad de procesado en comparación con las Composiciones Comparativas A, C, y D.

5

En conclusión, los datos acumulados confirman que las Composiciones 1, 5, y 8 (hechas de Resinas 1, 5, y 8) son alternativas viables para las actuales realizaciones comerciales que se muestran en las Composiciones A, C, y D (hechas de Resinas A, C, y D), comportándose igual o mejor en los ensayos asociados con la evaluación del comportamiento de resorcinol y resinas de resorcinol.

10

REIVINDICACIONES

1. Una resina novolaca, en donde la resina comprende:
- (a) 1-30% en peso de alquilfenoles;
 - (b) 5-25% en peso de resorcinol;
- 5 (c) al menos 45% en peso de fenol; y
- (d) uno o más aldehídos;
- en donde los porcentajes en peso se refieren al peso total de componentes (a), (b), y (c).
2. La resina novolaca de la reivindicación 1, en donde uno o más de los grupos alquilo en los alquilfenoles es un grupo alquilo C₄-C₆₀.
- 10 3. La resina novolaca de la reivindicación 2, en donde uno o más de los grupos alquilo en los alquilfenoles es un grupo alquilo C₂₄-C₂₆.
4. La resina novolaca según la reivindicación 1, en donde uno o más de los aldehídos es formaldehído.
5. La resina novolaca según la reivindicación 1, en donde la resina comprende:
- (a) 5-20% en peso de alquilfenoles;
- 15 (b) 5-15% en peso de resorcinol;
- (c) 65-90% en peso de fenol; y
 - (d) uno o más aldehídos;
- en donde los porcentajes en peso se refieren al peso total de componentes (a), (b), y (c).
6. La resina novolaca según la reivindicación 5, en donde la resina comprende:
- 20 (a) 5-15% en peso de alquilfenoles;
- (b) 5-15% en peso de resorcinol;
 - (c) 70-90% en peso de fenol; y
 - (d) formaldehído;
- en donde los porcentajes en peso se refieren al peso total de componentes (a), (b), y (c).
- 25 7. Una composición que comprende uno o más compuestos de caucho y la resina novolaca según la reivindicación 1.
8. La composición de la reivindicación 7, en donde la relación en peso de dicho uno o más compuestos de caucho a dicha resina novolaca oscila de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 9:1.
9. Un producto preparado, al menos en parte, vulcanizando la composición según la reivindicación 7.
- 30 10. El producto de la reivindicación 9, en donde dicho producto se selecciona entre el grupo que consiste en neumáticos, mangueras, cintas tractoras, cintas transportadoras, rodillos de impresoras, tacones de caucho para calzado, suelas de caucho para calzado, escurridores de caucho, alfombrillas para automóviles, guardabarros para camiones, forros para molinos de bolas y burletes.
11. El producto de la reivindicación 9, en donde dicho producto es un revestimiento superficial de cinta de malla.
- 35 12. Un neumático que comprende una resina novolaca, en donde la resina novolaca comprende:
- (a) 1-30% en peso de alquilfenoles;
 - (b) 5-20% en peso de resorcinol;
- (c) al menos 45% en peso de fenol; y
- (d) uno o más aldehídos;
- 40 en donde los porcentajes en peso se refieren al peso total de componentes (a), (b), y (c).

13. El neumático de la reivindicación 12, en donde uno o más de los grupos alquilo en los alquilfenoles es un grupo alquilo C₄-C₆₀.
14. El neumático de la reivindicación 12, en donde uno o más de los grupos alquilo en los alquilfenoles es un grupo alquilo C₂₄-C₂₈.
- 5 15. Un procedimiento para preparar una composición de caucho, que comprende las etapas de:
- (a) mezclar uno o más aceites con una o más resinas novolaca de la reivindicación 1 para producir una composición novolaca-aceite; y
 - (b) mezclar dicha composición novolaca-aceite con uno o más compuestos de caucho para producir una composición de caucho.
- 10 16. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde el mezclado de dicho uno o más aceites con dicha una o más resinas novolaca se efectúa mediante mezclado en estado fundido.
17. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde uno o más de los aceites es un aceite que se obtiene naturalmente.
- 15 18. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde uno o más de los aceites es un tall oil, un aceite de linaza, o un aceite de tung.
19. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde el porcentaje en peso de dichos uno o más aceites oscila de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 20% en peso, referido al peso total de dicha composición novolaca-aceite.
- 20 20. El procedimiento según la reivindicación 19, en donde el porcentaje en peso de dichos uno o más aceites oscila de aproximadamente 2 a aproximadamente 10% en peso.
21. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde uno o más de los grupos alquilo en los alquilfenoles es un grupo alquilo C₈-C₆₀.
22. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde la relación en peso de dichos uno o más compuestos de caucho a dicha composición novolaca-aceite oscila de aproximadamente 99:1 a aproximadamente 4:1.
- 25 23. El procedimiento según la reivindicación 22, en donde dicha relación oscila de aproximadamente 49:1 a aproximadamente 9:1.
24. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde uno o más de los grupos alquilo en los alquilfenoles en las resinas novolaca es un grupo alquilo C₄-C₆₀.
- 30 25. El procedimiento según la reivindicación 15, en donde uno o más de los grupos alquilo en los alquilfenoles en las resinas novolaca es un grupo alquilo C₂₄-C₂₈.