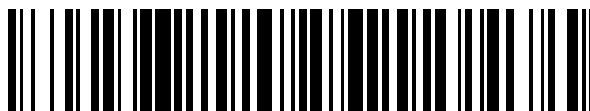


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 488 216**

51 Int. Cl.:

**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08K 5/01** (2006.01)  
**C08K 5/548** (2006.01)  
**C08L 9/00** (2006.01)  
**C08L 9/06** (2006.01)  
**C08L 91/00** (2006.01)  
**C08L 93/04** (2006.01)  
**B60C 1/00** (2006.01)  
**C08L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2011 E 11717839 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **11.06.2014 EP 2558308**

54 Título: **Caucho para neumático que comprende brea de aceite de pino**

30 Prioridad:

**16.04.2010 US 324768 P**

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

**26.08.2014**

73 Titular/es:

**ARIZONA CHEMICAL COMPANY, LLC (100.0%)  
4600 Touchton Rd. E., Suite 1200  
Jacksonville, FL 32246, US**

72 Inventor/es:

**PILLE-WOLF, WOLFGANG;  
RIDDLE, NEIL y  
MILLER, H. JERROLD**

74 Agente/Representante:

**DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto**

ES 2 488 216 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

Caucho para neumático que comprende brea de aceite de pino

**Antecedentes de la invención**

5 Las formulaciones de caucho usadas en varios componentes de neumático previamente se han diseñado usando aceites de proceso convencionales para ablandar y diluir el caucho. Típicamente, se han usado aceites de proceso aromáticos, que tienen cierto contenido de compuestos aromáticos policíclicos (PCA) o hidrocarburos poliaromáticos (PAH).

10 Por ejemplo, tales aceites diluyentes se pueden usar para reducir la viscosidad Mooney de caucho sintético para facilitar su mezcla con otros ingredientes de mezclas de caucho. Adicionalmente, estos aceites diluyentes o de proceso se pueden usar en la industria de neumáticos como ayuda de proceso para facilitar la mezcla del caucho y como plastificante para modificar las propiedades mecánicas del compuesto de caucho después de la vulcanización. Estos aceites diluyentes se pueden usar también para influir en las propiedades viscoelásticas de un compuesto de neumático. El contenido aromático del aceite diluyente puede mejorar las propiedades de agarre en húmedo. La naturaleza de los aceites usados para diluir caucho sintético y para procesar compuestos de caucho es la misma.

15 Los aceites minerales se clasifican según su tipo, Aromático, Nafténico y Parafínico. Los más comúnmente usados son aceites de extracto aromático destilado (DAE) que son aceites de proceso con alto contenido de hidrocarburo poliaromático (PAH). Se considera que estos aceites de DAE tienen un impacto negativo en el medio ambiente y la salud humana debido al contenido de PAH. Recientemente, las preocupaciones reguladoras, medioambientales y sociales han necesitado el uso de aceites de proceso que tienen un contenido más bajo de PAH. Como resultado, se desea que la industria del caucho y neumáticos deje de utilizar aceites de proceso que contienen más del 3% de PAH. Se ha estimado que la industria de neumáticos se enfrentará a problemas importantes, dado que cambiar el DAE requerirá que se reemplacen alrededor de un millón de toneladas métricas de DAE por año.

20 Para reemplazar estos aceites la industria de neumáticos ha empezado a usar aceites de extracto aromático destilado tratado (TDAE) y de solvato de extracto suave (MES). Ambos de estos aceites proporcionan neumáticos que tienen mejor resistencia de rodadura pero, desgraciadamente, peores propiedades de agarre. Los aceites de extracto aromático residual (RAE) se ofrecen como otro reemplazo posible, y estos aceites proporcionan mejores propiedades de agarre que los otros aceites con por lo menos tan buenas propiedades de resistencia de rodadura.

25 Sin embargo, al cambiar el uso de aceites de bajo contenido de PAH se ha notado alguna pérdida de rendimiento de mezcla del caucho. Para proporcionar tales aceites de bajo contenido de PAH, es necesario por lo tanto desarrollar nuevos compuestos de caucho que proporcionen niveles de rendimiento deseables incorporando el uso de aceites de bajo PAH.

Los aceites de reemplazo más comercialmente deseables que cumplen esta especificación generalmente proporcionarán neumáticos con menor agarre en húmedo. La mayoría de los nuevos aceites están aún basados en aceites minerales no renovables.

35 La patente de EE.UU. No. 2.483.797, otorgada el 4 de octubre de 1949, a Edward A. Van Valkenburgh, describe la composición ácida de aceite de pino. Esta invención se refiere a mejoras en composiciones de aceite de pino para su uso en la mezcla y vulcanización de caucho.

40 La patente de EE.UU. No. 2.578.955, otorgada el 18 de diciembre de 1951 a Edward A. Van Valkenburgh, describe la composición de aceite de pino y aceite aromático y el método para prepararla. Esta invención se refiere a composiciones para su uso en la mezcla y vulcanización de caucho, y particularmente de caucho sintético, y al método para producir tales composiciones.

La patente de EE.UU. No. 2.657.147, otorgada el 27 de octubre de 1953 a Edward A. Van Valkenburgh, describe una composición para vulcanizar caucho. La invención se refiere a mejoras en composiciones ácidas de aceite de pino útiles en la mezcla y vulcanización de caucho.

45 La patente de EE.UU. No. 2.843.643, otorgada el 15 de julio de 1958, a Gleim, describe caucho que contiene destilado de brea de madera desmetilada, y un método para evitar el craqueo del caucho debido al ataque por ozono.

50 La patente de EE.UU. No. 3.157.609, otorgada el 17 de noviembre 1964, a McNay et al., describe el tratamiento de caucho sintético. Más particularmente, se refiere a un método para mejorar las características de procesamiento de polímeros similares al caucho sintético y los productos obtenidos de este modo.

La patente de EE.UU. No. 3.632.855, otorgada el 4 de enero de 1972, a Halbrook, et al., describe productos de reacción de epóxido de olefina de colofonia-grasa, formados por la reacción de un mol de ácido de colofonia con un mol de un epóxido de olefina grasa para dar un éster de hidroxilo, útil como adhesivo en el caucho de estireno-butadieno (SBR).

- 5 La patente de EE.UU. No. 3.474.059, otorgada el 21 de octubre 1969 a Body, describe composiciones de adhesivo para polímeros de olefina elastómeros para su uso para proporcionar adhesión en copolímeros de caucho de etileno y otro monómero copolimerizable seleccionado de  $\alpha$ -mono-olefinas, tales como propileno (copolímeros de caucho de etileno y propileno denominados a veces en la técnica "EPR") y en interpolímeros de etileno del tipo de caucho insaturados vulcanizables en azufre, por lo menos otro monómero copolimerizable seleccionado de  $\alpha$ -mono-olefinas, y por lo menos un dieno hidrocarbonado no-conjugado; y para las composiciones de caucho que comprenden la nueva composición de adhesivo y por lo menos uno de los copolímeros e interpolímeros del tipo de caucho descritos anteriormente.
- 10 La patente de EE.UU. No. 3.649.580, otorgada el 14 de marzo de 1972 a Arlt, Jr., et al., describe adhesivos de brea de aceite de pino en caucho de terpolímero de etileno-propileno, que contienen por lo menos 75% y preferentemente de 80% a 100% de material no volátil se incorpora en caucho de terpolímero de etileno-propileno, preferentemente en forma de disolución del 40% al 90% en aceite de proceso de caucho.
- 15 La patente de EE.UU. No. 3.873.482, otorgada el 25 de marzo 1975 a Severson et al., describe un procedimiento por el cual los materiales de aceite de pino comercial, una mezcla de ácidos grasos y ácidos de resina, se pirolizan en un tubo caliente para dar productos que cuando se añaden a una composición de caucho sintético mejoran su adherencia.
- 20 La patente de EE.UU. No. 4.272.419, otorgada el 9 de junio de 1981 a Force, describe el tratamiento de caucho de estireno-butadieno. Las propiedades de adhesión y pegajosidad del caucho de estireno-butadieno (SBR) se mejoran reemplazando del 1% al 25% del caucho con brea de aceite de pino saponificada, basado en el peso seco del SBR. El SBR puede ser carboxilado o sin carboxilar, con carga o sin carga.
- 25 La patente de EE.UU. No. 4.581.400, otorgada el 8 de abril de 1986, a Kondo, describe composiciones de caucho modificadas con mezclas de material de colofonia. Una composición de caucho que comprende (a) 100 partes en peso de un caucho seleccionado del grupo que consiste en caucho natural y cauchos sintéticos de dieno y (b) de alrededor de 1 a alrededor de 30 partes en peso de un derivado de colofonia que comprende una mezcla de (i) de alrededor de 15 a alrededor de 50% en peso de una resina de trementina, (ii) de alrededor de 10 a alrededor de 70% en peso de una resina de trementina polimerizada y (iii) no más de alrededor de 55% en peso de una brea de colofonia, cada uno basado en el peso del derivado de colofonia.
- 30 La patente de EE.UU. No. 5.504.135, otorgada el 2 de abril de 1996, a Ardrizzi, et al., describe una composición de aceite que tiene una viscosidad cinemática a 100°C de 32 a 50 cSt y que contiene menos de 3 por ciento en peso de compuestos aromáticos polinucleares que se emplea como aceite de proceso para compuestos de caucho, especialmente cauchos aromáticos.
- 35 La patente de EE.UU. No. 6.103.808, otorgada el 15 de agosto de 2000, a Hashimoto, describe una composición de caucho y aceite de alto contenido aromático y caucho sintético diluido con aceite usando la misma.
- La publicación de Patente de EE.UU. No. 2001/0023307, publicada el 20 de septiembre de 2001, de Kaimai et al., describe un aceite de proceso de caucho en el que el contenido de aromáticos policíclicos (PCAs) como se determina por el método IP 346 es menor de 3% en masa y que es rico en hidrocarburos aromáticos, y un método para producir la misma.
- 40 La publicación de Patente EE.UU. No. 2002/0045697, publicada el 18 de abril de 2002, de Sohnen et al., describe una composición de caucho vulcanizable con azufre que no contiene aceites de proceso aromáticos, que incluye por lo menos un elastómero de dieno, por lo menos sílice precipitada finamente dispersa y carbono como cargas, suavizantes, por lo menos un agente de copulación de silano, y aditivos comunes adicionales, así como un procedimiento para su producción.
- 45 La publicación de patente de EE.UU. No. 2002/0000280, publicada el 3 de enero de 2002, de Scholl, describe mezclas de caucho para producir vulcanizados altamente reforzados con comportamiento de baja amortiguación. Las mezclas de caucho consisten en un caucho, una carga y un aceite mineral sulfurado específico y son adecuadas para la producción de vulcanizados conformados, en particular, para la producción de neumáticos con reducida resistencia de rodadura y una alta resistencia al deslizamiento en húmedo, y neumáticos con paredes laterales especialmente reforzadas ("neumáticos que funcionan sin aire").
- 50 La patente de EE.UU. No. 6.399.697, otorgada el 4 de junio de 2002, de Takasaki, et al., describe un aceite de proceso que satisface los requisitos de que el contenido de un compuesto aromático policíclico es menos de 3% en peso, el contenido de un hidrocarburo aromático es 18% en peso o más, el contenido de un compuesto polar es entre 11 y 25% en peso, la viscosidad cinemática a 100°C está entre 10 y 70 mm<sup>2</sup>/s, y el punto de inflamación es 210°C o más.
- 55 La patente de EE.UU. No. 6.984.687, otorgada el 10 de enero de 2006, de Henning, et al., describe un caucho diluido con aceite y una composición que contiene aceite de bajo PCA.
- La patente de EE.UU. No. 7.193.004, otorgada el 20 de marzo de 2007, de Weydert, et al., describe un neumático

que tiene un componente que contiene aceite de bajo PCA.

La patente de EE.UU. No. 2007/0082991, otorgada el 12 de abril de 2007, de Chassagnon, et al., describe una banda de rodadura para neumáticos. La invención se refiere a una banda de rodadura para neumáticos con una capacidad mejorada para la adhesión a suelo húmedo. Dicha banda de rodadura consiste en una composición de caucho que contiene por lo menos: (i) un elastómero diénico que comprende más de 30 porciones de caucho de butilo, (ii) una carga inorgánica de refuerzo tal como sílice, (iii) un agente de copulación para la carga inorgánica, y como agente de plastificación, (iv) un triéster de ácido graso insaturado de glicerol (C12-C22), especialmente un trioleato de glicerol.

Sin embargo, a pesar de los avances anteriores, existe una necesidad en la técnica de materiales de neumáticos, composiciones de neumáticos, neumáticos de componentes de neumáticos que comprenden tales componentes y composiciones, y métodos para preparar y usar tales materiales, composiciones y neumáticos.

Hay una necesidad en la técnica de un aceite de proceso que no dependa de combustibles fósiles y también proporcione el mismo nivel de rendimiento que los aceites de proceso actuales.

Estas y otras necesidades en la técnica serán evidentes para los expertos en la técnica tras la revisión de esta memoria descriptiva, incluyendo sus dibujos y reivindicaciones.

### Sumario de la invención

Hemos inventado una composición de caucho de neumático que comprende un compuesto de caucho y un aceite de proceso, en la que el aceite de proceso comprende una brea de aceite de pino modificada seleccionada del grupo que consiste en breas de aceite de pino esterificadas, breas de aceite de pino descarboxiladas, jabones de brea de aceite de pino, breas de aceite de pino térmicamente tratadas, breas de aceite de pino térmica y catalíticamente tratadas. El aceite de proceso que comprende brea modificada reduce o elimina la necesidad de aceites de proceso derivados de combustibles fósiles.

Los componentes de neumático se pueden preparar por un método que comprende fabricar el neumático o un componente de neumático de una composición de caucho de neumático que comprende un compuesto de caucho y un aceite de proceso, en el que el aceite de proceso comprende una brea de aceite de pino modificada. Por lo tanto, un aspecto de esta invención incluso proporciona neumáticos en los que por lo menos una porción del neumático comprende un compuesto de caucho y un aceite de proceso, en el que el aceite de proceso comprende una brea de aceite de pino modificada.

### Descripción detallada de la invención

Algunos aspectos descritos están relacionados con el uso de brea de aceite de pino como alternativa sostenible al aceite mineral en cualquier aplicación. Otras realizaciones de la presente invención se refieren al uso de brea modificada para mejorar las características de rendimiento de un compuesto de neumático. Incluso otras realizaciones de la presente invención se refieren al uso de mezclas de brea de aceite de pino y aceite mineral para incrementar el factor de sostenibilidad del neumático.

La brea de aceite de pino es un venerable material de comercio, y es por consiguiente bien conocido en la técnica. Se describe en, por ejemplo, Kirk Othmer Encyclopedia of Chemical Technology, H. Mark, J. McKetter and D. Othmer, Eds, Vol. 19, pp. 614-619 (2. Sup. nd ed. 1969) y Smith, K.T. "Vinsol Resin and Tall Oil Pitch," Naval Stores, Capítulo 21, Pulp Chemicals Association (1989), pp. 729-737. La brea de aceite de pino se analizó y describió concienzudamente en Era et al., J. Amer. Oil Chem. Soc., Vol. 56, pp. 992-994 (1979) and Holmbom et al., J. Amer. Chem. Soc. Vol. 55, pp. 342-344 (1978). La brea de aceite de pino está disponible de Arizona Chemical Company, Jacksonville, Fla., así como muchos otros suministradores. Los inventores creen que cualquier brea de aceite de pino disponible será apropiada para su uso en la presente invención.

La composición precisa de una brea de aceite de pino dependerá en parte del procedimiento por el que se aisló. Véase, por ejemplo, las patentes de EE.UU. Nos 5.164.480; 5.132.399; 4.553.433; 4.524.024; 4.495.095; 4.308.200; 4.238.304; 4.154.725; 4.075.188; y 3.943.117 para varios procedimientos que proporcionan brea de aceite de pino. Típicamente, la brea de aceite de pino se forma por fraccionamiento de aceite de pino en bruto (CTO), en el que el CTO es una composición que se obtiene como resultado de practicar el procedimiento de la pasta papelera de sulfato. Al calentar, el CTO da materiales volátiles que consisten principalmente en cabezas de aceite de pino, colofonia de aceite de pino y ácidos grasos de aceite de pino. El residuo de esta destilación es brea de aceite de pino. La brea de aceite de pino típicamente contiene aproximadamente de 2 a 8% de ácidos grasos, de 5 a 15% de ácidos de colofonia y de 30 a 45% de un material comúnmente denominado "insaponificables", en el que estos porcentajes son en base al peso. En la brea, hay ácidos grasos y de resina unidos a esteroides por medio de funciones éster, así como algunos ácidos libres. Los dímeros de colofonia y los dímeros de ácido graso se encuentran también a menudo en la brea de aceite de pino. Típicamente los números de ácido de la brea de aceite de pino están en el intervalo de 15 a 50.

Como ejemplos no limitantes, la brea de aceite de pino comercialmente disponible puede contener ácidos libres en

el intervalo de 34,6-51,6%, ácidos esterificados en 23,2-37,8%, y compuestos neutros insaponificables en 25,3-34,4%. Como ejemplo no limitante adicional, aproximadamente el 60% de la fracción en peso de brea de aceite de pino puede consistir en componentes de alto peso molecular de los que alrededor de la mitad pueden ser componente ácidos. Los restantes ácidos libres de bajo peso molecular pueden ser en su mayor parte ácido deshidroabiético, abiético y otros ácidos de resina. Los ácidos esterificados pueden consistir principalmente en ácidos oleico y linoleico. Como ejemplos no limitantes adicionales, las fracciones insaponificables se pueden componer de alcoholes de diterpeno, alcoholes grasos, esteroides, y esteroides deshidratados. Los componentes de alcohol pueden estar casi completamente esterificados.

La brea de aceite de pino se ha ensayado, como está, en compuesto de caucho como reemplazo de aceites de proceso basados en aceites fósiles en la formulación de neumáticos. Sin embargo, el rendimiento del compuesto de caucho basado en la brea sin modificar no es apropiado para algunas formulaciones de neumáticos. Hemos descubierto modificaciones químicas de brea de aceite de pino, que proporcionan una brea de aceite de pino modificada. Esta brea de aceite de pino se puede mezclar a continuación en compuestos de caucho de neumáticos para dar un rendimiento equivalente a los compuestos de caucho de neumático que contienen aceites diluyentes petroquímicos. Los ejemplos de modificaciones químicas de la brea de aceite de pino incluyen esterificación, tratamiento térmico con catalizadores de esterificación, y descarboxilación. En algunas realizaciones, se usan tanto la descarboxilación como la esterificación para proporcionar una brea de aceite de pino modificada con el rendimiento deseado. Los ejemplos no limitantes de una brea de aceite de pino modificada apropiada incluyen ésteres de brea de alcohol 2-etilhexílico, sorbitol y etilenglicol.

En un aspecto de nuestra invención, se hace reaccionar una brea de aceite de pino con un alcohol para preparar un éster de brea. Los ejemplos no limitantes de alcoholes apropiados para su uso en la presente invención incluyen, alcoholes que pueden ser lineales, ramificados, o cíclicos, y que pueden tener 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 12, 14, 16, 18, 20, 25, o 30 carbonos, o carbonos en cualquier intervalo de o entre cualquiera de los números precedentes, como ejemplos no limitantes, 1-30 o 6-18 átomos de carbono. Los ejemplos no limitantes de mono-alcoholes apropiados son metanol, etanol, 2-etil-hexanol, propanol, butanol, y pentanol. Los ejemplos no limitantes de alcoholes polihidroxilados apropiados incluyen glicerina, etilenglicol, dietilenglicol, trietilenglicol, polietilenglicol, polipropilenglicol, eritritol, xilitol, manitol, sorbitol y volemitol. Estas realizaciones proporcionan el reemplazo de parte o de todo el aceite mineral actual con una cantidad equivalente de éster de brea en la formulación del compuesto de caucho. Los ejemplos no limitantes de una brea modificada apropiada incluyen ésteres de alcohol de brea, tales como ésteres de mono-alcohol de brea o ésteres de alcohol polihidroxilado de brea. Más ejemplos no limitantes incluyen ésteres de glicerina de brea, éster de etilenglicol de brea, éster de eritritol de brea, éster de xilitol de brea, éster de manitol de brea, éster de sorbitol de brea, o éster de volemitol de brea.

En algunos aspectos de la invención, la brea de aceite de pino actúa como un diluyente para el caucho de neumático. En este aspecto, es deseable tener un material diluyente que tiene un valor de ácido menor de 60, 55, 50, 45, 40, 35, 30, 25, 20, 15, 10, 5, 3, o 1, o un valor de ácido en cualquier intervalo de o entre cualquiera de dos de los números precedentes.

En algunos aspectos, se puede usar un alcohol mono-funcional corto para reducir la viscosidad de la brea de aceite de pino. Otras realizaciones utilizan una mezcla de alcoholes monofuncionales y multifuncionales que han reaccionado a diferentes temperaturas para permitir que la viscosidad de la brea permanezca baja mejorando el rendimiento de la brea. Aún otras realizaciones utilizan un tratamiento térmico de la brea, con o sin un catalizador, para hacer reaccionar la función OH residual con funciones ácido residuales de la brea. Otros métodos incluyen etapas para descarboxilar la brea para reducir su número de ácido.

La composición de caucho de neumático puede incluir 1, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75 partes de brea modificada como aceite de proceso (basada en 100 partes de compuesto de caucho), o en cualquier intervalo de o entre cualquiera de dos de los números precedentes. Por ejemplo, el caucho de neumático podría contener de 1 a 5 partes por ciento de brea modificada, de 25 a 30 partes por ciento de brea modificada, o de 45 a 50 partes por ciento de brea modificada.

El aceite de proceso usado puede incluir tanto aceite diluyente presente en los elastómeros como aceite de proceso añadido durante la mezcla. Esto es, la brea modificada se puede añadir en una cantidad para diluir la composición de caucho. La brea modificada como aceite de proceso se puede añadir también durante la mezcla de caucho, por ejemplo en un mezclador o molino.

Aunque ciertas realizaciones utilizan aceite de proceso que es brea 100% modificada, otras realizaciones contemplan una mezcla de brea modificada con otros aceites de proceso conocidos. Apropiadamente otros conocidos aceites de proceso incluyen varios aceites tal como se conoce en la técnica, que incluyen aceites aromáticos, parafínicos, nafténicos, vegetales (distintos de aceite de ricino), y aceites de bajo contenido de hidrocarburo poliaromático (PAH), tales como de semillas metilado (MES), de extracto aromático destilado tratado (TDAE), SRAE y aceites nafténicos pesados. Los aceites de bajo contenido de PAH apropiados incluyen aquellos que tienen un contenido de aromático policíclico de menos de 3 por ciento en peso.

Para aquellas realizaciones que utilizan una mezcla de aceite de proceso de brea modificada con otros aceites de

proceso, la brea modificada comprenderá por lo menos 1, 5, 10, 15, 20, 30, 40, 50, 60, 70, 80, 90, 95 o 99 por ciento en peso de la mezcla de aceite de proceso, o cualquier intervalo de o entre cualquiera de dos de los números precedentes.

- 5 Las composiciones de caucho de neumático comprenderán un compuesto de polímero de caucho. Se debe entender que la composición de caucho de neumático puede incluir cualquier polímero de caucho de neumático apropiado o combinaciones de polímeros de caucho como compuesto de polímero de caucho. El tipo de polímero de caucho seleccionado como compuesto de polímero de caucho puede incluir caucho natural y sus distintas formas en bruto y reciclado así como varios polímeros de caucho sintético, y cualquiera de sus combinaciones, dependiendo del uso final deseado.
- 10 Los polímeros de caucho sintético representativos son los productos de homopolimerización de butadieno y sus homólogos y derivados, por ejemplo, metilbutadieno, dimetilbutadieno y pentadieno, así como copolímeros tales como aquellos formados de butadieno o sus homólogos o derivados con otros monómeros insaturados. Entre los últimos están acetilenos, por ejemplo, vinilacetileno; olefinas, por ejemplo, isobutileno, que se polimeriza con isopreno para formar caucho de butilo; compuestos de vinilo, por ejemplo, ácido acrílico, acrilonitrilo (que se polimeriza con butadieno para formar NBR), ácido metacrílico y estireno, copolimerizándose el último compuesto con butadieno para formar SBR, así como ésteres de vinilo y varios aldehídos insaturados, cetonas y ésteres; por ejemplo, acroleína, metilisopropenilcetona y vinil-etil-éter. Los ejemplos específicos de cauchos sintéticos incluyen neopreno (policloropreno), polibutadieno (que incluye cis-1,4-polibutadieno), poliisopreno (que incluye cis-1,4-poliisopreno), caucho de butilo, caucho de halobutilo tal como caucho de clorobutilo o caucho de bromobutilo, caucho de estireno/isopreno/butadieno, copolímeros de 1,3-butadieno o isopreno con monómeros tales como estireno, acrilonitrilo y metacrilato de metilo, así como terpolímeros de etileno/propileno, también conocido como monómero de etileno/propileno/dieno (EPMD), y en particular, terpolímeros de etileno/propileno/diciclopentadieno. Los ejemplos adicionales de cauchos que se pueden usar incluyen polímeros polimerizados en disolución funcionalizados en un extremo con alcoxi-sililo (SBR, PBR, IBR y SIBR), polímeros de ramificación en estrella acoplados a silicio y acoplados a estaño. Se debe entender que cualquiera de los cauchos puede estar modificado en un extremo. Tal grupo de modificación del extremo puede ser un grupo carboxilo, un grupo amino, un grupo hidroxilo, un grupo alcoxilo o un grupo silanol (-SiOH), por ejemplo. Mientras tanto, un caucho puede contener un grupo modificante dentro de la cadena de caucho. Tal grupo modificante puede ser un grupo epoxi o un grupo cetona, por ejemplo. Cualquiera de estos cauchos se puede usar en una forma individual o en una forma arbitrariamente mezclada.
- 20
- 25
- 30

La composición de caucho de neumático de la presente invención puede utilizar también cualquier aditivo y carga apropiada según se desee. De este modo, es posible mezclar varios aditivos generalmente usados en composiciones de caucho de neumáticos, que incluyen agentes de vulcanización, aceleradores de vulcanización, antioxidantes, plastificantes, agentes de copulación, agentes de refuerzo, viscosificantes, colorantes, ablandantes, cargas, y similares con la composición de caucho de neumático de la presente invención. Tal aditivo se puede amasar con la composición de caucho por un método general, siendo usado por ello para un procedimiento de curado o reticulación. Las cantidades de mezcla de estos aditivos se pueden establecer en cantidades de mezcla generales y convencionales con tal de que sus usos no contradigan el objeto de la presente invención. La composición de caucho de neumático de la presente invención se puede preparar mezclando los anteriormente mencionados componentes usando máquinas de amasar caucho públicamente conocidas que incluyen mezcladores Banbury, amasadoras, y molinos de rodillos, por ejemplo.

35

40

### Ejemplos

Las breas y las breas modificadas se caracterizan por su valor de ácido AV determinado según la ASTM D1980-87 y expresado en mgKOH/g y su viscosidad cinemática KV se midió a una temperatura de 100°C según la ASTM D445-11 y se expresó en cSt. Los puntos de inflamación de los ésteres de brea se determinan según la ASTM D93-10.

45

Todos los aceites de proceso de origen petroquímico, las distintas breas de aceite de pino y las breas de aceite de pino modificado se evalúan en un típico compuesto de banda de rodadura de S-SBR/BR 60/30 de sílice. Su formulación se proporciona en la tabla 1. El protocolo de mezcla y vulcanización se proporciona en la tabla 2.

## ES 2 488 216 T3

Tabla 1. Formulación de compuesto de banda de rodadura de sílice y punto de adición, aceite\* se refiere a aceites de proceso minerales o a breas de aceite de pino y breas de aceite de pino modificados según la invención.

	Receta total (partes por cien (ppc))	Primera etapa (ppc)	Segunda etapa (ppc)	Final (ppc)
Buna VSL 5025-OHM	70,0	70,0		
Buna CB 24	30,0	30,0		
Ultrasil 7000 GR	80,0	80,0		
Statex N 234	10,0	10,0		
Silan Si69	8,0	8,0		
Aceite*	20,0	20,0		
Vulkanox 4010 (IPPD)	1,0			
Vulkanox 4020 (6PPD)	2,0			
Vulkanox HS (TMQ)	0,5			
Antilix 654	1,0			
Óxido de cinc RS	3,0	3,0		
Ácido esteárico	1,0	1,0		
Azufre	1,5			1,5
Vulkacit CZ (CBS)	1,5			1,5
Vulkacit D (DPG)	2,0			2,0

### Procedimiento de mezcla

- 5 Los compuestos se han preparado con un procedimiento de mezcla de tres etapas como sigue:

Mezclador: Haake Rheomix 3000 p (todas las etapas)

Temperatura de inicio: 60°C (primera y segunda etapa), 30°C (tercera etapa)

Velocidad del rotor: 60 rpm (primera etapa), 70-50 rpm (segunda etapa) para evitar elevar la temperatura, 30 rpm (tercera etapa).

- 10 Tabla 2. Secuencia de adición de material en bruto y tiempos de mezcla

Etapa de mezcla	Tiempo (min/s)	Componentes según la tabla 1
1	de 0'00" a 2'00"	Polímeros
	de 2'00" a 6'00"	50 ppc de sílice, 5 ppc de Si69, negro de carbono, ZnO, ácido esteárico
	de 6'00" a 10'00" elevación del ariete a los 9 minutos	30 ppc de sílice, 3 ppc de Si69, aceite, antioxidantes, cera
2 (después de 24 h)	de 0'00" a 6'00"	Lote de la etapa 1
	Elevación del ariete a los 2 y 4 minutos	
3 (después de 24 h)	de 0'00" a 1'00"	Lote de la etapa 2
	de 1'00" a 4'00"	Azufre, aceleradores.

Con los compuestos se formaron placas de ensayo de 2 mm y se curaron a 160°C según sus respectivos valores de T90 más 1 minuto por mm de grosor de placa de ensayo.

Se ensayaron las propiedades físicas como sigue

- 15 Mooney se refiere a viscosidad Mooney MS (I+4) a 100°C según la DIN 53523

Par min., Par max., T90 se refiere al comportamiento de curado, medidas reométricas según la DIN 53529 a 160°C.

## ES 2 488 216 T3

La dureza se refiere a la dureza Shore A según la DIN 53505.

Tracción, Elongación, M100, M200, M300 se refiere a las propiedades de tracción (resistencia a la tracción, elongación en la rotura, módulo M100, al 100%, M200 al 200% y M300 al 300% de elongación) según la DIN 53504.

- 5 Las propiedades viscoelásticas (DMA) se han detectado por medio de un Rheometrics Dynamic Analyzer (RDA II). El módulo y la  $\tan \delta$  se midieron como función de la temperatura entre -100 y +150°C a una frecuencia de 1 Hz y una amplitud de 0,5%.

### Ejemplo 1

- 10 Se hace una comparación entre ciertos materiales identificados como posibles materiales diluyentes y materiales diluyentes conocidos. Para ser útiles como materiales diluyentes en neumáticos, estas breas deben proporcionar el deseado curado o propiedades físicas para el compuesto así como ser por lo menos tan buenas dinámicamente como los materiales conocidos, o por lo menos tan buenas dinámicamente para ser útiles en la fabricación de neumáticos.

- 15 El aceite de DAE (Tudalen 65, suministrado por Hansen & Rosenthal) se usa como aceite estándar y todos los otros se comparan con él. Los aceites de TDAE (Vivatec 500, suministrado por Hansen & Rosenthal), MES (Vivatec 200, suministrado por Hansen & Rosenthal), RAE (Flavex 595, suministrado por Shell) y el Lubrirob TOD 18.80 (aceite de girasol de alto contenido en oleico refinado, disponible de Novance) se seleccionaron para la comparación. Tudalen y Vivatec son marcas registradas de Hansen & Rosenthal, Alemania, Flavex es una marca registrad de Shell, UK/Países Bajos.

- 20 Los materiales de la invención se preparan de varias breas líquidas y otros destilados de aceite de pino. La brea de las Plantas designadas A, B, C y D se compara con los resultados de Sylvablend FA7002, un aceite de pino, disponible de Arizona Chemical, B.V., y Sylvatal D40 LR aceite de pino destilado, disponible de Arizona Chemical. Sylvatal y Sylvablend son marcas comerciales de Arizona Chemical, USA. La brea de aceite de pino útil incluye materiales derivados del fraccionamiento de CTO para separar ácido graso de aceite de pino solo o junto con colofonia de aceite de pino, así como del fraccionamiento de CTO pre-procesado del que se extraen fitoesteroles.

- 25 Específicamente, el Sylvatal D40 LR se puede describir como una fuente de ácido graso de aceite de pino que tiene un alto contenido de colofonias de aceite de pino. La utilidad del ácido graso de aceite de pino destilado se puede encontrar en larga cadena de carbono (C18), la función ácido del grupo carboxilo (-COOH), o la insaturación de los dobles enlaces, y las voluminosas estructuras relacionadas con abietan de las moléculas de ácido de resina.

- 30 Específicamente, el Sylvablend FA7002 se puede describir como un producto de ácido graso sin titulación que contiene aproximadamente 75% de dímero, trímero y ácidos de más alto peso molecular derivados de la polimerización térmica parcial de aquellos ácidos grasos insaturados de C18 y C20 que se encuentran normalmente en el aceite de pino. El FA7002 proporciona una combinación de difuncionalidad, larga cadena hidrocarbonada, y bajo coste.

- 35 Tabla 3. Resumen de propiedades físicas de compuestos que contienen aceites comerciales y brea de la Planta A y la Planta B respectivas así como un ácido graso FA7002 y un aceite de pino destilado D40LR, normalizado al aceite de DAE de referencia.

	DAE	RAE	TDAE	MES	Lubrirob	Brea		FA7002	D40 LR
	Tudalene 85	Flavex 595P	Vivatec 500	Vivatec 200	TOD 1880	Planta A	Planta B		
Mooney	100	99	91	98	100	91	78	72	94
Par min.	100	92	84	88	86	99	95	89	105
Par max.	100	98	104	102	115	88	85	87	89
T90	100	95	91	91	88	100	104	140	147
Dureza	100	96	101	100	102	96	97	99	98
Tracción	100	107	103	91	101	118	118	115	112
Elongación	100	115	98	92	116	145	132	152	156
M100	100	92	106	104	90	71	82	80	79
M200	100	88	107	101	84	72	84	77	73
M300	100	94			89	79	89	79	74

De la tabla 3 se puede ver que cambiar el aceite de un tipo de DAE generalmente reduce el módulo del compuesto. Es generalmente aceptado en la técnica de los neumáticos que un neumático de menor módulo se considera en la



técnica de los neumáticos que afecta a la conducción y al manejo del neumático en sentidos opuestos. El menor módulo mejora la calidad de la conducción, haciéndola más suave, reduciendo la respuesta en las curvas.

5 Los aceites de RAE, TDAE y MES tienen un menor impacto en las propiedades del caucho de neumáticos, comparado con los sustitutos potenciales identificados, es decir, materiales de brea, FA7002 y D40 LR AZC. La brea de la Planta B tiene el menor efecto de estos potenciales materiales sustitutos pero el módulo es menor que cualquiera de los aceites estándar aunque el módulo a 200% de elongación (M200) y a 300% de elongación (M300) son similares a los aceites de RAE y Lubrirob que están siendo promocionados ambos para neumáticos.

10 FA7002 y D40 LR son de curado mucho más rápido (esto no es necesariamente bueno para la producción ya que se requiere más control para asegurar que el material no se cura antes de lo requerido produciendo material de desecho). También los módulos de estos materiales son muy bajos.

Tabla 4 – Resumen de tg de delta de DMA, valores normalizados al aceite de DAE de referencia

Temp (°C)	DAE	RAE	TDAE	MES	Lubrirob	Brea		FA7002	D40 LR	
						Planta A	Planta B			
0	100	97	96	91	84	78	101	80	84	Mejor más alto
20	100	91	94	92	84	77	90	86	85	Mejor más alto
40	100	88	94	92	88	78	89	104	99	Mejor más alto
70	100	84	97	91	85	88	95	123	110	Mejor más bajo

De las tablas 3 y 4, la brea de la Planta B es la más comparable a un aceite de proceso mineral comercial.

15 FA7002 y D40 LR incrementarían la resistencia de rodadura considerablemente, y se usarían en aquellos tipos de neumáticos en los que se desea tal propiedad.

La muestra de FA7002 tiene un 17% de colofonia mientras que la muestra de D40LR tiene 37% de colofonia. El FA7002 produce el mayor tg de delta a 70°C.

Ejemplo 2

20 El aceite de DAE Tudalene 65 de H&R se tomó como aceite estándar existente y todos los demás se compararon con él como ejemplo de aceite mineral preferido de la industria de neumáticos.

El aceite TDAE norman 346, suministrado por Orgkhim se seleccionó para entender el efecto de este aceite en las propiedades dinámicas de neumáticos.

25 El vivatec 500 (TDAE), suministrado por H&R, es un aceite que se ha usado durante los últimos 4 años en neumáticos y se considera un aceite estándar para reemplazar DAE. Aunque da agarre en húmedo reducido, mejora la resistencia de rodadura.

El RAE es una nueva categoría de aceite que se sabe en la técnica anterior que proporciona propiedades del neumático como los aceites de DAE pero tiene alta viscosidad. El usado en este ejemplo era Flavex 595 de Shell.

30 El aceite de MES vivatec 200 es de H&R y se discute en la técnica anterior como componente de neumáticos con politerpenos. Los aceites de MES como el TDAE generalmente dan reducido agarre en húmedo pero mejorada resistencia de rodadura.

El Lubrirob TOD 880 es un aceite de girasol suministrado por Novance, que se menciona también en la técnica anterior como un componente de neumáticos para un mejor agarre en húmedo en los neumáticos junto con politerpenos.

35 Las otras muestras eran breas en las que el número de ácido se había reducido para determinar si esta era la fuente de la reducción del módulo y del par máximo vista en el Ejemplo 1.

Se usaron dos métodos para modificar la brea.

El primer método era la adición de acetato de magnesio o glicerol o una combinación de ambos a la brea para tratar de esterificar los grupos ácido residual.

El segundo método era hacer reaccionar la brea con calcio para formar un jabón.

40 El agarre en mojado y la resistencia a la rodadura son conocidos en la técnica por ser predichos en gran medida por análisis mecánico dinámico (DMA). Esto es debido a que tanto el agarre sobre mojado como la resistencia a la rodadura están relacionados con las pérdidas de histéresis dentro del compuesto.

Para un neumático de vehículo de pasajeros en condiciones normales de funcionamiento la temperatura de la banda de rodadura está entre 50-70°C y la frecuencia angular de rotación es de aproximadamente  $10^3$  Hz. Para una buena resistencia a la rodadura bajo estas condiciones, la pérdida de histéresis debe estar en un mínimo.

- 5 El agarre en húmedo es un efecto de alta frecuencia ( $10^6$  Hz) y baja temperatura (de 0 a 40°C). Para un buen frenado sobre mojado se requiere una alta pérdida de histéresis bajo estas condiciones.

Usando un barrido de temperatura, se acepta en la industria que la tg de delta (Módulo de pérdida/Módulo elástico) a de 0 a 40°C está relacionado con el agarre en mojado, cuanto mayor sea la tg de delta mejor será el agarre en mojado. Se acepta que el área entre 50-70°C está relacionado con la resistencia a la rodadura, aquí cuanto menor sea la tg de delta mejor será la resistencia a la rodadura.

- 10 Tabla 5. Resumen de propiedades físicas de compuestos que contienen aceites comerciales, normalizado al aceite de DAE de referencia.

	DAE	RAE	TDAE	TDAE	MES	Lubrirob
	Tudalene 65	Flavex 595	Norman 346	Vivatec 500	Vivatec 200	TOD 1880
Viscosidad cinemática a 100°C (cSt)	100	-57	122	125	133	167
Mooney	100	99	103	91	98	100
Par min.	100	92	99	84	88	86
Par max.	100	98	103	104	102	115
T90	100	95	95	91	91	88
Dureza	100	96	99	101	100	102
Tracción	100	107	93	103	91	101
Elongación	100	115	102	98	92	116
M100	100	92	96	106	104	90
M200	100	88	90	107	101	84
M300	100	94	90	ND	ND	89

- 15 Refiriéndonos ahora a la FIG. 1, un gráfico etiquetado "tg de delta de compuestos que contienen muestras de aceite comercial", los datos generados al mismo tiempo se comparan directamente. En la FIG. 1, el Norman 346 y la repetición de Tudalene 65 se pueden comparar conjuntamente y los otros se pueden comparar separadamente. Se espera que el DAE tenga el mejor agarre en húmedo y el RAE la mejor resistencia de rodadura.

En el experimento dos el aceite Norman 346 tiene mejor agarre en húmedo que el aceite de DAE y similar resistencia de rodadura.

FIG. 1

Tg de delta de compuestos que contienen muestras de aceite comercial

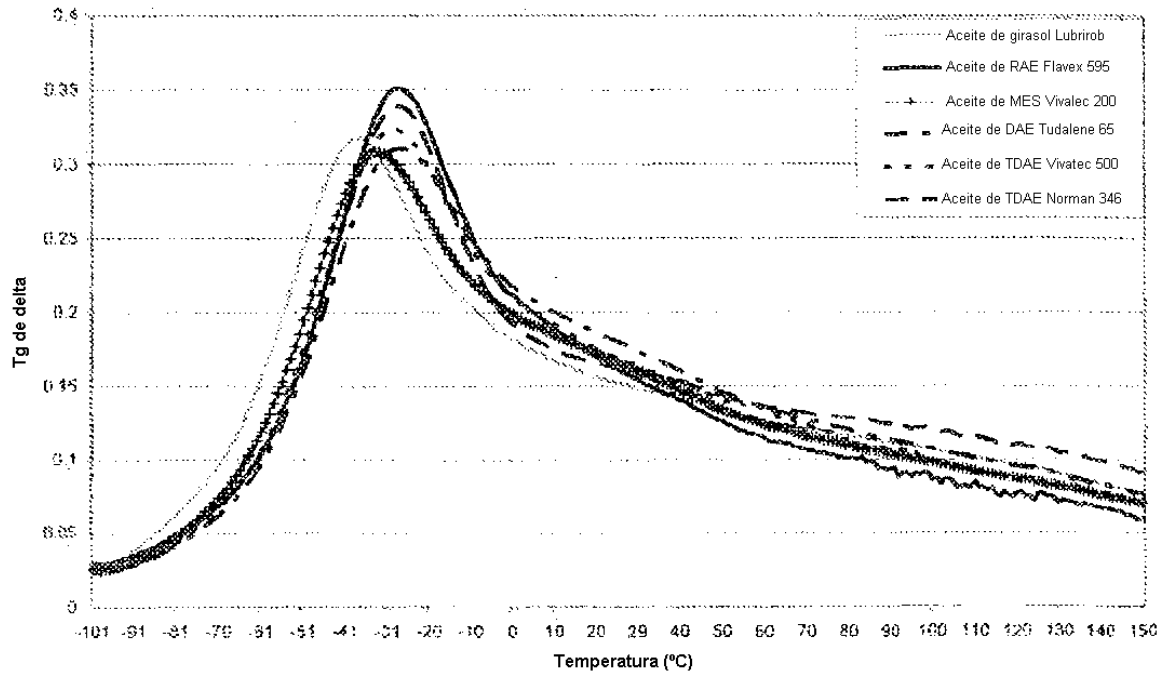


Tabla 6. Resumen de propiedades físicas de breas de diferentes Plantas y diferentes modificaciones de la brea, normalizado al aceite DAE de referencia.

DAE	Brea PM		Brea		Brea		Brea		Brea		Brea			
	Planta A	Planta B	Planta B	Planta C	Modificación 2	Modificación 3	Planta D	Modificación 4	Modificación 5	Modificación	Modificación	brea		
Viscosidad cinemática a 100°C (cSt)	100	-113	Marzo 2009	Abril 2009	Acetato de Mg	-40	-273	Abril 2009	Glicerol	-360	-426	-34	ND	ND
Mooney	100	91	78	98	93	88	82	82	88	88	81	101	77	84
Par mín.	100	99	96	112	111	98	98	98	98	98	100	120	97	107
Par máx.	100	88	85	87	88	92	92	92	103	103	101	91	97	86
T90	100	100	104	109	120	56	56	56	82	82	76	123	45	92
Dureza	100	96	97	97	99	98	98	98	101	101	100	104	104	101
Tracción	100	118	118	99	98	102	102	102	100	100	100	90	100	96
Elongación	100	145	132	124	118	111	111	111	104	104	101	135	93	120
M100	100	71	82	83	89	91	91	91	102	102	100	83	117	83
M200	100	72	84	76	83	91	91	91	97	97	98	71	115	78
M300	100	79	89	78	83	92	92	92	96	96	98	69	ND	80

En la Tabla 6, la modificación 1 es brea a la que se añadió 0,4% de acetato de magnesio. La mezcla se calentó a 280°C durante 3 horas. Esto redujo el valor de ácido de 54 a 26.

La modificación 2 es brea a la que se añadió 3,6% de glicerol y la mezcla se calentó a 295°C para esterificar la brea. Esto fue exitoso ya que el valor de ácido se redujo de 39,8 a 22 en 3 horas 15 minutos.

- 5 La modificación 3 es brea a la que se añadió 0,4% de acetato de magnesio y 4% de glicerol. Esta se calentó a 295°C durante 4 horas. En una hora, el valor de ácido se redujo de 40 a 21. El efecto final fue que el valor de ácido sólo se redujo en 5 puntos, pero esto podría incrementarse con un tiempo de ciclo más corto.

La modificación 4 y la modificación 5 son jabones de brea de la Planta D con 7,25% y el 3,6% de hidróxido de calcio, respectivamente.

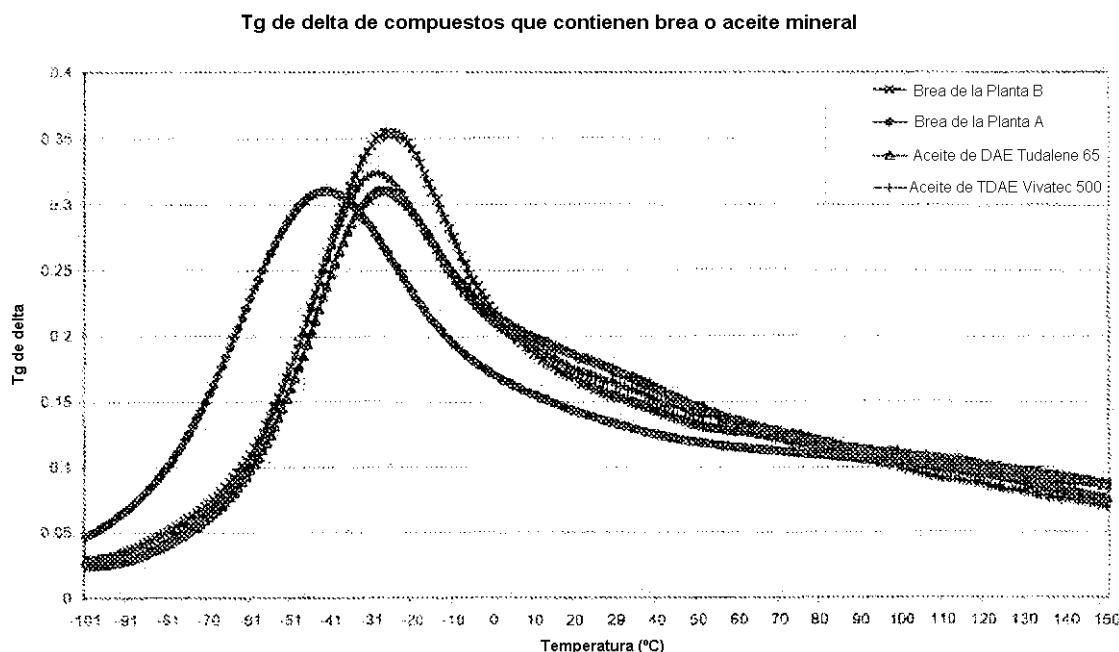
- 10 Del resumen de la tabla 6, la brea de la Planta C tiene las propiedades físicas más cercanas al DAE y la viscosidad cinemática es muy alta, lo que significa que puede tener aplicación en algunos tipos de neumáticos en los que dicha viscosidad es deseable.

La adición de acetato de magnesio a la brea de la Planta B reduce el valor de ácido y mejora ligeramente el módulo del compuesto.

- 15 La adición de glicerol o glicerol y acetato de magnesio a brea de la Planta C mejora la velocidad de curado y la densidad de reticulación del compuesto. Esto significa que el módulo se mejora. Aunque es útil en algunas aplicaciones de neumáticos, idealmente la mejora adicional del módulo permitiría su uso en incluso más aplicaciones de neumáticos. Aunque el número de Mooney es un poco alto, todavía puede encontrar aplicación en algunas aplicaciones de neumáticos.

- 20 Refiriéndonos ahora a la FIG. 2, un gráfico titulado "tg de delta para muestras de brea 1<sup>er</sup> experimento", el aceite de DAE era lo mejor para frenado en húmedo y la brea de la Planta A era la peor. El Vivattec 500 y la brea de la Planta B eran similares para el frenado en húmedo. El Vivattec 500 era mejor para la resistencia de rodadura.

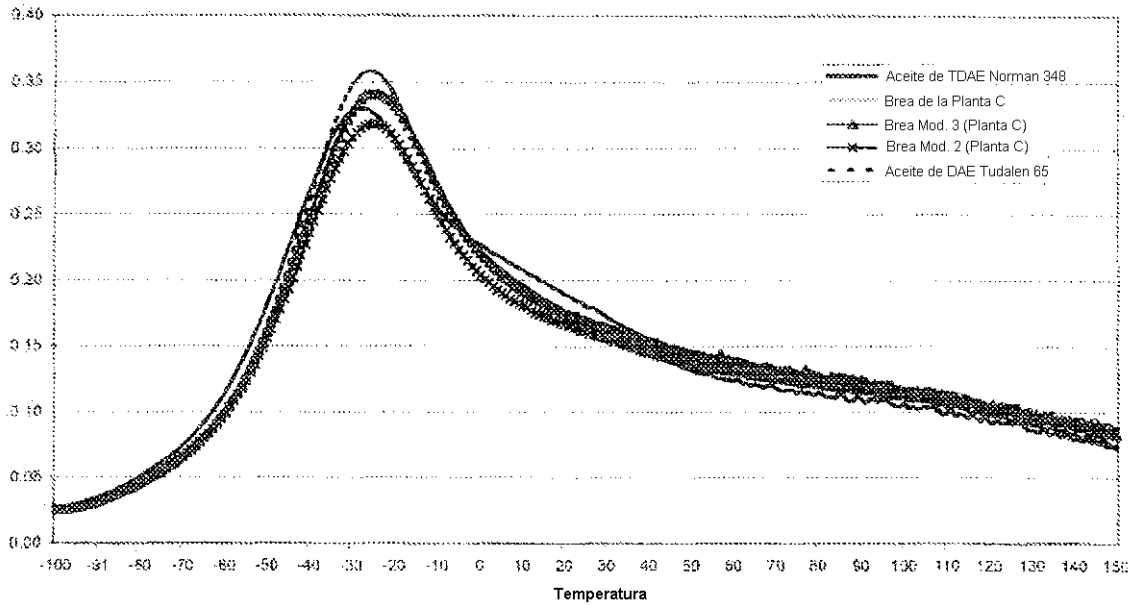
FIG. 2



- 25 Refiriéndonos ahora a la FIG. 3, un gráfico titulado, "tg de delta de compuestos que contienen brea y brea modificada, comparado con aceite mineral", el Norman 346 tenía mejor agarre en húmedo y similar resistencia de rodadura que el aceite de DAE. La brea de la Planta C tenía similar frenado en húmedo y resistencia de rodadura que el aceite de DAE.

FIG. 3

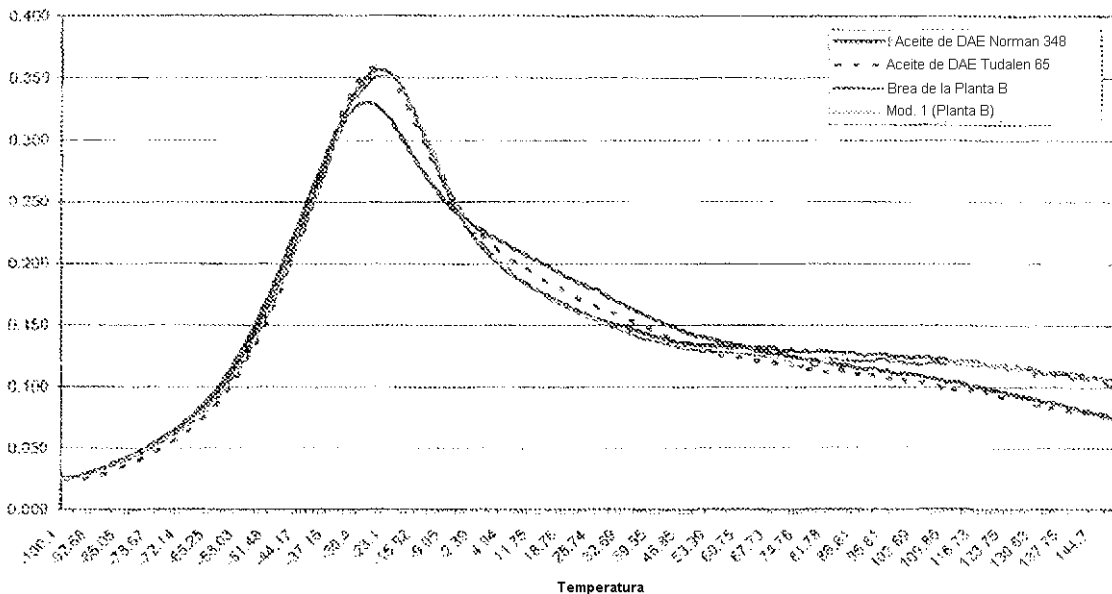
Tg de delta de compuestos que contienen brea y brea modificada, comparada con aceite mineral



Refiriéndonos ahora a la FIG. 4, un gráfico titulado “tg de delta de compuestos que contienen brea de la Planta B y su modificación, comparado con aceite mineral”. La resistencia de rodadura de la brea de la Planta B mejora ligeramente por la adición de acetato de magnesio.

FIG. 4

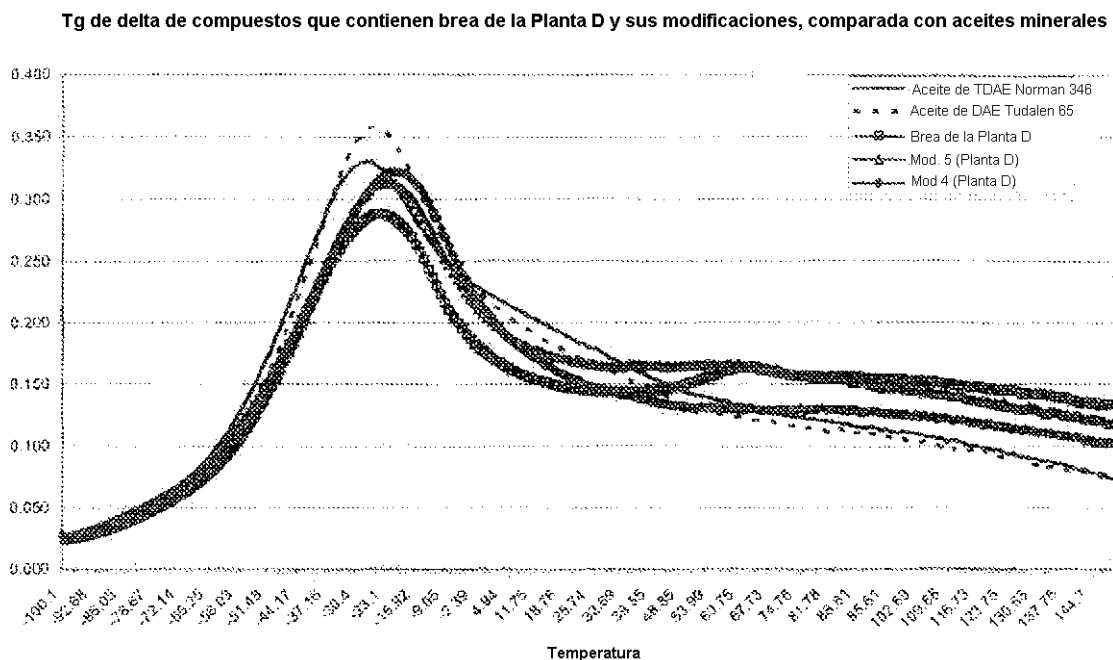
Tg de delta de compuestos que contienen brea de la Planta B y su modificación, comparada con aceite mineral



5

Refiriéndonos ahora a la FIG. 5, un gráfico titulado “tg de delta de compuestos que contienen brea de la Planta D y su modificación, comparado con aceites minerales”, la brea de la Planta D muestra agarre en húmedo y resistencia de rodadura pobres. El tratamiento con hidróxido de calcio al 7,25% mejora significativamente el agarre en húmedo y la resistencia de rodadura.

FIG. 5



En este Ejemplo 2, la brea de la Planta C es el mejor material de partida probado; sin embargo, tiene una alta viscosidad. Los compuestos de caucho hechos con esta brea también tenían alta viscosidad Mooney, pobre velocidad de curado, así como bajo módulo. Las propiedades del mezcla de este tipo de compuesto de caucho se pueden mejorar esterificando la brea, ya sea con acetato de magnesio o con acetato de magnesio y glicerol, (parte apropiada de referencia del ejemplo).

La brea de la Planta B generalmente da mejores propiedades físicas al compuesto de caucho probado que la brea de la Planta C, pero los módulos y las propiedades dinámicas son más pobres. Los módulos y la resistencia de rodadura se puede mejorar mediante su esterificación.

La brea de la Planta D tiene los esteroides extraídos, tiene una alta viscosidad, bajo módulo y da al compuesto muy pobre adherencia en húmedo y resistencia de rodadura. Convertir la brea en un jabón de calcio mejora el módulo del compuesto, pero afecta a la velocidad de curado. También mejora las propiedades dinámicas, pero no hasta los niveles de la brea de la Planta C.

Estos resultados muestran que esterificar la brea reduce el número de ácido, aumenta los módulos del compuesto y mejora las propiedades dinámicas del compuesto lo que significa que las propiedades de los neumáticos se han mejorado en comparación con los compuestos de brea no esterificados.

### Ejemplo 3

Las breas de la Planta A con un valor de ácido AV de 45 y una viscosidad cinemática  $KV_{100}$  de 155 cSt, de la Planta C con AV 118 y  $KV_{100}$  61, de la Planta D con AV 33 y  $KV_{100}$  87 se modifican por esterificación con etilenglicol. La brea seleccionada se carga en un matraz de 5 l y 4 bocas equipado con condensador de reflujo en la parte superior de un separador de Dean-Stark, una entrada y salida para nitrógeno gaseoso y un agitador. Las cantidades de carga de los reactivos se muestran en la Tabla 7. Mientras se agita, la mezcla se calienta hasta 200°C a una velocidad de 30°C/hora. Después de alcanzar la temperatura se incrementa la velocidad de calentamiento a 60°C/hora hasta alcanzar una temperatura máxima de 260°C. La mezcla se mantuvo a esta temperatura hasta que se determinó un valor de ácido por debajo de 20 mg/g de KOH, (según la ASTM XXXX). La reacción tarda un total de aproximadamente 9 horas. El producto de reacción se descarga y se enfría. Las características de 3 ésteres de la brea diferentes de etilenglicol se enumeran en la Tabla 7.

Tabla 7 Composición y propiedades físicas de breas de la Planta A, C y D modificadas con etilenglicol

		Planta A	Planta C	Planta D
Formula del éster de la brea		Carga, g	Carga, g	Carga, g
Brea de aceite de pino		2821,0	3450,0	3387,0
Etilenglicol		51,4	87,7	221,4
Carga total		2872,4	3537,7	3608,4
Pérdida		29,9	50,9	128,6
Rendimiento		2842,5	3486,8	3479,8
Propiedades físicas				
AV	mgKOH/g	14	15	16
KV <sub>100</sub>	cSt	97	142	89
Punto de inflamación (copa cerrada)	°C(°F)	193(380)	216(420)	213(415)

5 Los breas esterificados se probaron en un compuesto de caucho de banda de rodadura de sílice según la fórmula y procedimientos que se describen en el Ejemplo 1. Además a los métodos de ensayo descritos en el Ejemplo 1, se midió la resistencia de rasgado según la ISO 34, resiliencia por rebote según la ISO 4662 a 23°C y 70°C respectivamente, y las propiedades mecánicas dinámicas se determinaron en un Explanor, 100N, barrido de temperatura entre -100°C y +150°C a 10 Hz con deformación estática del 5% y dinámica del 2% según la ISO 4664. Las propiedades físicas normalizadas de los compuestos de caucho curados y sin curar así como las propiedades mecánicas dinámicas se dan en la Tabla 8.

10 Tabla 8. Propiedades físicas y mecánicas dinámicas de compuestos que contienen ésteres de etilenglicol de la brea de aceite de pino según la tabla 7, normalizado a un compuesto que contiene aceite de TDAE.

	TDAE	Planta A	Planta C	Planta D
Propiedades físicas				
Mooney	100	93	96	97
T90	100	88	84	85
Dureza	100	120	117	116
Tracción	100	120	117	116
Elongación	100	124	119	115
M100	100	90	93	94
M200	100	90	94	96
M300	100	95	98	101
Resistencia al rasgado	100	134	109	144
Propiedades mecánicas dinámicas				
Resiliencia por rebote a 23°C	100	110	114	109
Resiliencia por rebote a 70°C	100	91	87	88
Tan delta a 0°C	100	100	92	93
Tan delta a 20°C	100	109	110	107
Tan delta a 60°C	100	79	75	78

15 La presente descripción se debe tomar como ilustrativa en lugar de como limitante del alcance o naturaleza de las reivindicaciones a continuación. Serán evidentes numerosas modificaciones y variaciones para los expertos en la técnica después de estudiar la descripción, incluyendo el uso de equivalentes funcionales y/o sustitutos estructurales de los elementos descritos aquí, el uso de copulantes funcionales equivalentes para las copulaciones descritas aquí, y/o el uso de acciones funcionales equivalentes para las acciones descritas aquí. Cualquier variación insubstancial se va a considerar dentro del alcance de las reivindicaciones a continuación.



**REIVINDICACIONES**

- 5 1. Una composición de caucho de neumático que comprende un compuesto de caucho y un aceite de proceso, en la que el aceite de proceso comprende una brea de aceite de pino modificada seleccionada del grupo que consiste en breas de aceite de pino esterificadas, breas de aceite de pino descarboxiladas, jabones de brea de aceite de pino, breas de aceite de pino térmicamente tratadas, y breas de aceite de pino térmica y catalíticamente tratadas.
2. La composición de la reivindicación 1, que comprende de 1 a 75 partes en peso de la brea de aceite de pino modificada basada en 100 partes en peso del compuesto de caucho.
- 10 3. La composición de la reivindicación 1, en la que la brea de aceite de pino modificada es una brea de aceite de pino esterificada que comprende un éster de alcohol monohidroxilado o un éster de alcohol polihidroxilado.
4. La composición de la reivindicación 3, en la que el éster de alcohol monohidroxilado es un éster de 2-etilhexanol.
- 15 5. La composición de la reivindicación 3, en la que el éster de alcohol polihidroxilado se selecciona del grupo que consiste en ésteres de glicerina, ésteres de etilenglicol, ésteres de dietilenglicol, ésteres de trietilenglicol, ésteres de polietilenglicol, ésteres de polipropilenglicol, ésteres de eritritol, ésteres de pentaeritritol, ésteres de xilitol, ésteres de manitol, ésteres de sorbitol y ésteres de volemitol.
6. La composición de la reivindicación 3, en la que la brea de aceite de pino modificada comprende un éster de etilenglicol.
- 20 7. Un método para fabricar un neumático que comprende fabricar una o más porciones del neumático de la composición de caucho de neumático de cualquiera de las reivindicaciones 1-6 y curar la composición de caucho de neumático.
8. Un neumático en el que por lo menos una porción del neumático comprende una composición de caucho de neumático de cualquiera de las reivindicaciones 1-6.