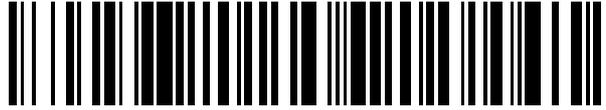


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 531 622**

51 Int. Cl.:

C08L 21/00 (2006.01)

B60C 1/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **09.08.2006 E 06801151 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.12.2014 EP 1913075**

54 Título: **Composiciones de caucho con agentes de pegajosidad mejorados**

30 Prioridad:

09.08.2005 US 706861 P

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

18.03.2015

73 Titular/es:

**ARIZONA CHEMICAL COMPANY (100.0%)
4600 TOUCHTON ROAD, SUITE 500
JACKSONVILLE, FL 32246-8225, US**

72 Inventor/es:

PILLE-WOLF, WOLFGANG

74 Agente/Representante:

RIZZO, Sergio

ES 2 531 622 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

Composiciones de caucho con agentes de pegajosidad mejorados

Campo de la invención

5 **[0001]** La invención hace referencia a composiciones con agentes de pegajosidad de terpeno-fenol, así como a métodos para realizarlas y utilizarlas.

Antecedentes de la invención

10 **[0002]** En la tecnología del caucho, se le concede una importancia específica al ensamblaje de piezas brutas no vulcanizadas de productos semiacabados prefabricados. La adhesión del producto semiacabado determina la cohesión y, por encima de todo, la estabilidad dimensional de la "pieza bruta no vulcanizada". La estabilidad dimensional deseada del material no está garantizada si la pegajosidad de las capas superpuestas es insuficiente. Por otro lado, es probable que se formen bolsas de aire si las capas se adhieren de forma demasiado ajustada una a la otra cuando se ensambla la pieza, lo que tiene como resultado una pobre fusión de las capas en el proceso de vulcanización. Los defectos por una autoadhesión deficiente normalmente no se reconocen hasta después de la vulcanización y, en algunos casos, hasta que el producto esté en uso, con todas las desventajas económicas que ello conlleva, como la pérdida económica.

15 **[0003]** Existe poca comprensión sobre el funcionamiento de los métodos aplicados por parte de aquellos implicados en los procesos de producción para mejorar la pegajosidad de los compuestos. Estos métodos, que se basan en su mayoría en experiencia empírica, tratan la superficie cubriendo los bloques de compuestos con una película intercalada de tejido y utilizan resinas como el denominado agente de pegajosidad en los compuestos.

20 **[0004]** Un uso específico, entre muchos, de tales composiciones de caucho es para la creación de neumáticos, tales como los utilizados en el transporte, preferiblemente automóviles. Entre los muchos atributos deseados para las composiciones de banda de rodadura del neumático, se prefiere una gran resistencia a la abrasión. Es decir, no se recomiendan composiciones de caucho que se rompan fácilmente bajo fuerzas de fricción, ya que cuando se utilizan dichas composiciones en un neumático se desgastan fácilmente lo que da lugar a una corta vida. Además, es preferible que los neumáticos tengan muy buen agarre en seco y/o en superficies mojadas. Aunque el agarre en seco se mantiene normalmente con muchas composiciones de caucho, no es el caso del agarre en superficies mojadas. Se recomienda en gran medida el uso en neumáticos de composiciones de caucho con buen agarre en superficie mojada, y por tanto, una resistencia al derrape sobre superficie mojada mejorada. Finalmente, es altamente recomendable crear un neumático que ayude a aumentar el ahorro en combustible en la industria del transporte, por ejemplo, en la industria del automóvil. Una forma en la que se puede aumentar la eficacia del combustible en un neumático es creando el neumático a partir de una composición de caucho a la que "le guste" girar. Una composición a la que "le guste" girar, en otras palabras, presenta una tendencia reducida a resistir el giro. Si una composición de caucho presenta una tendencia reducida a resistir el giro, se necesita menos energía para girar el neumático. Por ejemplo, se necesitará menos energía del motor de un automóvil si el automóvil incluyera neumáticos realizados a partir de, al menos en parte, composiciones de caucho que tuvieran una tendencia reducida a resistir el giro.

25 **[0005]** EP1514901 describe una composición de caucho para neumáticos que comprende 100 partes en masa de (A) copolímero (a) que es un copolímero estireno-butadieno, 10 a 200 partes en masa de (B) copolímero (b) que es un copolímero estireno-butadieno hidrogenado y (C) al menos una sustancia elegida de resinas que proporcionan pegajosidad a la composición de caucho y polímeros líquidos con un peso molecular medio de 1000 a 50 000. Este documento proporciona diferentes ejemplos de resinas y polímeros líquidos que pueden utilizarse como componente (C). La cantidad de resina de agente de pegajosidad o polímero líquido (C) puede ser de 10 a 150 partes en masa por 100 partes en masa de un componente de caucho. Las resinas de terpeno fenol se describen como uno de los muchos componentes (C) posibles.

30 **[0006]** GB1486884 describe la preparación de resinas de terpeno-fenol, generalmente con un punto de reblandecimiento Ring and Ball de 95-97 °C. Se describe que las resinas obtenidas son compatibles con muchos elastómeros y resinas sintéticas, p. ej., caucho natural, caucho SBR, neopreno, poliisobutileno, copolímeros de etileno/acetato de vinilo, poliamidas, ceras de polietileno, resinas que se dan de forma natural, resinas derivadas de petróleo, resinas politerpénicas, gomas éster y ésteres de colofonias modificadas de forma opcional. También se describe que las resinas son útiles como adhesivos.

35 **[0007]** Aunque se conocen composiciones de caucho que son útiles en neumáticos y/o composiciones de banda de rodadura del neumático, no existe hasta la fecha una composición de caucho como tal con resistencia a la abrasión maximizada, agarre a superficies mojadas maximizado (p. ej., resistencia al derrape en superficies

mojadas) y resistencia al giro minimizada (p. ej., maximizando el ahorro de combustible).

SUMARIO DE LA INVENCION

[0008] Un objeto de la invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y al menos una resina.

5 **[0009]** La presente invención hace referencia a una composición de caucho de banda de rodadura del neumático con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un punto de reblandecimiento según lo determinado por Ring & Ball de 75 a 150 °C y con un valor OH de 5 a 150, donde la cantidad de resina de agente de pegajosidad es 0,1 a 9,5 partes por cien partes de caucho (phr por sus siglas en inglés).

10 **[0010]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un punto de reblandecimiento según lo determinado por Ring & Ball de 90 a 130 °C.

15 **[0011]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un punto de reblandecimiento según lo determinado por Ring & Ball de 90 a 130 °C y con un valor OH de 5 a 150.

20 **[0012]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un punto de reblandecimiento según lo determinado por Ring & Ball de 90 a 130 °C y con un valor OH de 30 a 50.

[0013] La presente invención hace referencia a una composición de caucho de banda de rodadura del neumático con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 5 a 150.

25 **[0014]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50.

30 **[0015]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50 y con un punto de reblandecimiento según lo determinado por Ring & Ball de 75 a 150 °C.

[0016] Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y una cantidad eficaz de al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50.

35 **[0017]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho, un material de relleno y una cantidad eficaz de al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50.

[0018] La presente invención hace referencia a una composición de caucho de banda de rodadura del neumático en la que la cantidad de resina es 0,1 a 9,5 partes de resina por cien partes de caucho (phr).

40 **[0019]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho, un material de relleno elegido del grupo consistente en sílice, alúmina y negro de humo y una cantidad eficaz de al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50.

45 **[0020]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho, un agente de acoplamiento y una cantidad eficaz de al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50.

[0021] Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho, un agente de acoplamiento con silano y una cantidad eficaz de al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50.

[0022] Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y una cantidad eficaz de al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50 y la composición presenta una resistencia a la abrasión medida según el método de abrasión DIN ISO37 de 80 a 100 mm³.

5 **[0023]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y una cantidad eficaz de al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50 y la composición presenta una resistencia a la abrasión medida según el método de abrasión DIN ISO37 de 80 a 100 mm³, una tanδ a 70 °C de 0,129 o menos, y una tanδ a 20 °C de 0,205 o más.

10 **[0024]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a una composición con al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho y una cantidad eficaz de al menos una resina, donde la resina es una resina de terpeno fenol con un valor OH de 30 a 50 y la composición presenta una resistencia a la abrasión medida según el método de abrasión DIN ISO37 de 80 a 100 mm³, una tanδ a 70 °C que es al menos un 5 % inferior a la tanδ a 70 °C de una composición que no contiene ninguna resina y presenta
15 una tanδ a 20 °C que es al menos un 5 % superior a la tanδ a 20 °C de una composición que no contiene ninguna resina.

[0025] Otro objeto de la presente invención hace referencia a un neumático que contiene uno o varios de los objetos mencionados anteriormente.

20 **[0026]** Otro objeto de la presente invención hace referencia a un neumático con una composición de banda de rodadura donde la composición de banda de rodadura contiene al menos un polímero de caucho, al menos un copolímero de caucho o mezclas de estos y una cantidad eficaz de al menos una resina de terpeno fenol con un punto de reblandecimiento según lo determinado por Ring & Ball de 90 a 130 °C y con un valor OH de 30 a 50; composición de banda de rodadura con una resistencia a la abrasión medida por el método de abrasión DIN ISO37 de 80 a 100 mm³, una tanδ a 70 °C de 0,129 o menos, y una tanδ a 20 °C de 0,205 o más, donde el
25 neumático presenta una resistencia al giro reducida y una resistencia al derrape en superficies mojadas aumentada.

[0027] Otro objeto de la presente invención hace referencia a un neumático con una composición de banda de rodadura donde la composición de banda de rodadura contiene al menos un polímero de caucho, al menos un copolímero de caucho o mezclas de estos y una cantidad eficaz de al menos una resina de terpeno fenol con un
30 punto de reblandecimiento según lo determinado por Ring & Ball de 90 a 130 °C y con un valor OH de 30 a 50; composición de banda de rodadura con una resistencia a la abrasión medida por el método de abrasión DIN ISO37 de 80 a 100 mm³, una tanδ a 70 °C que es al menos un 5 % inferior a la tanδ a 70 °C de una composición que no contiene ninguna resina y presenta una tanδ a 20 °C que es al menos un 5 % superior a la tanδ a 20 °C
35 de una composición que no contiene ninguna resina, donde el neumático presenta una resistencia al giro reducida y una resistencia al derrape en superficies mojadas aumentada.

[0028] Los objetos anteriores o los objetos adicionales tales como métodos para realizar y utilizar los objetos anteriores se describen a continuación en el presente documento. Aunque la descripción detallada explicada a continuación pretende representar los objetos y las formas de realización específicas de la invención, pretenden no presentar un carácter limitativo a la hora de ejemplificar la presente invención.

40 BREVE DESCRIPCIÓN DE LOS DIBUJOS

[0029]

Figura 1: Un gráfico de la tanδ en función de la temperatura para las diferentes composiciones de la presente invención con resinas comparadas con una composición de acuerdo con la técnica anterior con Koresin.

45 Figura 2: Un gráfico de tanδ en función de la temperatura de las composiciones de la presente invención sin resina (referencia), con resina de terpeno fenol TP115 y TP300.

Figura 3: - Un gráfico de tanδ en función de la temperatura de compuestos de banda de rodadura sin resina (referencia), con una resina terpenofenólica TP2019 y con una resina terpenofenólica TP2040HME.

DESCRIPCIÓN DETALLADA DE LA INVENCION

50 **[0030]** La presente solicitud hace referencia a los campos de la química y la ciencia del caucho que se describe, por ejemplo, en *Modern rubber chemistry* (1948) de Harry Barron, Chemical Pub. Co, y *Plastics and rubbers, (Chemistry in modern industry series)*, (1971) de Edward William Duck, Butterworths, y *Rubber chemistry*, (1978) de J. A Brydson, Applied Science Publishers.

[0031] El inventor ha descubierto de forma sorprendente un agente de pegajosidad que, cuando se aplica a composiciones con caucho, mejora la fuerza mecánica, la resistencia al desgarro y la vulcanización de la misma, sin disminuir otras características físicas importantes relevantes para aplicaciones finales de composiciones de caucho. Además, los inventores han descubierto una composición de caucho con un agente de pegajosidad con cantidades eficaces que maximiza la resistencia a la abrasión, maximiza el agarre en superficies mojadas (p. ej., la resistencia al derrape en superficies mojadas) y minimiza la resistencia al giro (p. ej., maximiza el ahorro de combustible), así como neumáticos y composiciones de banda de rodadura de neumático que la contienen.

[0032] La presente invención hace referencia a una composición de caucho de banda de rodadura del neumático y un neumático que la contiene. También se describen métodos para realizar la composición y métodos para utilizar la composición. La composición es una composición que contiene caucho. La composición con caucho es preferiblemente útil en la producción de neumáticos. Se pueden hallar ejemplos de composiciones de caucho útiles en la producción de neumáticos en las patentes de Estados Unidos nº 4.487.892; 5.877.249; 6.790.889; 6.525.118; 6.384.118; 6.384.117; 6.369.138; 6.348.531; 6.342.552; 6.228.908; 6.221.943; 6.180.710 y 5.994.448, así como la publicación RCT publicada WO2004013220 y WO2004013221 y la solicitud de patente publicada de Estados Unidos número 2006/0167160.

[0033] Aunque la composición de caucho puede utilizarse para cualquier artículo, preferiblemente dicho artículo es un neumático. Entre los ejemplos de tales neumáticos se incluyen, sin carácter limitativo, neumáticos útiles en la industria del transporte. Entre los ejemplos de tales neumáticos se incluyen aquellos útiles en la industria del automóvil. Ejemplos adicionales incluyen neumáticos tal como llantas neumáticas.

[0034] La composición de la presente invención, cuando se utiliza para crear el neumático de la presente invención, puede utilizarse para crear todo el neumático y/o solo una parte de este. Por ejemplo, la composición de caucho puede utilizarse para crear la composición de banda de rodadura del neumático. Por consiguiente, la presente invención hace referencia además a un neumático que contiene la composición de caucho de la presente invención. Una o varias partes del neumático pueden contener la composición de caucho, incluyendo la banda de rodadura del neumático.

[0035] Las composiciones de acuerdo con la presente invención contienen una resina. La resina proporciona preferiblemente pegajosidad a la composición. Así, la resina puede funcionar como un agente de pegajosidad.

[0036] La resina es una resina de terpeno-fenol.

[0037] Se pueden encontrar ejemplos de resinas de terpeno fenol en las patentes estadounidenses nº 6.900.274; 6.562.888; 6.160.083; 5.854.367; 5.789.474 y 5.457.175; así como en la solicitud de patente estadounidense publicada nº 20050054801 y 20030229178. El producto comercial incluye esas resinas terpeno-fenólicas, sin carácter limitativo, comercializadas por Arizona Chemical Company, tal como: SYLVARES TP105; SYLVARES TP95; SYLVARES TP115; SYLVARES TP300; SYLVARES TP2019; SYLVARES TP2040HME y SYLVARES TP.

[0038] La composición contiene una cantidad de 0,1 - 9,5 phr de resina. La cantidad del agente de pegajosidad puede ser al menos 0,1 phr, preferiblemente al menos 0,5 phr, más preferiblemente al menos 1 phr, más preferiblemente al menos 2 phr. La cantidad de agente de pegajosidad puede ser 0,1; 0,2; 0,5; 1; 1,5; 2; 2,5; 3; 3,5; 4; 4,5; 5; 5,5; 6; 6,5; 7; 7,5; 8; 8,5; 9 y 9,5 phr, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.

[0039] La resina presenta un punto de reblandecimiento, según lo determinado por Ring & Ball de 75 a 150 °C, preferiblemente de 85 a 135 °C, más preferiblemente de 90 a 130 °C. Por lo tanto, el punto de reblandecimiento es preferiblemente inferior a 150 °C y superior a 75 °C. El punto de reblandecimiento puede ser 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145 y 150 °C, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.

[0040] La resina es una resina de terpeno-fenol. Entre los ejemplos de resina de terpeno-fenol se incluyen productos comerciales (mostrados por sus nombres comerciales) tal como YS POLYSTAR T115, T145, S145, G150 y N125 de la serie YS POLYSTAR fabricada por YASUHARA CHEMICAL Co., Ltd. Ejemplos adicionales incluyen SYLVARES TP105; SYLVARES TP95; SYLVARES TP115; SYLVARES TP300; SYLVARES TP2019; SYLVARES TP2040HME; SYLVARES TP fabricados por Arizona Chemical Company.

[0041] La resina de terpeno-fenol puede presentar cualquier punto de reblandecimiento mencionado anteriormente según lo determinado por Ring & Ball. En concreto, puede presentar un punto de reblandecimiento inferior a 150 °C, preferiblemente inferior a 140 °C, más preferiblemente inferior a 130 °C y más preferiblemente inferior a 120 °C. Además, cuando la resina es una resina de terpeno-fenol, puede presentar un punto de reblandecimiento superior a 75 °C, preferiblemente superior a 80 °C, más preferiblemente superior a 90 °C, más preferiblemente superior a 95 °C. Cuando la resina es una resina de terpeno-fenol, el punto de reblandecimiento puede ser 75, 80, 85, 90, 95, 100, 105, 110, 115, 120, 125, 130, 135, 140, 145 y 150 °C, incluyendo todos y cada

uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.

[0042] La resina de terpeno-fenol presenta un valor que es inferior a 150, preferiblemente inferior a 100, más preferiblemente inferior a 85, más preferiblemente inferior a 50. La resina de terpeno-fenol presenta un valor que es superior a 5, preferiblemente superior a 10, más preferiblemente superior a 20, más preferiblemente superior a 30. La resina de terpeno-fenol presenta un valor OH que es 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95, 100, 110, 120, 130, 140 y 150, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.

[0043] La composición de la presente invención puede contener un polímero o copolímero de caucho. El caucho o elastómero puede estar presente en la composición con cualquier cantidad. La cantidad de caucho o elastómero puede no ser más de 99 % en peso y no menos de 30 % en peso, preferiblemente no más de 90 % en peso y no menos de 40 % en peso, más preferiblemente no más de 85 % en peso y no más de 45 % en peso, más preferiblemente no más de 80 % en peso y no menos de 50 % en peso, basado en el peso total de la composición. La composición puede contener un 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 y 99 % en peso de caucho o elastómero basado en el peso total de la composición, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.

[0044] El polímero o copolímero de caucho puede ser cualquier polímero o copolímero de caucho, incluyendo combinaciones de compuestos de estos. El polímero o copolímero de caucho puede ser cualquier caucho, especialmente aquellos usados en composiciones generalmente conocidas para realizar neumáticos para la industria del transporte, más especialmente la industria del automóvil. Ejemplos de polímeros o copolímeros de caucho, sin carácter limitativo, son caucho estireno butadieno, caucho polibutadieno, caucho natural, caucho butil halogenado, caucho butil, caucho poliisopreno y cauchos terpolímeros de estireno/isopreno/butadieno.

[0045] Ejemplos de un caucho estireno butadieno son aquellos copolímeros con cualquier cantidad de estireno. Por ejemplo, el caucho estireno butadieno puede contener más o menos del 50 % en peso de estireno. Cuando la composición contiene un copolímero estireno butadieno, el caucho estireno butadieno puede contener un 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90 y 95 % en peso de estireno, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.

[0046] Ejemplos de cauchos polibutadieno pueden ser cualquiera y pueden incluir aquellos con una configuración 1,4, una configuración 1,2. Además, los cauchos de polibutadieno pueden contener cualquier cantidad de aquellos con una configuración 1,4 y/o configuración 1,2.

[0047] Ejemplos de caucho poliisopreno puede ser cualquiera y pueden incluir aquellos con una configuración 1,4 y/o una configuración cis-1,4 y/o una configuración 3,4. El caucho poliisopreno puede contener cualquier cantidad de aquellos con una configuración 1,4 y/o una configuración cis-1,4 y/o configuración 3,4.

[0048] Además, el polímero o copolímero de caucho puede estar hidrogenado o parcialmente hidrogenado. Por ejemplo, un copolímero estireno butadieno puede estar completamente hidrogenado o parcialmente hidrogenado. Cuando está al menos parcialmente hidrogenado, los enlaces dobles del polímero o copolímero de caucho pueden estar más o menos del 50 % hidrogenados. Por ejemplo, un copolímero estireno butadieno puede contener enlaces dobles que estén más o menos del 50 % hidrogenados, por ejemplo, en la parte de butadieno del copolímero. El polímero o copolímero de caucho puede ser de tal forma que los enlaces dobles están un 0, 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 y 100 % hidrogenados, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.

[0049] La composición de la presente invención puede también contener pigmentos y materiales de relleno, preferiblemente materiales de relleno de refuerzo. Entre los ejemplos de tales pigmentos y materiales de relleno se incluyen materiales de relleno orgánicos e inorgánicos. Entre los ejemplos de materiales de relleno se incluyen compuestos que contienen silicio y/o compuestos que contienen aluminio y/o negro de humo y/o arcilla. Entre los ejemplos de compuestos con silicio se incluyen compuestos silíceos, tal como pigmentos silíceos. Ejemplos adicionales incluyen compuestos silíceos precipitados y/o pirógenos. Ejemplos adicionales de sílice incluyen sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro), silicato de calcio y silicato de aluminio. Entre estos tipos de sílice, se prefiere la sílice húmeda que muestra de forma más notable el efecto de mejora en la resistencia a la fractura y mejora de forma simultánea la propiedad de agarre a la carretera sobre carreteras mojadas y la baja resistencia al giro.

[0050] Entre los ejemplos de compuestos que contienen aluminio se incluye alúmina. Los ejemplos de alúmina pueden incluir alúmina pirógena y/o precipitada. La alúmina anterior puede ser cualquier alúmina. Entre los ejemplos de alúmina se incluyen aquellos representados por la siguiente fórmula general: $Al_2O_3 \cdot nH_2O$; donde n representa un número que varía preferiblemente desde 0 a 3.

[0051] Los materiales de relleno pueden presentar cualquier tamaño y forma. Los materiales de relleno pueden

presentar cualquier superficie BET, según la medida utilizando gas nitrógeno. El material de relleno inorgánico puede presentar una superficie BET de 50 a 500, por ejemplo. La superficie BET del material de relleno inorgánico puede ser 50, 60, 70, 80, 90, 100., 125, 150, 175, 200, 225, 250, 275, 300, 325, 350, 375, 400, 425, 450, 475 y 500 metros cuadrados por gramo. El método BET de medición de superficie se describe en *Journal of the American Chemical Society*, volumen 60, página 304 (1930).

[0052] Cuando el material de relleno incluye sílice, el sílice puede presentar cualquier superficie específica. Se prefiere que el sílice tenga una superficie específica dentro del intervalo de 80 a 300 m²/g y más preferiblemente dentro del intervalo de 10 a 220 m²/g según lo medido de acuerdo con el método de adsorción de nitrógeno. Cuando la superficie específica es 80 m²/g o superior, se muestra el efecto de refuerzo suficiente. Cuando la superficie es 300 m²/g o inferior, no se muestran efectos adversos en la capacidad de procesamiento. En general, se utiliza ácido silícico anhídrido o ácido silícico hidratado en forma de polvo fino que se utiliza como material de relleno de refuerzo blanco de caucho. Entre los ejemplos de sílice se incluyen productos comerciales tales como "NIPSIL" (fabricado por NIPPON SILICA KOGYO Co., Ltd.) con una superficie específica de 200 m²/g y "ZEOSIL 1115MP" (fabricado por RHODIA Company) con una superficie específica de 117 m²/g.

[0053] Cuando el material de relleno inorgánico es sílice, se pueden considerar diferentes sílices disponibles comercialmente para utilizarlas en la presente invención como, por ejemplo, únicamente y sin limitaciones, sílices disponibles comercialmente en PPG Industries bajo la marca Hi-Sil tal como, por ejemplo, aquellos con las denominaciones 210, 243, sílices comercializadas por Rhone-Poulenc, con denominaciones tales como Zeosil 1165MP y sílices comercializadas por Degussa AG con denominaciones tales como VN2 y VN3. La sílice Zeosil 1165MP de Rhone-Poulenc se caracteriza supuestamente por tener una superficie BET de 160-170 y por un valor DBP de 250-290 y por tener una forma considerablemente esférica.

[0054] Los materiales de relleno también pueden contener metales. Entre los ejemplos de tales metales se incluyen potasio, sodio, hierro, aluminio, calcio, titanio, zirconio y magnesio. Además, los materiales de relleno pueden elementos halógenos tal como flúor y/o grupos tales como NH₄.

[0055] Entre los ejemplos específicos de los materiales de relleno se incluyen hidrato de alúmina (Al₂O₃H₂O), hidróxido de aluminio [Al(OH)₃] tal como gibbsita y bayerita, carbonato de aluminio [Al₂(CO₃)₂], hidróxido de magnesio (Mg(OH)₂), óxido de magnesio (MgO), carbonato de magnesio [MgCO₃], talco (3MgO.4SiO₂.H₂O), atapulgita (5MgO.8SiO₂.9H₂O), blanco de titanio (TiO₂), negro de titanio (TiO_{2n-1}), óxido de calcio (CaO), hidróxido de calcio [Ca(OH)₂], óxido de aluminio y magnesio (MgO.Al₂O₃), arcilla (Al₂O₃.2SiO₂), caolín (Al₂O₃.2SiO₂.2H₂O), pirofilita (Al₂O₃.4SiO₂.H₂O), (Al₂O₃.4SiO₂.2H₂O), silicato de aluminio (Al₂SiO₅, Al₄.3SiO₄.6H₂O), silicato de magnesio (Mg₂SiO₄, MgSiO₃), silicato de calcio (Ca₂SiO₄), silicato de aluminio y calcio (Al₂O₃.CaO.2SiO₂), silicato de magnesio y calcio (CaMgSiO₄), carbonato de calcio (CaCO₃), óxido de zirconio (ZrO₂), hidróxido de zirconio [ZrO(OH)₂.nH₂O], carbonato de zirconio [Zr(CO₃)₂], diferentes tipos de zeolita, feldespato, mica y montmorillonita.

[0056] Entre los materiales de relleno inorgánicos anteriores, se prefiere al menos un material de relleno elegido de negro de humo, sílice, diferentes tipos de alúmina y diferentes tipos de arcilla como material de relleno utilizado en la presente invención.

[0057] El negro de humo no está limitado de forma específica. Por ejemplo, se puede utilizar SRF, GPF, FEF, HAF, ISAF y SAF. Se prefiere negro de humo con adsorción de yodo (IA) de 60 mg/g o superior y una absorción de ftalato dibutílico (DBP) de 80 ml/100 g o superior. El efecto de mejora de la propiedad de agarre a la carretera y la resistencia a la fractura se aumenta mediante el uso de negro de humo. Se prefiere HAF, ISAF y SAF que proporcionan una excelente resistencia a la abrasión.

[0058] El negro de humo puede presentar cualquier superficie externa. Se prefiere que el negro de humo pueda presentar una superficie externa con un intervalo de 130 a 200 m²/g medido según el método de adsorción con CTAB.

[0059] El material de relleno puede presentar cualquier diámetro. El material de relleno puede presentar un diámetro de 50 μm o menor, preferiblemente 25 μm o menor, más preferiblemente 10 μm o menor, más preferiblemente 3 μm o menor. Cuando el diámetro del material de relleno inorgánico es 10 μm o menor, la resistencia a la fractura y la resistencia a la abrasión de la composición de caucho vulcanizado pueden mantenerse mejoradas. El diámetro del material de relleno puede ser 0,001; 0,01; 0,1; 0,5; 1; 2; 3; 5; 10; 15; 20; 25; 30; 35; 40; 45 y 50 μm, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.

[0060] La composición puede contener el material de relleno en cualquier cantidad. La composición contiene de 5 a 250 phr, preferiblemente de 10 a 150 phr, más preferiblemente de 40 a 120 phr, más preferiblemente de 60 a 120 phr del material de relleno inorgánico. La composición puede contener 5, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 70, 80, 90, 100, 110, 120, 130, 140, 150, 160, 170, 180, 190, 200, 210, 220, 230, 240 y 250 phr, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.

[0061] En la presente invención, el material de relleno, tal como los ejemplificados anteriormente, puede utilizarse de forma individual o junto dos o más.

[0062] La composición de la presente invención puede contener un acoplador o un agente de acoplamiento. En muchos casos, se tiende a una falta, o al menos a un grado insuficiente, de enlace químico y/o físico y/o interacción entre el material de relleno y el polímero o copolímero de caucho mencionado anteriormente con el fin de permitir que el material de relleno que convierta en un material de relleno de refuerzo para el polímero y/o copolímero de caucho. Aunque se han diseñado diferentes soluciones, tratamientos y procedimientos para superar tales deficiencias, los compuestos capaces de mejorar el grado de enlace físico y/o químico y/o interacción entre el material de relleno y el polímero o copolímero de caucho se conocen normalmente como agentes de acoplamiento o acopladores.

[0063] Entre los ejemplos de acopladores se incluye cualquier acoplador que sea conocido normalmente en la técnica por cualquier experto para mejorar el grado de enlace físico y/o químico y/o la interacción entre el material de relleno y el polímero o copolímero de caucho. En el caso en el que se utiliza sílice como material de relleno, tales agentes de acoplamiento pueden estar compuestos generalmente de un silano que tenga un componente constituyente, o fracción, (la parte de silano) capaz de reaccionar con la superficie de sílice y, también, un componente constituyente o fracción, capaz de interactuar con el caucho, especialmente un caucho de azufre con la capacidad de ser vulcanizado que contiene enlaces dobles carbono-carbono o insaturación. De esta forma, a continuación, el acoplador puede actuar como un puente de conexión entre el sílice y el caucho y, por lo tanto, mejora el aspecto de refuerzo de caucho del sílice.

[0064] El experto en la materia puede utilizar este modelo para aplicarlo a cualquier material de relleno aunque los grupos químicos específicos y la química pueden cambiar de acuerdo con la selección del material de relleno.

[0065] En un aspecto, el silano del agente de acoplamiento forma al parecer un enlace con la superficie de sílice, posiblemente mediante interacción con los grupos silanol en la superficie de sílice y el componente interactivo de caucho del agente de acoplamiento interactúa al parecer con el caucho. Normalmente el componente interactivo de caucho del acoplador es sensible a la temperatura y puede tender a combinar con el caucho durante la vulcanización de azufre a una temperatura superior de la composición de caucho y después de que el grupo silano del acoplador haya reaccionado con el sílice. Sin embargo, debido en parte a la típica sensibilidad a la temperatura del acoplador, puede darse cierto grado de interacción entre el componente de interacción-caucho del acoplador y el caucho durante la(s) etapa(s) inicial(es) de mezcla de caucho/sílice/acoplador y, por tanto, antes de la posterior vulcanización de la composición de caucho.

[0066] El componente del grupo reactivo de interacción-caucho del acoplador puede ser, por ejemplo, uno o más de grupos tales como grupos mercapto, amino, vinilo, epoxi y azufre, preferiblemente una fracción de azufre o mercapto y más preferiblemente azufre.

[0067] Se pueden utilizar diferentes agentes de acoplamiento para combinar sílice y el polímero o copolímero de caucho, tal como, por ejemplo, agentes de acoplamiento de silano con un componente de polisulfuro o una estructura tal como, por ejemplo, polisulfuros de bis-(trialcoxisilialquilo) organosilano con 2 a 8 átomos de azufre en un puente de polisulfuro tal como, por ejemplo, disulfuro, trisulfuro o tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisilipropil). En el caso del disulfuro, si se encuentra en su forma más pura, puede ser recomendable añadir azufre libre o un donante de azufre con el acoplador en la etapa de mezcla de caucho con el fin de mejorar un efecto general de interacción con el elastómero o caucho.

[0068] La composición de la presente invención puede también contener otros cauchos sintéticos y puede además contener diferentes químicos utilizados de forma convencional en la industria del caucho tal como aceites de proceso, antioxidantes, agentes de vulcanización, agentes auxiliares de vulcanización, aceleradores de vulcanización e inhibidores de quemaduras.

[0069] La composición de la presente invención puede también contener al menos un antioxidante. Los antioxidantes representativos pueden ser, por ejemplo, difenil-p-fenilendiamina y otros, tales como, por ejemplo, los expuestos en Vanderbilt Rubber Handbook (1978), páginas 344-346.

[0070] La composición de la presente invención también puede contener cera, preferiblemente cera parafínica.

[0071] La composición de la presente invención también puede contener ácido graso. Un ejemplo de ácido graso es un ácido esteárico.

[0072] La composición de la presente invención puede también contener otros aditivos que tradicionalmente y de forma opcional pueden estar presentes en las composiciones con caucho, incluyendo aquellas composiciones destinadas de forma específica para utilizarse en neumáticos. Un ejemplo de estos otros aditivos incluye óxidos inorgánicos y azufre, tal como óxidos de zinc.

- [0073]** La composición de la presente invención presenta una dureza Shore A medida según DIN 53505 que varía desde 50 a 100, preferiblemente desde 60 a 85, más preferiblemente desde 65 a 80. La dureza Shore A puede ser 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 95 y 100, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.
- 5 **[0074]** La composición de la presente invención presenta una abrasión DIN medida según el método ISO 37 de menos de 110 mm³, preferiblemente menos de 100 mm³. La abrasión DIN de la composición puede ser superior a 50 mm³. La composición puede tener una abrasión DIN de 50, 60, 70, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, 100, 101, 102, 105 y 110 mm³, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.
- 10 **[0075]** La composición de la presente invención presenta una resistencia a la tracción medida según DIN 53504 de 10 a 30, preferiblemente de 15 a 25, más preferiblemente de 17 a 21 Mpa. La resistencia a la tracción de la composición puede ser 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 y 30 Mpa, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.
- [0076]** La composición de la presente invención presenta una elongación a la rotura medida según DIN 53504 de 200 a 450, preferiblemente de 250 a 425 %, más preferiblemente desde 300 a 400 %. La elongación a la rotura puede ser un 200, 250, 300, 325, 350, 355, 360, 365, 370, 375, 380, 385, 390, 395, 400, 410, 425 y 450 %, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.
- 15 **[0077]** La composición de la presente invención presenta una tracción con una elongación de 300 % medida según DIN 53504 de 10 a 30, preferiblemente de 12 a 20 Mpa. La tracción con una elongación 300 % puede ser 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24, 25, 26, 27, 28, 29 y 30 Mpa, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.
- 20 **[0078]** La composición de la presente invención presenta una resistencia al desgarro medida según DIN 53507 superior a 5, preferiblemente superior a 10, más preferiblemente superior o igual a 15 N/mm. La resistencia al desgarro de la composición puede ser inferior a 50. Preferiblemente, la resistencia al desgarro se encuentra dentro del intervalo de 15 a menos de 25 N/mm. La resistencia al desgarro puede ser 5, 10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 20, 21, 22, 23, 24 y 25, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.
- 25 **[0079]** La composición de la presente invención presenta una resistencia al desgarro que es preferiblemente igual o al menos 5 % mayor que la de una composición que contenga la resina mencionada anteriormente o cuando se compara con composiciones con cantidades equivalentes de Koresin, por ejemplo.
- 30 **[0080]** La composición de la presente invención presenta cualquier Tg. La composición de la presente invención presenta una Tg inferior a 0 °C, preferiblemente inferior a 10 °C, más preferiblemente inferior a 20 °C y más preferiblemente desde -50 °C a -25 °C. La Tg puede ser -50, -45, -40, -35, -30, -25, -20, -15, -10, -5 y -1 °C, incluyendo todos y cada uno de los intervalos y subintervalos incluidos en estos.
- 35 **[0081]** La composición de la presente invención presenta preferiblemente vulcanización y/o mejorada cuando contiene el agente de pegajosidad mencionado anteriormente comparado con aquellas composiciones que no contienen la resina de la presente invención y/o aquellas composiciones con Koresin.
- [0082]** Cuando la composición de la presente invención presenta vulcanización o mejorada según lo medido por tanδ descrito a continuación y en el informe adjunto, la mejora es al menos un 5 % de aquellas composiciones que no contienen la resina de la presente invención y/o de aquellas composiciones con Koresin.
- 40 **[0083]** La presencia de la resina con un polímero o copolímero de caucho en la composición de la presente invención se considera en el presente documento como beneficiosa debido a las propiedades viscoelásticas observadas de la composición tal como el módulo de almacenamiento y complejo, el módulo de pérdidas y la docilidad de pérdidas y tanδ con diferente temperatura/frecuencia/presión tal y como se describe a continuación generalmente.
- 45 **[0084]** Se entiende que las propiedades del módulo de almacenamiento y complejo, el módulo de pérdidas y la docilidad de pérdidas y tanδ son generalmente conocidas por los expertos en la técnica. Estos se describen generalmente a continuación en el presente documento.
- [0085]** Las propiedades viscoelásticas de la presente invención cuando se utilizan para una mezcla de caucho compuesta, tal como para una aplicación de banda de rodadura del neumático, se consideran en el presente documento como importantes. Por ejemplo, una propiedad tanδ es la relación de la contribución viscosa y la contribución elástica para un caucho viscoelástico sujeto a deformación dinámica. Tales propiedades se representan normalmente en forma de curva(s) como un gráfico de valores tanδ frente a la temperatura.
- 50

[0086] Para un neumático con buena resistencia al derrape en superficies húmedas, se recomienda un caucho de banda de rodadura con una maximización de tanδ (una maximización de un valor tanδ de una curva de tanδ frente a temperatura) en un intervalo de temperatura, o región, de -45 °C a +10 °C. Asimismo, para que un neumático tenga buen agarre en superficies mojadas y resistencia al derrape en superficies mojadas, se recomienda que la composición tenga una tanδ alta entre las temperaturas que van de 0 a 30 °C. Además, para que un neumático tenga baja resistencia al giro y, por tanto, proporcione un mejor consumo de combustible como se ha detallado anteriormente, se recomienda que la composición tenga una tanδ baja entre las temperaturas que van de 60 a 80 °C.

[0087] La composición de la presente invención presenta cualquier tanδ de 60 a 80 °C. La tanδ de 60 a 80 °C es inferior a 0,1400, preferiblemente inferior a 0,13, más preferiblemente inferior a 0,12 y lo más preferible inferior a 0,11. Por ejemplo, a cualquier temperatura entre el intervalo de 60 a 80 °C (incluyendo 60, 65, 70, 75 y 80 °C), se prefiere que la tanδ de la composición sea inferior a 0,1400, preferiblemente inferior a 0,13, más preferiblemente inferior a 0,12 y lo más preferible inferior a 0,11. En una forma de realización preferida, la composición contiene una resina de terpeno fenol y presenta una tanδ a 60 °C de 0,139 o inferior, preferiblemente 0,135 o inferior, más preferiblemente 0,128 o inferior, lo más preferible 0,112 o inferior. En otra forma de realización preferida, la composición contiene una resina de terpeno fenol y presenta una tanδ a 70 °C de 0,129 o inferior, preferiblemente 0,125 o inferior, más preferiblemente 0,120 o inferior, lo más preferible 0,115 o inferior.

[0088] La composición de la presente invención presenta cualquier tanδ de 0 a 30 °C. La tanδ de 0 a 30 °C es superior a 0,16, preferiblemente superior a 0,165, más preferiblemente superior a 0,17 y lo más preferible superior a 0,175. Por ejemplo, a cualquier temperatura entre el intervalo de 0 a 30 °C (incluyendo aproximadamente 0, 5, 10, 15, 20, 25 y 30 °C), se prefiere que la tanδ de la composición sea superior a 0,1600, preferiblemente superior a 0,165, más preferiblemente inferior a 0,17 y lo más preferible superior a 0,175. En otra forma de realización preferida, la composición contiene una resina de terpeno fenol y presenta una tanδ a 0 °C de 0,205 o más, preferiblemente 0,21 o más, más preferiblemente 0,22 o más, lo más preferible 0,23 o más. En otra forma de realización preferida, la composición contiene una resina de terpeno fenol y presenta una tanδ a 20 °C de 0,166 o más, preferiblemente 0,169 o más, más preferiblemente 0,171 o más, lo más preferible 0,174 o más.

[0089] La composición de la presente invención puede presentar una tanδ aumentada o reducida a 70 °C comparada con una composición que no contiene ninguna resina de acuerdo con la presente invención y/o una composición con Koresin en lugar de la resina de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, se prefiere que la composición de la presente invención tenga una tanδ a 70 °C que sea al menos un 3 %, preferiblemente al menos un 4 %, más preferiblemente al menos un 5 %, lo más preferible al menos un 10 % menos que la tanδ a 70 °C de una composición que no contiene ninguna resina de acuerdo con la presente invención y/o una composición con Koresin en lugar de la resina de acuerdo con la presente invención.

[0090] La composición de la presente invención puede presentar una tanδ aumentada o reducida a 20 °C comparada con una composición que no contiene ninguna resina de acuerdo con la presente invención y/o una composición con Koresin en lugar de la resina de acuerdo con la presente invención. Sin embargo, se prefiere que la composición de la presente invención tenga una tanδ a 20 °C que sea al menos un 2 %, preferiblemente al menos un 7 %, más preferiblemente al menos un 10 %, lo más preferible al menos un 15 % más que la tanδ a 20 °C de una composición que no contiene ninguna resina de acuerdo con la presente invención y/o una composición con Koresin en lugar de la resina de acuerdo con la presente invención.

[0091] La composición de la presente invención puede contener cualquier cantidad eficaz de la resina. Una cantidad eficaz indica, para los fines del presente documento, una cantidad de resina que sea capaz de permitir que la composición obtenga cualquiera de las características físicas y el rendimiento preferido mencionado anteriormente. Más preferiblemente, una cantidad eficaz de resina en la composición permite que la composición alcance la resistencia a la abrasión y los valores tanδ mencionados anteriormente. Además, una composición con la cantidad eficaz de resina, cuando se incorpora a un neumático de acuerdo con la presente invención, confiere al neumático una resistencia a la abrasión aumentada, una resistencia al giro disminuida y una resistencia al derrape en superficies mojadas o agarre en superficies mojadas mejorados.

[0092] El término "phr" según se emplea en el presente documento, y de acuerdo con la práctica convencional, hace referencia a partes de un respectivo material por 100 partes en peso de caucho o elastómero.

[0093] La presencia del agente de pegajosidad mencionado anteriormente con una mezcla de caucho se considera en el presente documento como beneficiosa debido a las propiedades viscoelásticas observadas de la composición de caucho de banda de rodadura tal como el módulo de almacenamiento y complejo, el módulo de pérdidas y la docilidad de pérdidas y tan delta con diferente temperatura/frecuencia/presión tal y como se describe a continuación generalmente. Se entiende que las propiedades del módulo de almacenamiento y complejo, el módulo de pérdidas y la docilidad de pérdidas y tan delta son generalmente conocidas por los expertos en la técnica. Estos se describen generalmente a continuación en el presente documento.

[0094] La presente invención se explica con más detalle con la ayuda de los siguientes ejemplos de las formas de realización.

EJEMPLOS

Ejemplo 1

5 **Síntesis de TP 115, una resina de terpeno-fenol para un análisis de formulación de banda de rodadura de neumático con un punto de reblandecimiento de 115 °C**

I. Materias prima

[0095] Alfapineno, fenol, trifluoruro de boro, xileno, agua, carbonato de sodio e hipofosfito de sodio.

II. Procedimiento

10 **II-A. Deshidratación de solvente y fenol:**

[0096]

(i) Se cargan 191 g de xileno a un matraz Morton de tres bocas de 1,0 litro equipado con un agitador, un colector Dean-Stark fijado a un condensador y un ensamblaje de sonda termopar con una entrada para nitrógeno.

15 (ii) Se añaden 52,5 g de fenol al xileno

(iii) Se llena el colector DS con xileno.

(iv) Se coloca un manto calefactor eléctrico debajo del matraz Morton. Se inicia el calentamiento y se provoca el reflujo del contenido.

20 (v) Cuando comienza el reflujo, cualquier agua que se extraiga de la solución comenzará a recogerse en la parte inferior del colector Dean-Stark. Se deja que se provoque el reflujo del contenido durante 2 horas.

II.B. Polimerización:

[0097]

(i) Se enfría el contenido a temperatura ambiente y se cargan 1,4-1,5 g de gas trifluoruro de boro.

(ii) El gas formará un complejo con fenol y la solución adquirirá un color rojo amarronado.

25 (iii) Una vez se ha cargado el gas, se reanuda un suave flujo de nitrógeno por el matraz y se empieza a calentar el contenido de forma gradual hasta 67 °C.

(iv) A 67 °C, se empiezan a añadir por medio de gotas 197,5 g de alfapineno.

(v) Cuando se inicia la reacción, la temperatura en el matraz aumentará; se deja que aumente hasta 70 °C y a continuación se mantiene todo el proceso de polimerización a 70-72 °C.

30 (vi) Se alimenta el alfapineno durante un período de 2,5 a 3 horas bajo una atmósfera de nitrógeno, con agitación, y a 70-72°C.

II-C. Neutralización del catalizador:

[0098]

35 (i) Se enfría la reacción añadiendo una solución acuosa de carbonato de sodio (1,5 g) e hipofosfito de sodio (0,5 g) en 100 ml de agua.

(ii) Se calienta el contenido a 75-80 °C y se agita durante 10 minutos.

(iii) Se deja que las capas se separen y se extraigan de capa acuosa.

(iv) Se añaden de nuevo 100 ml de agua al matraz de reacción y se lava la mezcla; se repiten las etapas (ii) y (iii) anteriores.

II-D. Destilación y extracción hasta el punto de reblandecimiento:

[0099] Se transfiere la solución de resina a un matraz redondo de 4 bocas tarado. Se equipa el matraz con un agitador, un condensador mediante un adaptador de purga de 3 vías, un ensamblaje termopar y un tubo rociador para rociar nitrógeno. Se inserta el tubo rociador debajo de la superficie de la solución y se empieza a rociar nitrógeno (~ 2000 cc/min) Se inicia la agitación y se empieza el calentamiento utilizando un manto calefactor eléctrico. Se destila el solvente entre 140 y 170 °C y se continúa el calentamiento hasta 245 °C. Cuando el contenido alcanza los 245 °C, se finaliza la roción y se mantiene una purga de nitrógeno. Se baja el manto calefactor y se extrae una muestra (1-2 ml) de la resina caliente para conocer el punto de reblandecimiento. Se obtiene un punto de reblandecimiento (pr base) y se reinicia el calentamiento y la roción de nitrógeno. Se sigue rociando a 245 °C para eliminar los dímeros de terpeno-fenol residuales (residual en la resina TP), y se toma una muestra según sea necesario para la medición del pr hasta que se alcanza el pr diana (112-118 °C). Con el pr diana, se baja el manto, se suspende la roción de nitrógeno y se vierte la muestra para conocer su color y punto de reblandecimiento final y obtener un rendimiento de la resina final.

[0100] Una síntesis típica presenta una resina con un punto de reblandecimiento de 115 °C, un color claro de 6-7 Gardner con un rendimiento general del 85-90 %.

Ejemplo 2

[0101] Los siguientes productos comerciales: Koresin (de BASF); Sylvalite RE 104 (de Arizona Chemical Company); SLYVARES TR5147 (de Arizona Chemical Company); SLYVARES TP 105 (de Arizona Chemical Company) y SLYVARES 525 (de Arizona Chemical Company), se analizaron de acuerdo con la norma DIN enumerada en la tabla a continuación (DIN N°: 53505, 53504, 53507) con el fin de analizar las propiedades físicas de estos (véase la tabla 1 a continuación) cuando se formularon en una composición de caucho de acuerdo con el informe adjunto. El análisis de tan d (p. ej., tanδ) se describe en el informe adjunto al presente documento. La diferencia entre la vulcanización presentada a continuación y la vulcanización en el informe adjunto es que la vulcanización se llevó a cabo en condiciones en las que las películas con un grosor de 2 mm habían sido curadas durante 17 minutos a 160 °C en una prensa de platina caliente.

Tabla 1: Composiciones de caucho con diferentes resinas comparadas con Koresin (una convencional en la técnica) y sus rendimientos y características físicas.

			Koresin	IRE104	XR5147	TP105	S525
Dureza Shore A	DIN 53505	53505	76	75	75	75	74
Resistencia a la tracción	DIN 53504	Mpa	19,3	18,4	17,9	18,6	19
Elongación a la rotura	DIN 53504	%	326	318	314	269	333
Tracción al 300 %	DIN 53504	MPa	17,6	17,2	16,9	n.a.	16,8
Resistencia al desgarro	DIN 53507	N/mm	15	25	14	13	12
Módulo cizalladura como f(T): Frec: 1Hz, Amplitud 0,5 %, T -100 °C a +100 °C, RDA II							
Tg		°C	-37,7	-36,8	-36,8	-33,8	-35,7
tan d a 20 °C		x exp -01	1,46	1,43	1,53	1,49	1,58
tan d a 70 °C		x exp -01	1,03	0,996	0,995	0,92	0,96

[0102] Las composiciones de la tabla 1 se detallan exactamente como en la formulación de la tabla 3 con la excepción de que BR Buna® CB se reemplaza por BR Buna® CB 10.

[0103] La tan d (o tanδ) indicada anteriormente proviene de la curva en la figura 1 que es un gráfico de estas tan delta de las formulaciones de caucho en función de la temperatura cuando contienen los agentes de pegajosidad mencionados anteriormente.

Ejemplo 3

5 **[0104]** A continuación se han comparado diferentes resinas de terpeno fenol en un compuesto de caucho de banda de rodadura de sílice mediante datos mecánicos y viscoelásticos. Cuando se aplica en cantidades de 4 partes resina sobre 100 partes caucho, la viscosidad Mooney, el comportamiento de vulcanización y la mayoría de la mecánica no cambian de forma significativa. Existen diferencias significativas en el comportamiento de la viscosidad. TP115 muestra la mejor modificación del compuesto de caucho al aumentar la amortiguación para el frenado y al reducir la amortiguación para la resistencia al giro. Aunque TP95 aumenta la amortiguación en ambas zonas de temperatura relevantes, las resinas TP con un alto valor OH tal como TP300 y TP2040 HME muestran una mayor resistencia al giro sin mejorar el frenado en superficies mojadas mientras que TP2019 no muestra ningún efecto. Un PR medio de aproximadamente 105 a 115 con un valor OH bajo parece ser óptimo con respecto a las propiedades de neumático dinámicas mientras que la polaridad alta es perjudicial especialmente combinada con un punto de reblandecimiento alto.

10 **[0105]** Además, el compuesto con TP2040HME muestra una resistencia a la abrasión considerablemente mejor que las otras resinas y que la de referencia.

15 **[0106]** Sorprendentemente, se halló que una resina de terpeno fenol con un punto de reblandecimiento más bajo (Sylvares TP105) presentaba un rendimiento similar a una resina de tipo AMS. Las resinas de terpeno fenol se conocen en la industria como resinas de agentes de pegajosidad, sin embargo, con un efecto de menor pegajosidad que el Novolac Alquifenol y se aplican en diferentes compuestos para bandas laterales, revestimientos internos o relleno del talón. No son conocidas como resina de modificación de compuestos como las resinas alifáticas, nafténicas o aromáticas (modificadas) de hidrocarburo de recursos renovables o fósiles.

20 **[0107]** Con el fin de verificar el efecto, se han elegido una serie de resinas de terpeno-fenol y han sido objeto de un estudio comparativo en el que se utilizó un compuesto de banda de rodadura de sílice típico como matriz y se generaron los datos mecánicos y los datos viscoelásticos. Los criterios de selección de resina fueron el punto de reblandecimiento y la polaridad expresada por su valor OH (véase la tabla 2).

25 Tabla 2. Punto de reblandecimiento (PR) y valor OH de diferentes resinas utilizadas para realizar las composiciones de caucho.

Resina	PR [grad C]	Valor OH
Sylvares ®TP95	95	40
Sylvares ®TP105	105	40
Sylvares® TP115	115	50
Sylvares® TP 300	112	140
Sylvares® TP 2019	125	80
Sylvares® TP 2040HME	125	140

Experimental:

35 **[0108]**

Tabla 3: Composiciones de compuesto utilizadas

	Referencia	Mezclas con resina
S-SBR Buna® VSL 5025-0 HM	70	70
BR Buna® CB 24	30	30
Sílice Ultrasil® 7000 GR	80	80
Negro de humo Statex® N 234	10	10
Silano Si 69®	8	8

ES 2 531 622 T3

5	Aceite mineral TDAE Viva Tec® 500	20	20	
	IPPD Vulkanox® 4010	1	1	
	6PPD Vulkanox® 4020	2	2	
	TMQ Yulkanox® HS	0,5	0,5	
	Cera Ozono Antilux® 654	1	1	
	ZnO óxido de zinc Rotsiegel®	3	3	
	Ácido esteárico	1	1	
	Resina	0	4	
	Azufre	1,5	1,5	
	CBS Vulkacit® CZ	1,5	1,5	
	10	DPG Vulkacit® D	2	2

Preparación del compuesto:

[0109] Los compuestos se prepararon en 4 etapas con un mezclador interno de laboratorio de Werner&Pfleiderer GK 1,5 E con geometría interconectada y un molino de laboratorio de 2 rodillos de Berstorff (150x350 mm). Los parámetros de proceso fueron los siguientes:

15 Etapa 1 Mezcla básico en un mezclador interno

Coeficiente de llenado	70 %
Temperatura preestablecida	65 °C
Velocidad Rotor	60 rpm
Tiempo mezcla	6 min.

De 0' a 1' polímeros (s-SBR +Br)

1' a 3' $\frac{2}{3}$ Sílice, $\frac{1}{3}$ silano, ZnO, ácido esteárico, Antioxidantes, cera, resina

3' a 6' $\frac{1}{3}$ Sílice, $\frac{1}{3}$ aceite mineral

T_{max} (pantalla): aprox. 140 °C

20 Etapa 2 y etapa 3 (volver a mezclar) en un mezclador interno

Coeficiente de llenado	70 %
Temperatura preestablecida	65 °C
Velocidad Rotor	60 rpm
Tiempo mezcla	3 min.

T_{max} Etapa2 (Pantalla): aprox. 130 - 135 °C

T_{max} Etapa3 (Pantalla): aprox. 120 - 125 °C

25 Etapa 4 Etapa productiva

Temperatura preestablecida	65 °C
Velocidad cilindro	16:20 rpm
Tiempo mezcla	7 min.

La vulcanización se llevó a cabo a 160 °C hasta t₉₀ en una prensa de platina.

Métodos de ensayo

[0110] Todos los métodos se llevaron a cabo mediante métodos normalizados (véase la tabla 4 para los nombres

de los métodos)

[0111] En la tabla 4 se muestran todos los datos relevantes que caracterizan la capacidad de proceso (viscosidad Mooney y vulcametría), datos mecánicos y datos relativos a la acumulación de calor y la durabilidad (flexómetro).

5

Tabla 4. Todos los datos de rendimiento y físicos relevantes (p. ej., viscosidad, vulcanización, datos mecánicos y datos de durabilidad) para composiciones con las resinas mencionadas anteriormente según se colocan en los parámetros de composición de la tabla 3 anterior.

Viscosidad	Método	Dim.	Referencia	TP 95	TP105	TP 115	TP 300	TP 2019	TP 2040 HME
Mooney	ISO289-1	ML (1+4)	72,80	71,40	59,5	73,70	72,9	70,6	70,2
Vulcanización									
Vulcámetro a 160 °C									
Par de torsión min	ISO6502	dNm	3,06	3,21	2,46	2,98	2,99	3,04	2,89
Par de torsión máx	ISO6502	dNm	22,97	19,93	22,57	23,68	23,27	23,27	23,55
Δ Par de torsión	ISO6502	dNm	19,91	23,14	20,11	20,70	20,28	20,38	20,66
t ₉₀	ISO6502	min	15,11	16,16	14,50	14,58	15,8	15,01	15,53
Propiedades mecánicas			Referencia	TP 95	TP105	TP 115	TP 300	TP 2019	TP 2040 HME
Dureza	ISO868	Shore A	69 ± 0,4	68 ± 0,4	66 ± 0,6	68 ± 0,4	69 ± 0,5	70 ± 0,8	70 ± 0,5
Rebote balón a RT	ISO4662		32 ± 0,4	30 ± 0,3	31 ± 0,7	30 ± 0,2	30 ± 0,4	29 ± 0,3	29 ± 0,1
Rebote balón a 70 °C	ISO4662		52 ± 0,3	52 ± 0,6	51 ± 1,0	53 ± 0,5	51 ± 0,7	51 ± 0,7	50 ± 0,5
Δ Rebote balón			20	22	20	23	21	22	21
Resistencia tracción	ISO37	MPa	20,0 ± 1,2	19,1 ± 1,2	19,5 ± 1,1	19,5 ± 1,6	20,8 ± 1,3	19,8 ± 1,2	21,1 ± 0,5
Elongación a la rotura	ISO37	%	370 ± 18	365 ± 18	431 ± 18	372 ± 24	381 ± 21	383 ± 18	391 ± 9
Resistencia tracción a									
50 % Elongación	ISO37	MPa	1,7 ± 0,0	1,7 ± 0,0	1,4 ± 0,0	1,7 ± 0,0	1,7 ± 0,0	1,6 ± 0,0	1,7 ± 0,0
100% Elongación	ISO37	MPa	3,2 ± 0,0	3,2 ± 0,0	2,6 ± 0,0	3,2 ± 0,1	3,3 ± 0,0	3,0 ± 0,0	3,2 ± 0,1
200% Elongación	ISO37	MPa	8,6 ± 0,1	8,3 ± 0,1	6,6 ± 0,0	8,2 ± 0,1	8,7 ± 0,1	8,0 ± 0,1	8,4 ± 0,3
300% Elongación	ISO37	MPa	15,3 ± 0,1	14,8 ± 0,1	12,1 ± 0,1	14,8 ± 0,2	15,4 ± 0,1	14,5 ± 0,1	16,1 ± 0,4

Resistencia desgairro	ISO37	N/mm	16,1 ± 1,8	16,5 ± 1,5 1	17,1 ± 2,2	17,5 ± 2,4	18,0 ± 1,6
Abrasión DIN	ISO37	mm ³	97 ± 5	99 ± 7	97 ± 2	93 ± 4	90 ± 3
Densidad espec.	ISO1183-1	g/cm3	1,2049	1,2063	1,2065	1,2049	1,2065
Flexómetro			Referencia	TP 115	TP 300	TP 2019	TP 2040 HME
delta T 25	ISO4666		28,5 ± 0,4	28,3 ± 0,3	29,1 ± 0,4	28,5 ± 0,5	28,7 ± 0,4
Temperatura máx	ISO4666	°C	150,2 ± 0,8	149,5 ± 0,3	150,6 ± 0,7	149,1 ± 0,5	149,6 ± 0,8
Flujo	ISO4666	%	2,47 ± 0,23	2,41 ± 0,22	2,63 ± 0,26	2,50 ± 0,30	2,23 ± 0,16
Conjunto permanente	ISO4666	%	-6,62 ± 0,22	-6,40 ± 0,20	-6,68 ± 0,28	-6,51 ± 0,30	-6,24 ± 0,40

Propiedades viscoelásticas (Mediciones DMA)

5 **[0112]** En las figuras 2 y 3, se comparan las curvas $\tan\delta$ de las resinas TP con punto de reblandecimiento bajo con la de referencia que no contiene resina. En las figuras 2 y 3, se compara Terpeno fenol con aproximadamente el mismo punto de reblandecimiento pero valores OH diferentes. Tal como puede verse
 10 claramente, TP95 cambia la $\tan\delta$ hacia arriba en ambos intervalos de temperatura más interesantes, es decir, de 0 + 30 y de 60 a 80 °C, sin cambiar el propio pico de la $\tan\delta$ ya sea en la altura como en la posición de temperatura. La amortiguación más alta en la temperatura de 0 a +20 °C representa una mejor capacidad de frenado en superficies mojadas, sin embargo, la amortiguación aumentada con el intervalo de temperatura de 60 a 80 °C hace referencia a una resistencia de giro superior que es bastante negativa. Por el contrario, TP115
 15 genera un cambio ideal de la curva $\tan\delta$, más alta en la zona de frenado de superficies mojadas y más baja en la zona de resistencia al giro. Asimismo, el cambio del pico a temperaturas ligeramente también es de interés. La altura del pico está relacionada con la resistencia al desgaste y la abrasión. Todas las curvas $\tan\delta$ presentan aproximadamente la misma altura de pico, no debería existir diferencia en la resistencia a la abrasión lo que se confirma mediante los datos de la abrasión DIN. El compuesto con TP105 se ha excluido por las razones explicadas anteriormente. El otro ejemplo de TP105 mostrado se añade únicamente como referencia. Los datos se recogieron mediante trabajo previo (DIK05A0386) en el que se utilizó otro caucho butadieno (Buna CB 10) que ya no está disponible. Por lo tanto, las curvas no pueden compararse de forma directa.

[0113] Para una mayor claridad, los valores relevantes de $\tan\delta$ se tabulan en la tabla 5 que se representa en las figuras 2 y 3.

20 Tabla 5 Se incluyen valores $\tan\delta$ a temperaturas elegidas de compuestos de banda de rodadura de sílice con resina 4php, para los datos de comparación de la resina SA85 que ya se comercializa para esta aplicación con el compuesto.

Temp (°C)	Referencia	TP 95	TP105	TP115	TP300	TP2019	TP2040HME	SA85
0	0,2130	0,2346	0,2368	0,2421	0,2119	0,2214	0,2084	0,2388
20	0,1657	0,1899	0,1973	0,1777	0,1747	0,1750	0,1730	0,1980
50	0,1263	0,1449	0,1512	0,1249	0,1385	0,1284	0,1367	0,1498
60	0,1177	0,1354	0,1382	0,1149	0,1309	0,1180	0,1271	0,1351
70	0,1111	0,1288	0,1284	0,1051	0,1250	0,1112	0,1231	0,1257

[0114] Tal y como se utiliza en todo el documento, los intervalos se utilizan como taquigrafía para describir todos y cada uno de los valores dentro del intervalo, incluyendo todos los subintervalos en este.

Reivindicaciones

1. Una composición de caucho de banda de rodadura del neumático, que comprende
 al menos un polímero elegido del grupo consistente en un polímero o copolímero de caucho, y
 al menos una resina, en la que la resina es una resina de agente de pegajosidad terpeno fenol con un punto
 5 de reblandecimiento según lo determinado por Ring & Ball de 75 a 150 °C y con un valor OH de 5 a 150, en el
 que la cantidad de resina de agente de pegajosidad es 0,1 a 9,5 partes de resina por cien partes de caucho
 (phr).
2. Composición de caucho de banda de rodadura del neumático de acuerdo con la reivindicación 1, en la que
 dicho reblandecimiento va desde 90 a 130 °C.
- 10 3. Composición de caucho de banda de rodadura del neumático de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en la
 que dicho punto de reblandecimiento va desde 105 a 115 °C.
4. Composición de caucho de banda de rodadura del neumático de acuerdo con cualquiera de las
 reivindicaciones de la 1 a la 3, en la que dicho valor OH va desde 40 a 140.
- 15 5. Composición de caucho de banda de rodadura del neumático de acuerdo con cualquiera de las
 reivindicaciones de la 1 a la 3, en la que dicho valor OH va desde 30 a 50.
6. Composición de caucho de banda de rodadura del neumático de acuerdo con cualquier reivindicación
 anterior, en la que la composición contiene además al menos un material de relleno.
7. Composición de caucho de banda de rodadura del neumático de acuerdo con la reivindicación 6, en la que
 dicho material de relleno se elige de entre el grupo consistente en sílice, alúmina y negro de humo.
- 20 8. Composición de caucho de banda de rodadura del neumático de acuerdo con cualquier reivindicación
 anterior, que comprende además un agente de acoplamiento.
9. Composición de caucho de banda de rodadura del neumático de acuerdo con la reivindicación 8, en la que
 dicho agente de acoplamiento es un silano.
- 25 10. Un neumático que comprende una composición de caucho de banda de rodadura de acuerdo con cualquier
 reivindicación anterior.

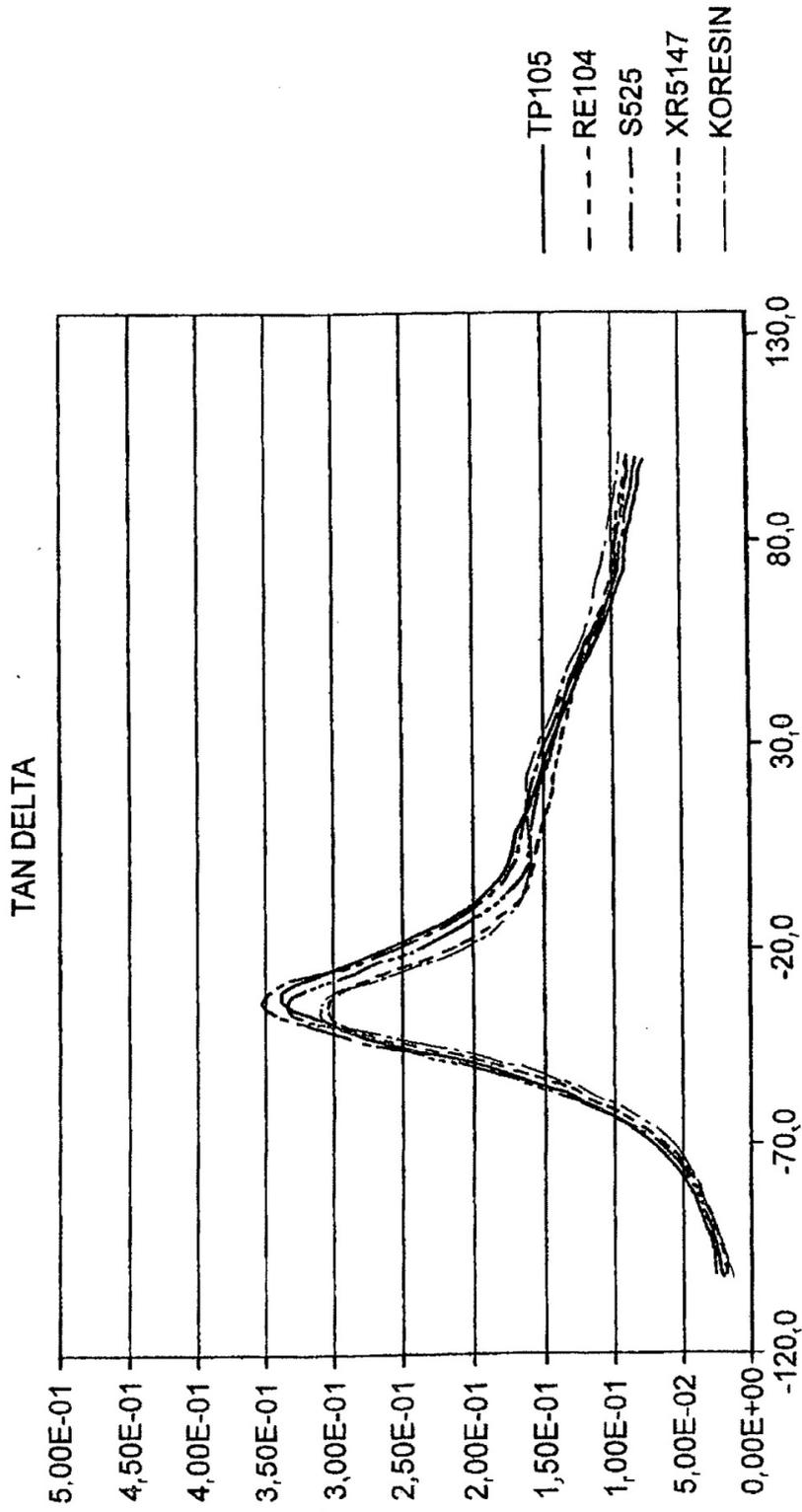


FIG.1

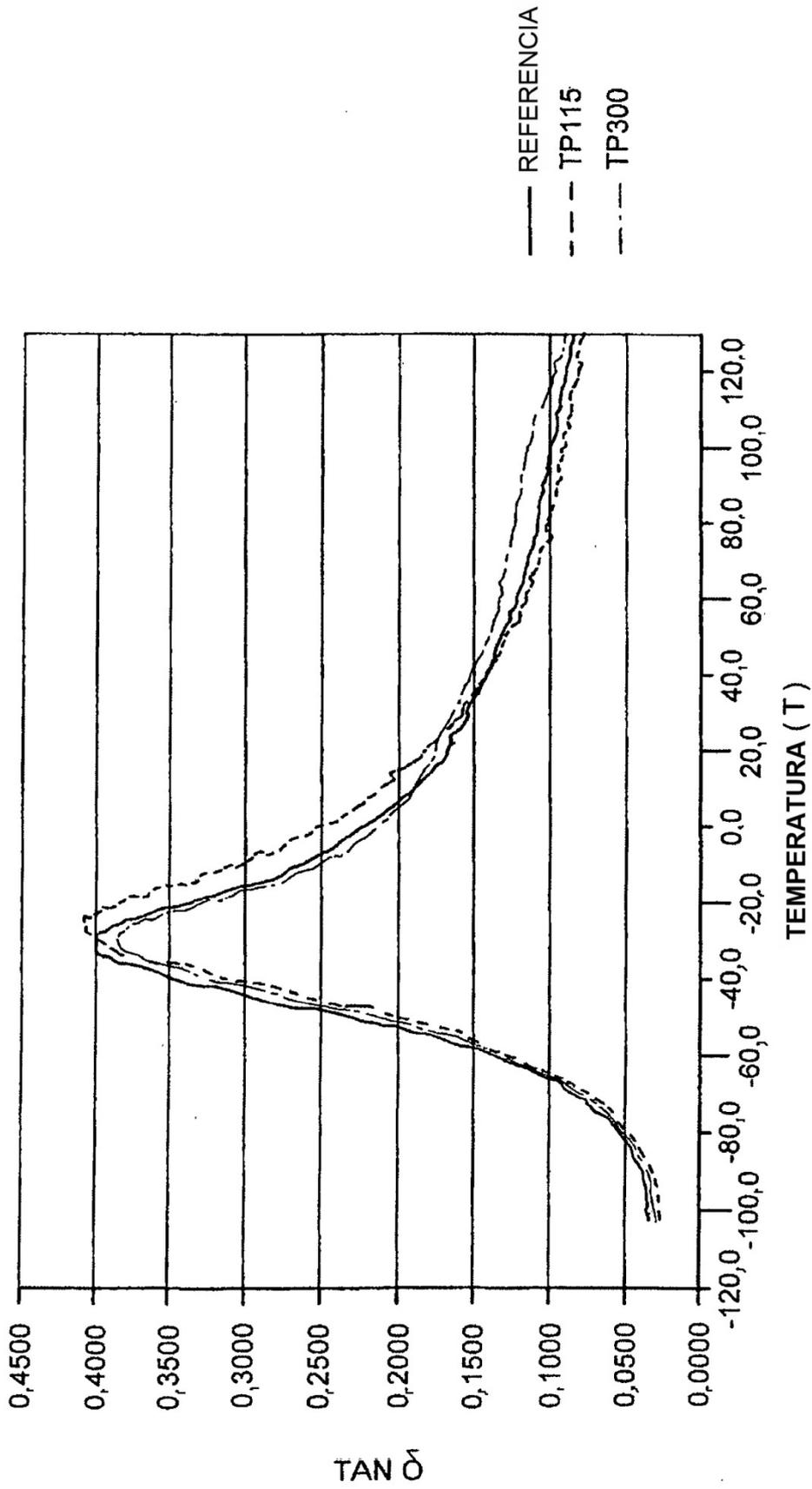


FIG. 2

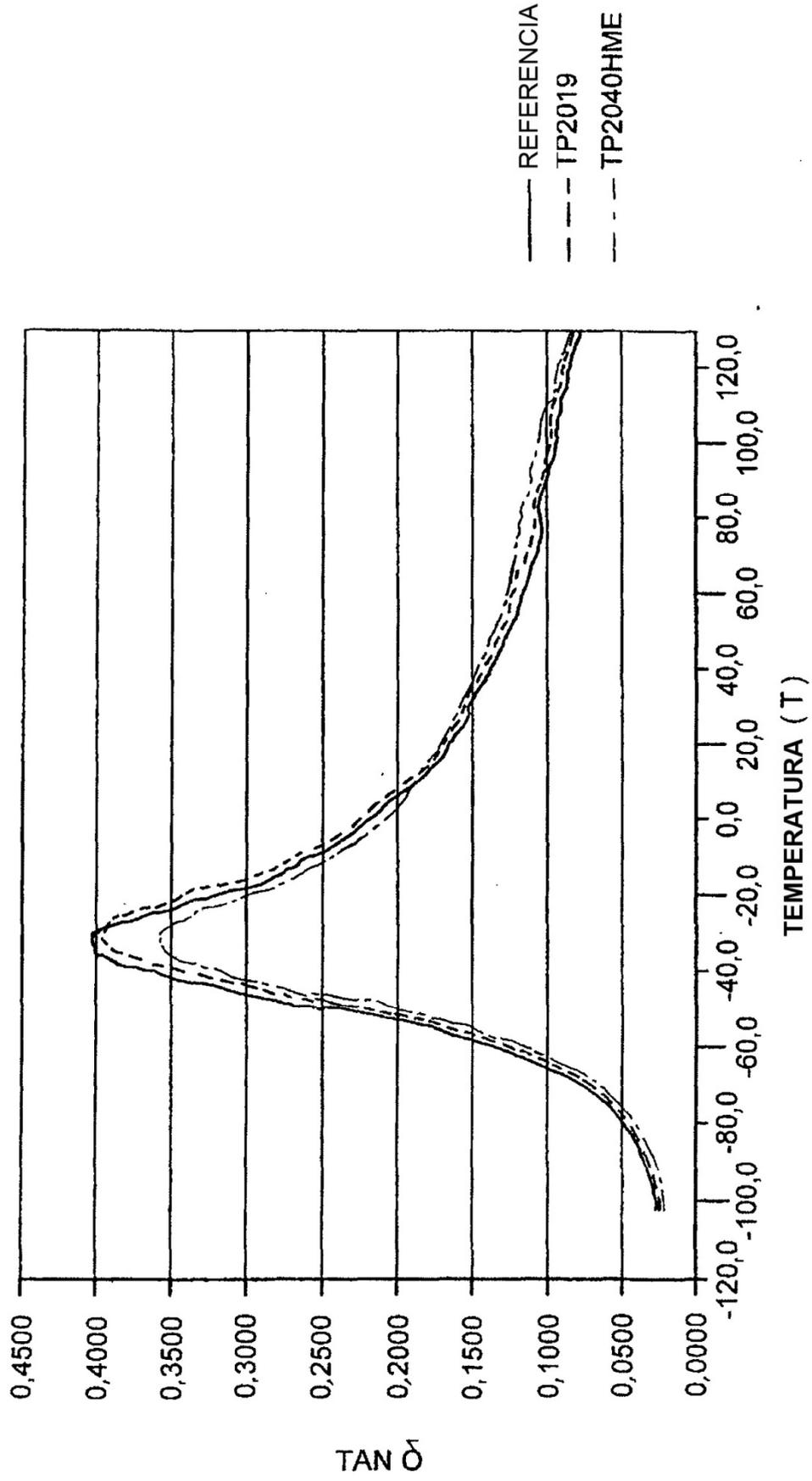


FIG. 3