

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 605 556**

51 Int. Cl.:

C08L 7/00 (2006.01)

C08L 9/00 (2006.01)

C08F 12/24 (2006.01)

C08L 9/06 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **11.06.2010 PCT/US2010/038441**

87 Fecha y número de publicación internacional: **16.12.2010 WO10144890**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **11.06.2010 E 10786956 (2)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **07.09.2016 EP 2440611**

54 Título: **Neumáticos y banda de rodadura formados a partir de una resina de fenol-aromático-terpeno**

30 Prioridad:

11.06.2009 US 186371 P

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
15.03.2017

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 y
DESHPANDE, ABHAY**

74 Agente/Representante:

DE ELZABURU MÁRQUEZ, Alberto

ES 2 605 556 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

Neumáticos y banda de rodadura formados a partir de una resina de fenol-aromático-terpeno

Antecedentes de la invención**Campo de la invención**

5 La presente invención se refiere a neumáticos, bandas de rodadura, compuestos de caucho, aditivos para compuestos de neumáticos y/o de bandas de rodadura y métodos para la producción y utilización de dichos neumáticos y bandas de rodaduras. En otro aspecto, la invención se refiere a aditivos de bandas de rodadura y de
10 neumáticos que comprenden hidrocarburos insaturados alifáticos, cicloalifáticos y bicicloalifáticos y/o compuestos de terpeno no ácidos olefinicamente insaturados, hidrocarburos aromáticos de vinilo y compuestos fenólicos, a bandas de rodadura de neumáticos que comprenden dichos aditivos, a neumáticos que comprenden dichos aditivos, a métodos para la producción de dichos neumáticos, a bandas de rodadura y compuestos de bandas de rodadura a partir de dichos aditivos. En incluso otro aspecto, la presente invención se refiere a aditivos de compuestos de bandas de rodadura y de neumáticos que comprenden hidrocarburos insaturados alifáticos, ciclo-alifáticos y bicicloalifáticos y/o compuestos de terpeno no ácidos olefinicamente insaturados, hidrocarburos aromáticos de vinilo y compuestos fenólicos, bandas de rodadura de neumáticos y compuestos de bandas de rodadura de neumáticos que comprenden dichos aditivos, neumáticos que comprenden dichos aditivos, métodos para la producción de dichos neumáticos, bandas de rodadura y compuestos de bandas de rodadura de dichos aditivos, en donde dichos neumáticos y bandas de rodaduras exhiben un equilibrio mejorado entre la tracción en mojado, la resistencia a la rodadura, la resistencia a la abrasión y la estabilidad de la dirección.

Breve descripción de la técnica relacionada

Un uso particular, entre muchos otros, de las composiciones de caucho es para crear neumáticos, tales como aquellos que se utilizan en transporte, preferiblemente automóviles. Entre los muchos atributos deseables para las composiciones de bandas de rodadura de neumáticos, se prefiere una gran resistencia a la abrasión. Es decir, las composiciones de caucho que se rompen con facilidad bajo fuerzas de fricción no son deseables, porque cuando se
25 utilizan dichas composiciones en un neumático se desgasta fácilmente dando como resultado una vida útil más corta. Además, se prefiere que los neumáticos tengan un muy buen agarre en mojado y/o en seco. Mientras que el agarre en seco es mantenido en general por muchas composiciones de caucho, el agarre en mojado no. Las composiciones de caucho que tienen buen agarre en mojado, y por consiguiente, una resistencia mejorada al deslizamiento en mojado, son muy deseables para su utilización en neumáticos. Finalmente, es muy deseable crear un neumático que ayude a aumentar el ahorro de combustible en la industria del transporte, por ejemplo, en la industria del automóvil. Una manera en la que se aumenta el rendimiento del combustible en un neumático es crear el neumático a partir de una composición de caucho a la que le "gusta" rodar. Una composición de caucho a la que le "gusta" rodar, en otras palabras, tiene una tendencia reducida a resistir el rodado. Si una composición de caucho tiene una menor tendencia a resistir el rodado, se necesita menos energía para rodar el neumático. Por ejemplo, se
35 necesitaría menos energía fuera del motor de un automóvil si el automóvil incluyese neumáticos hechos, al menos en parte, de composiciones de caucho que tienen una tendencia reducida a resistir el rodado. Mientras que las composiciones de caucho capaces de ser útiles en composiciones de neumáticos y/o de bandas de rodadura de neumáticos son conocidas, hasta la fecha no se conoce ninguna composición de caucho que tenga una resistencia a la abrasión maximizada (p. ej., eficacia del consumo de combustible), un agarre en mojado maximizado (p. ej., resistencia al deslizamiento en mojado) y una resistencia al rodado minimizada (p. ej., maximizando el ahorro de combustible).

En los años 90, ha aumentado el interés de los fabricantes de neumáticos en el uso de resinas en bandas de rodadura de neumáticos. Este interés fue impulsado por varios motivos. Uno es la invención del neumático que se basa en la tecnología de carga de Sílice precipitada y el uso de la solución de caucho de estireno-butadieno (SBR). El otro motivo es la introducción del sistema Antibloqueo de Frenos (ABS) como un equipamiento de serie de los
45 automóviles actuales. En combinación con el ABS, las cargas de Sílice que interactúan con la S-SBR con micro y macro estructuras poliméricas a medida mejoran la tracción en mojado, mientras que también ejercen influencia sobre la resistencia a la rodadura. Las formulaciones de caucho utilizadas en diversos componentes de neumáticos anteriormente se han diseñado utilizando aceites de proceso tradicionales para ablandar y estirar el caucho para reducir la viscosidad de los compuestos de caucho. Normalmente, se han utilizado aceites de proceso aromáticos, que tienen un cierto contenido de compuestos aromáticos policíclicos (PCA) o hidrocarburos poliaromáticos (PAH). A fines de los 90, se hizo evidente que la comisión de la UE prohibiría dichos extensores de aceite aromáticos utilizados en neumáticos debido a su contenido de hidrocarburos aromáticos policíclicos (PAH o PCA) para el año 2010. El Extracto Aromático Destilado (DAE) es un contribuyente principal de las propiedades dinámicas, es decir, principalmente la tracción debido al contenido aromático. Los aceites de reemplazo denominados como extensores de aceite no etiquetados tienen un contenido aromático más bajo, lo que afecta negativamente a estas propiedades dinámicas deseadas. El Extracto Aromático Destilado Tratado (TDAE) es la opción alternativa porque su impacto en la dinámica es menos pronunciado. Cuando se utiliza Solvato de Extracto Suave (MES) con incluso un menor contenido aromático que el TDAE, existe todavía una mayor necesidad de compensar la caída del rendimiento.

La Patente de EE.UU. N.º 4.701.517, expedida el 20 de octubre de 1987, a Daughenbaugh, describe un terpolímero de vinilo aromático/terpeno/fenol que tiene un punto de ablandamiento de Anillo y Esfera de 69 grados °C a 130 grados °C preparado a partir de un hidrocarburo aromático vinil-sustituido, un hidrocarburo monoterpeneo y un fenol. Los terpolímeros son útiles como agentes de pegajosidad en composiciones adhesivas.

- 5 La Patente de EE.UU. N.º 5.723.566, expedida el 6 de marzo de 1998, a Salvetat et al., describe copolímeros resinosos que comprenden unidades de monómeros de cada uno de los grupos de compuestos de fenol (I) y compuestos de terpeno no ácidos olefínicamente insaturados (II), caracterizados porque el copolímero contiene unidades de monómero del grupo de compuestos poliinsaturados de olefina (III), donde las unidades de monómero del compuesto (III) son del 1% al 70 % en peso del total de las unidades de monómero del compuesto (II) y (III),
10 donde las unidades de monómero del compuesto (II) y (III) son al menos el 50 % en peso del total de las unidades de monómero del compuesto (I), (II) y (III). El punto de fusión del copolímero es al menos de 130 °C. Los copolímeros se pueden utilizar en tintas.

- 15 La Patente de EE.UU. N.º 5.726.237, expedida el 10 de marzo de 1998, a Satoh et al., describe composiciones de caucho y cubiertas neumáticas que usan las mismas en las que se utilizan las composiciones de caucho. En las composiciones de caucho, por 100 partes en peso de caucho natural y un caucho sintético a base de dieno conjugado, tal como un caucho de copolímero de butadieno-estireno, está compuesto de 30 a 120 partes en peso de un negro de carbón que tiene tanto una característica (concentración de grupos funcionales $>C.dbd.O$)/N.sub.2 SA.gtoreq.4,0.veces.10.sup.-4 y una característica (concentración de grupos funcionales $>C.dbd.O$).gtoreq.(concentración de grupos funcionales -OH) .sup.2 - 0,1.veces.(concentración de grupos
20 funcionales -OH)+ 0,03 o está compuesto de 30 a 120 partes en peso de un negro de carbón que tiene la característica (concentración de grupos funcionales $>C.dbd.O$)/N.sub.2 SA.gtoreq.4,0.veces.10.sup.-4 y de 0,05 a 5,0 partes en peso de al menos un agente de acoplamiento de silano, un compuesto de hidrazida y un compuesto de tiadiazol. Las composiciones de caucho de la presente invención y las cubiertas neumáticas que utilizan las composiciones de caucho sobresalen en resistencia a la rodadura baja y resistencia al deslizamiento en mojado.

- 25 La Patente de EE.UU. N.º 5.877.249, expedida el 2 de marzo de 1999, a Lambotte, se refiere a un neumático con banda de rodadura que tiene un campo de refuerzo de sílice. Específicamente, la banda de rodadura está reforzada con negro de carbón y sílice precipitada, donde los cauchos de la banda de rodadura son de una mezcla que comprende de al menos un elastómero a base de dieno y una resina de estireno/ α -metilestireno.

- 30 La Patente de EE.UU. N.º 5.916.957, expedida el 29 de junio de 1999, a Itoh et al., describe composiciones de caucho para una banda de rodadura de neumático que tienen una resistencia a la rodadura considerablemente mejorada sin disminuir la resistencia al deslizamiento en mojado, la resistencia a la rotura y la resistencia al desgaste y comprende un copolímero de estireno-isopreno particular como un ingrediente de caucho, en el que una parte o la totalidad del copolímero es un copolímero modificado en el extremo terminal acoplado en su extremo terminal activo con un compuesto de estaño halogenado particular.

- 35 La Patente de EE.UU. N.º 20050234182, expedida el 20 de octubre de 2005, a Kunisawa, describe composiciones de caucho para una banda de rodadura de neumático, en las que las propiedades de agarre en mojado, la resistencia a la rodadura, la estabilidad de la dirección, la resistencia a la abrasión y la procesabilidad se mejoran considerablemente de manera equilibrada. Específicamente, la invención proporciona una composición de caucho para una banda de rodadura que comprende (B) de 30 a 120 partes en peso de negro de carbón y (C) de 2 a 20
40 partes en peso de polietilenglicol, en base a (A) 100 partes en peso de un caucho de dieno que contiene del 10 al 100% en peso de caucho de estireno-butadieno que tiene un grupo hidroxilo en la cadena molecular; en donde el negro de carbón (B) tiene una superficie específica que adsorbe nitrógeno de 175 a 300 m.sup.2/g, una absorción de aceite de bromuro de cetiltrimetilamonio de 155 a 250 ml/100 g y una absorción de yodo de 150 a 330 mg/g y la proporción de la absorción de aceite de bromuro de cetiltrimetilamonio y la absorción de yodo es de 0,85 a 1,20.

- 45 La Patente de EE.UU. N.º 7.084.228, expedida el 1 de agosto de 2006, a Labauze et al., describe una composición de caucho para una banda de rodadura de neumático. Específicamente, se describe una composición de caucho reticulable o reticulada que se puede utilizar para constituir una banda de rodadura de neumático que tiene una resistencia al desgaste mejorada, una banda de rodadura y un neumático que incorpora esta banda de rodadura. La composición se puede aplicar particularmente a neumáticos del tipo de vehículos de pasajeros. La composición de
50 caucho incluye una resina plastificada de un peso molecular promedio numérico de 400 a 2000 g/mol, donde la resina tiene unidades que resultan de la polimerización de un terpeno insaturado monocíclico o bicíclico, en una fracción másica de desde el 70% al 100%, y tiene una temperatura de transición vítrea mayor que 50 °C y menor que 120 °C.

- 55 La comunidad técnica dentro de la industria del neumático acepta generalmente que las mediciones de la $\tan \delta$ de un compuesto curado son buenos indicadores del rendimiento previsto para un neumático de Alto Rendimiento (HP). En un barrido de temperatura durante un análisis de DMA, los valores de $\tan \delta$ a 0 °C son indicativos del agarre en mojado mientras que a 60 °C son indicativos de la resistencia a la rodadura. El factor de amortiguamiento $\tan \delta$ debería ser lo más elevado posible a 0 °C y lo más bajo posible a 60 °C. Además, la comunidad técnica experta en la técnica del diseño de compuestos y neumáticos acepta generalmente que el módulo de almacenamiento dinámico

E' a 60 °C es un buen indicador de la estabilidad de la dirección, el manejo y el desempeño en curvas del neumático en la conducción.

5 La Publicación de la Solicitud de Patente de EE.UU. N.° 20070037908, publicada el 15 de febrero de 2007, describe composiciones de caucho que contienen agentes de pegajosidad mejorados y que las resinas de Terpeno Fenol con valor de OH bajo presentan un equilibrio favorable entre los valores de tan δ a 0 °C y 60 °C.

Sin embargo, a pesar de los avances mencionados con anterioridad, todavía existe en la técnica una necesidad de neumáticos, bandas de rodadura, métodos para la producción y utilización y aditivos para la producción y utilización mejorados.

10 Esta y otras necesidades en la técnica resultarán evidentes para aquellos expertos en la técnica después de revisar la presente memoria, que incluye sus dibujos y reivindicaciones.

Compendio de la invención

Un objetivo de la presente invención es proporcionar aditivos para la producción de neumáticos o bandas de rodadura, neumáticos, bandas de rodadura y métodos para la producción y utilización de los anteriores.

15 Otro objetivo de la presente invención es proporcionar aditivos para la producción de neumáticos o bandas de rodadura que comprenden resinas hechas a partir de terpenos, aromáticos y fenoles y proporcionar neumáticos, bandas de rodadura y métodos para la producción y utilización de los anteriores.

Estos y otros objetivos de la presente invención resultarán evidentes para aquellos expertos en la técnica después de revisar la presente memoria, que incluye sus dibujos y reivindicaciones.

20 De acuerdo con una realización no limitativa de la presente invención, se proporciona una composición de banda de rodadura de neumáticos. La composición puede incluir un componente de caucho seleccionado del grupo que consiste en caucho sintético de dieno y caucho natural. La composición también puede incluir una resina oligomérica derivada del componente a) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en terpenos e hidrocarburos mono- y bi-cíclicos mono- y bi-insaturados, el componente b) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos aromáticos de vinilo y el componente c) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos fenólicos.

25 De acuerdo con otra realización no limitativa de la presente invención, se proporciona el uso de una resina oligomérica como un aditivo de banda de rodadura de neumático, la resina oligomérica derivada del componente a) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en terpenos e hidrocarburos mono- y bi-cíclicos mono- y bi-insaturados, el componente b) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos aromáticos de vinilo y el componente c) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos fenólicos.

30 De acuerdo con incluso otra realización no limitativa de la presente invención, se proporciona un método para la producción de una composición de banda de rodadura de neumáticos. El método puede incluir

35 poner en contacto un componente de caucho seleccionado del grupo que consiste en caucho sintético de dieno y caucho natural, con una resina oligomérica derivada del componente a) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en terpenos e hidrocarburos mono- y bi-cíclicos mono- y bi-insaturados, el componente b) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos aromáticos de vinilo y el componente c) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos fenólicos.

40 De acuerdo con las subrealizaciones no limitativas de las realizaciones mencionadas con anterioridad, el componente a) puede ser un compuesto de terpeno no ácido olefínicamente insaturado, en donde el componente b) se puede seleccionar del grupo que consiste en estireno y estireno sustituido con alquilo y/o el componente c) se puede seleccionar del grupo que consiste en fenol y fenol alquilado.

45 De acuerdo con las subrealizaciones no limitativas de las realizaciones mencionadas con anterioridad, el componente a) puede ser un terpeno seleccionado del grupo que consiste en α-Pineno, β -Pineno, δ-3-Careno, 3-Careno, D-limoneno y dipenteno, en donde el componente b) se puede seleccionar del grupo que consiste en estireno y estireno sustituido con alquilo y/o el componente c) se puede seleccionar del grupo que consiste en fenol y fenol alquilado.

50 De acuerdo con las subrealizaciones no limitativas de las realizaciones mencionadas con anterioridad, el componente a) se puede seleccionar del grupo que consiste en hidrocarburos mono- y bi-cíclicos mono- y bi-insaturados y/o el componente b) se puede seleccionar del grupo que consiste en estireno y estireno sustituido con alquilo y en donde el componente c) se selecciona del grupo que consiste en fenol y fenol alquilado.

Estas y otras realizaciones no limitativas y subrealizaciones no limitativas resultarán evidentes para aquellos expertos en la técnica después de revisar la presente memoria.

Descripción detallada de la invención

5 La presente invención se refiere a una resina hecha a partir de monómeros de compuestos fenólicos, monómeros de hidrocarburos aromáticos de vinilo, monómeros de compuestos de terpeno no ácidos olefínicamente insaturados y/o monómeros de hidrocarburos insaturados alifáticos, cicloalifáticos y bicicloalifáticos. Dicha resina y dichos métodos para la producción se describen en la Patente de EE.UU. N.º 4.701.517 y la Patente de EE.UU. N.º 5.723.566.

10 Para ciertas realizaciones no limitativas, se ha encontrado que las resinas preparadas por polimerización utilizando monómeros del grupo de hidrocarburos insaturados alifáticos, cicloalifáticos y bicicloalifáticos y/o monómeros del grupo de compuestos de terpeno no ácidos olefínicamente insaturados y monómeros del grupo de hidrocarburos aromáticos de vinilo y monómeros del grupo de compuestos fenólicos, mejoran el equilibrio entre la resistencia a la rodadura, la resistencia al deslizamiento en mojado y la resistencia a la abrasión al tiempo que mantienen de manera sorprendente una alta estabilidad de la dirección, cuando se añaden a compuestos de bandas de rodadura de neumáticos.

15 La presente invención puede utilizar cualquier porcentaje en peso del fenol, el monómero aromático de vinilo y el terpeno y/o del hidrocarburo insaturado alifático, cicloalifático y bicicloalifático en la producción de la resina, incluidos cualquiera de 1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8, 9, 10, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 55, 60, 65, 70, 75, 80, 85, 90, 91, 92, 93, 94, 95, 96, 97, 98, 99, porcentaje en peso de cualquiera de los componentes, siempre y cuando los componentes juntos sumen el 100 por cien en peso, en base al peso del fenol, monómero aromático de vinilo, terpeno y/o hidrocarburo insaturado alifático, cicloalifático y bicicloalifático. El porcentaje en peso particular de cada componente dependerá del uso final deseado de la resina.

20 Definitivamente, se puede utilizar cualquier sustituto adecuado para el fenol, monómero aromático de vinilo, terpeno e hidrocarburo insaturado alifático, cicloalifático y bicicloalifático. Como ejemplos no limitativos, los monómeros alternativos incluyen estireno y sus derivados, cualquier ejemplo no limitativo de monómero de terpeno, de los cuales incluyen 3 careno, α -pineno, β -pineno, D-limoneno y dipenteno y el fenol puede sustituirse con fenol alquilado.

25 Ejemplos

A) Resinas

A.1) Composiciones de resina

30 Para estudiar la influencia de los 3 monómeros diferentes sobre las propiedades viscoelásticas de un compuesto de banda de rodadura de sílice, se estableció un diseño experimental para la síntesis de resinas en base a los siguientes monómeros seleccionados:

Componente de Terpeno: α -Pineno, δ -3-Careno, β -Pineno, D-limoneno

Componente aromático de vinilo: Estireno y α -Metil Estireno (AMS)

Componente de fenol: únicamente Fenol.

Un mayor perfeccionamiento resultó en un diseño del factor 4 con los siguientes factores:

		Nivel -1	Nivel +1
Factor 1:	Tipo de Terpeno	δ -3-Careno	α -Pineno
Factor 2:	Tipo de vinilo aromático	Estireno	AMS
Factor 3:	Proporción Aromático/Terpeno	baja	alta
Factor 4:	Proporción Monómero olefínico/Fenol	16%	22%

40 Dado que estas resinas nuevas se basan en 3 clases diferentes de monómeros, se llaman resinas Ternarias. La matriz experimental se extiende al añadir composiciones de resinas que se basan en otros monómeros de terpeno, p. ej., la Resina N es como la Resina B en la que α -Pineno se reemplaza con D-limoneno. La Resina K es como la Resina C en la que α -Pineno se reemplaza con β -Pineno, etc. Las composiciones de resina y sus propiedades correspondientes se muestran en la tabla 1.

Tabla 1 Composiciones de resina y sus propiedades correspondientes

Composición de la Resina	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	M	N
Terpeno														
α-Pineno	42		67,2		42	67,2	62,4	39						
Δ3-Careno		39		62,4						39		62,4		
D-Limoneno													62,4	39
β-Pineno									42		67,2			
Aromático de vinilo														
Estireno	42	39				16,8	15,6		42			15,6		39
α-Metil Estireno			16,8	15,6	42			39		39	16,8		15,6	
Fenol	16	22	16	22	16	16	22	22	16	22	16	22	22	22
Propiedades de la Resina														
Punto de Ablandamiento (R&B) [°C]	115	91	96	100	96	96	95	98	107	96	96	95	94	94
Peso molecular														
Peso Promedio del Peso Molecular [D]	1093	830	850	791	791	1057	1033	719	1072	709	838	1049	833	906
Peso Promedio Molecular en Número [D]	808	615	517	502	497	644	700	545	796	507	532	645	475	666
Polidispersidad	1,352	1,349	1,644	1,572	1,59	1,641	1,475	1,319	1,347	1,34	1,575	1,626	1,735	1,361

A.2.) Síntesis de la resina

En la Tabla 1 se proporciona un resumen de todas las resinas sintetizadas resaltando la selección y sus propiedades.

5 La descripción de la síntesis de resinas para la Resina C (XR7118) a continuación sirve como ejemplo para todas las reacciones que se llevaron a cabo:

I. Materias primas

α -Pino, Fenol, α -Metil Estireno (AMS), Trifluoruro de Boro, Tolueno, agua y Carbonato de Sodio.

II. Procedimiento

II.A. Deshidratación del solvente y el fenol:

- 10 (i) Cargar 191 g of tolueno a un matraz de Morton de 1,0 litros equipado con un agitador, una trampa Dean-Stark conectada a un condensador y un conjunto de sonda termopar con una entrada para el nitrógeno.
- (ii) Añadir 40,0 g de fenol al tolueno
- (iii) Llenar la trampa DS con tolueno.
- 15 (iv) Colocar una manta de calentamiento eléctrico debajo del matraz de Morton. Empezar a calentar y llevar a reflujo los contenidos.
- (v) Cuando comienza el reflujo, cualquier agua que se saque de la solución empezará a recogerse en el fondo de la trampa Dean-Stark. Dejar los contenidos en reflujo por 2 horas.

II.B. Polimerización:

- 20 (i) Enfriar la solución de tolueno + fenol por encima de la temperatura ambiente y cargar cuidadosamente 1,2 g de gas de Trifluoruro de Boro.
- (ii) El gas formará un complejo con fenol y la solución adquirirá un color marrón rojizo.
- (iii) Una vez que se ha cargado el gas, reanudar un flujo lento de nitrógeno a través del matraz y empezar gradualmente a calentar los contenidos a 37 °C.
- (iv) A 37 °C, empezar a añadir gota a gota 168,0 g de α -Pino.
- 25 (v) Cuando comienza la reacción, la temperatura en el matraz aumentará; permitir que aumente hasta los 40 °C y después mantener todo el proceso de polimerización a 40-42 °C
- (vi) Introducir el α -Pino durante un período de 90 minutos en una atmósfera de nitrógeno, con agitación, a 40-42 °C.
- 30 (vii) Después de finalizar la adición de α -Pino, comenzar de inmediato la adición gota a gota de 42,0 g de AMS.
- (viii) Alimentar el AMS durante un período de 30 minutos en una atmósfera de nitrógeno, con agitación, a 40-42 °C.
- (ix) Una vez que se han alimentado el α -Pino y el AMS, mantener los contenidos de la reacción a 40-42 °C durante otros 60 minutos, con agitación en atmósfera de nitrógeno.

35 II.C. Neutralización del catalizador:

- (i) Detener rápidamente la reacción añadiendo una solución acuosa de carbonato de sodio (1,2 g) en 100 mL de agua.
- (ii) Calentar los contenidos a 75-80 °C y agitar durante 10 minutos.
- (iii) Dejar que las capas se separen y extraer la capa acuosa.
- 40 (iv) Añadir 100 mL de agua al matraz de reacción de nuevo y lavar la mezcla; repetir las etapas (ii) y (iii) anteriores.

II.D. Destilación y extracción al punto de ablandamiento:

Transferir la solución de resina a un matraz de fondo redondo de 4 cuellos tarado. Equipar el matraz con un agitador, un condensador mediante un adaptador de despegue de tres vías, un conjunto termopar y un tubo borboteador para el borboteo de nitrógeno. Insertar el tubo borboteador debajo de la superficie de la solución y empezar a borbotear nitrógeno (~ 2000 cc/min). Comenzar la agitación y empezar a calentar utilizando un manto de calentamiento eléctrico. Destilar el solvente y los subproductos de terpeno entre 140 y 170 °C y continuar calentando hasta los 245 °C. Cuando los contenidos alcanzan los 245 °C, terminar el borboteo y mantener una purga de nitrógeno. Bajar la manta de calentamiento y extraer una muestra (~2 mL) de la resina caliente para el punto de ablandamiento. Obtener un punto de ablandamiento (base s.p.) utilizando un instrumento Mettler o Herzog y reanudar el calentamiento y el borboteo de nitrógeno. Continuar el borboteo a 245 °C para extraer los dímeros de terpeno-fenol residuales (subproductos de un proceso de resina TP) y tomar muestras según se necesite para las mediciones del punto de ablandamiento hasta que se logre un punto de ablandamiento de 96-100 °C. Una vez que se logra el punto de ablandamiento deseado, bajar la manta, interrumpir el borboteo de nitrógeno y verter la muestra para el color, punto de ablandamiento y obtener una producción de resina final.

Una síntesis típica produce la resina C (XR7118) con un punto de ablandamiento de 96 °C y un rendimiento total de 90% (en base a la carga inicial de los reactivos).

B. Compuestos de banda de rodadura de sílice

B.1.) Formulaciones del compuesto

Las resinas de acuerdo con la tabla 1 se han incorporado a los compuestos típicos de banda de rodadura cargados de Sílice. Se varió el nivel de adición de la resina y del aceite. Las formulaciones del compuesto se pueden encontrar en la tabla 2. Se mezclaron en un proceso de 3 etapas como se describe en la Tabla 3.

Tabla 2 Las formulaciones del compuesto de referencia que no contiene ninguna resina y los compuestos que contienen resina sin compensación de aceite (Fórmula I) y con compensación de aceite (Fórmula II y III)

Materias Primas (partes por cien partes de caucho)	Compuesto de referencia	Compuesto de Fórmula I	Compuesto de Fórmula II	Compuesto de Fórmula III
S-SBR Buna® VSL 5025-0 HM	70	70	70	70
BR Buna® CB 24	30	30	30	30
Sílice Ultrasil® 7000 GR	80	80	80	80
Negro de Carbón Statex® N 234	10	10	10	10
Silan Si 69®	8	8	8	8
Mineral Oil TDAE Viva Tec® 500	20	20	16	8
IPPD Vulkanox® 4010	1	1	1	1
6PPD Vulkanox® 4020	2	2	2	2
TMQ Vulkanox® HS	0,5	0,5	0,5	0,5
Cera Ozon Antilux® 654	1	1	1	1
ZnO Zinkoxid Rotsiegel®	3	3	3	3
Ácido esteárico	1	1	1	1
Resina	0	4	4	12

ES 2 605 556 T3

Azufre	1,5	1,5	1,5	1,5
CBS Vulkacit® CZ	1,5	1,5	1,5	1,5
DPG Vulkacit® D	2	2	2	2

Tabla 3 Protocolo de mezcla para el compuesto de banda de rodadura de neumático cargado con sílice.

Etapa de Mezcla	Tiempo (segundos)	Componentes
1	0 - 60	Polímeros
	61 - 150	50 phr de Sílice, 5 phr de Si69, Negro de Carbón, Ácido esteárico, ZnO
	150 - 360	30 phr de Sílice, 3 phr de Si69, TDAE, Antioxidantes, Cera
	Elevación del pistón a 300 s	
2 después de las 24 h	0 – 270	Lote de la etapa 1
	Elevación del pistón a 180 s	
3 después de las 24 h	0 - 30	Lote de la etapa 2
	30 - 90	Azufre, Aceleradores

- 5 Los compuestos se formaron en placas de ensayo de 2 mm y se curaron a 160 °C de acuerdo con sus respectivos valores de T90 más 1 minuto por mm del espesor de la placa de ensayo, mientras que el t90 se determina por vulcametría según DIN53529 y d es el espesor del bloque de caucho en mm.

B.2.) Ensayo de compuestos

Métodos de Ensayo:

Mooney se refiere a

- 10 La Viscosidad de Mooney MS(1+4) a 100 °C según DIN 53523

Torsión Min., Torsión Máx., T90 se refiere a

Comportamiento de curado (mediciones de reómetro) según DIN 53529 a 160 °C

Dureza se refiere a

Dureza Shore A según DIN 53505

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

EL análisis mecánico dinámico (DMA) se llevó a cabo por medio de un Analizador Reométrico Dinámico (RDA II). El módulo y la $\tan \delta$ se midieron como función de la temperatura entre -100 y +150 °C en una frecuencia de 0,1 Hz y una amplitud de 0,5 %.

- 20 C. Ensayo

- Las resinas A a L de acuerdo con la invención se comparan con un compuesto de referencia que no contiene ninguna resina y con las resinas Sylvares® SA85 y Sylvares® TR5147 y la resina Sylvares® TP115 disponibles comercialmente (todas las resinas se pueden obtener de Arizona Chemical, Sylvares® es una marca registrada de Arizona Chemical). Debido a la proximidad de la química, una mezcla de Sylvares® SA85 y Sylvares® TP115 que representan otra posibilidad de personalizar las propiedades viscoelásticas de una banda de rodadura, se agrega al programa de ensayo. Los compuestos se producen de acuerdo con diferentes formulaciones (tabla 2) en las que el nivel de dosis de la resina se varía entre 4 y 12 phr. En la formulación del compuesto I, se añaden 4 phr de resina en

ES 2 605 556 T3

la parte superior de la formulación de referencia, mientras que en la formulación II y III la adición de la resina se compensa mediante una reducción de la dosis de aceite.

D. Resultados:

5 Los datos de todos los compuestos se presentan en la tablas 4, 5 y 6, relacionadas con la formulación del compuesto utilizada.

Tabla 4 viscosidad de Mooney, Vulcametría, propiedades mecánicas y dinámicas de los compuestos de acuerdo con la formulación I

Resina		Sylvares® TR5147	Sylvares® TP115	Sylvares® SA85	Resina A (XR7116)	Resina B (XR7117)	Resina C (XR7118)	Resina D (XR7119)
Fórmula del Compuesto		I	I	I	I	I	I	I
Propiedades del compuesto								
Viscosidad de Mooney	MS 1+4 100 °C	37	36	33	39	38	36	33
Vulcámetro a 160 C°								
Torsión Min.	dNm	2,31	2,26	2,25	2,68	2,66	2,64	2,18
Torsión Máx.	dNm	23,05	22,59	23,06	21,81	23,35	22,53	22,54
Torsión Delta	dNm	20,74	20,33	20,81	19,13	20,69	19,89	20,36
T90	min	16,63	17,13	18	17,39	16,67	16,65	17,27
Propiedades Mecánicas								
Dureza	Shore A	70	68	69	68	71	70	69
Resistencia a la Tracción @ rotura	Mpa	19,5	20,4	20,3	19,7	20,3	18,8	21,1
Resistencia al alargamiento @ rotura	%	364	387	394	375	365	376	414
Resistencia a la Tracción @ 100% de alargamiento	Mpa	3,2	3,1	3,1	3,2	3,5	3,3	3,0
Resistencia a la Tracción @ 200% de alargamiento	Mpa	8,5	8,3	8,1	8,2	9	8,2	7,9
Resistencia a la Tracción @ 300% de	Mpa	15	17,7	14,4	14,7	15,8	14,4	14,1

ES 2 605 556 T3

alargamiento								
Propiedades Dinámicas								
Tan Delta @ 0 °C		0,2317	0,2244	0,2282	0,2445	0,2229	0,2331	0,2352
@ 10 °C		0,2043	0,1993	0,207	0,2145	0,1968	0,2103	0,2151
@ 50 °C		0,1336	0,1343	0,1415	0,1412	0,1229	0,1389	0,1427
@ 60 °C		0,1217	0,1235	0,1298	0,1304	0,1102	0,1209	0,1246

- 5 Con respecto a la viscosidad de Mooney, todos los compuestos que contienen resinas Ternarias (A a D) no son muy diferentes de los compuestos de referencia, lo que sugiere que no hay diferencia, diferencias o problemas en el procesamiento de estos materiales. Asimismo, los datos de vulcametría de la tabla 4 sobre el comportamiento de curado no señalan ninguna diferencia significativa con los compuestos de referencia. Es interesante señalar, sin embargo, la baja viscosidad del Compuesto D que contiene XR7119. Esta resina muestra un comportamiento similar al compuesto que contiene SA85 que se conoce que provoca viscosidades más bajas del compuesto. Las viscosidades bajas del compuesto ayudan en la extrusión del compuesto en láminas y tiras que se necesitan para construir un neumático.
- 10 En resumen, las nuevas resinas experimentales no afectan la viscosidad y el comportamiento de curado de los compuestos sin curar y se adaptarían al proceso de producción normal.

Propiedades físicas estáticas de compuestos vulcanizados

- 15 Como sucede con las propiedades de los compuestos sin curar, existen pocas diferencias de las propiedades físicas estáticas, tales como dureza, resistencia a la tracción y alargamiento con los compuestos de referencia. Cabe destacar, sin embargo, el módulo de tracción a 100% considerablemente mayor que el compuesto que contiene la resina B (XR7117), que también se distingue por la dureza más alta de 71.

El comportamiento de todas las resinas experimentales entra dentro de los requerimientos del compuesto de banda de rodadura de sílice.

Propiedades dinámicas de compuestos vulcanizados

- 20 Como se ha descrito con anterioridad, se acepta generalmente que el factor de amortiguamiento $\tan \delta$ medido en un Análisis Mecánico Dinámico (DMA) en un modo de barrido de temperatura proporciona una indicación sobre el agarre en mojado y la resistencia a la rodadura. Por lo tanto, los factores de amortiguamiento a diversas temperaturas se muestran en la tabla 4.

- 25 Los factores de amortiguamiento a temperaturas más bajas de 0 °C y 10 °C deberían ser altos, lo que indica un aumento mejorado del agarre en mojado, mientras que aquellos a temperaturas de 50 °C y 60 °C deberían ser lo más bajos posibles para indicar una baja resistencia a la rodadura. Los compuestos que contienen la Resina A (XR7116), C (XR7118) y D (XR7119) y muestran valores de amortiguamiento altos a temperaturas más bajas y por ello deberían generar bandas de rodadura con un muy buen comportamiento de agarre. A temperaturas más altas, la Resina B (XR7117) muestra el factor de amortiguamiento más bajo, lo que indica una resistencia a la rodadura más baja. Sin embargo, la Resina C (XR7118) tiene el mejor equilibrio de ambos criterios lo que sería una representación de una extensión de la famosa compensación de las bandas de rodadura de neumáticos entre el agarre y la resistencia a la rodadura.

- 35 En la Tabla 5 se muestran los compuestos de acuerdo con la Formulación II. De nuevo, las propiedades en el estado sin curar y las propiedades estáticas en el curado no difieren de manera significativa. La comparación de las propiedades dinámicas del compuesto de referencia con aquellos compuestos que contienen la resina comercial revela que las últimas tienen la temperatura tan delta baja más alta y la temperatura tan delta alta más baja que el de referencia, pero a costa de módulos de almacenamiento dinámicos (o rigidez dinámica) bajos a temperaturas más altas, lo que indica una caída del comportamiento en el manejo. Los compuestos que contienen las resinas de acuerdo con la invención aumentan la temperatura tan delta baja y reducen la temperatura tan delta alta, p. ej. la Resina K, pero también mantienen el módulo de almacenamiento dinámico, p. ej. la Resina K.
- 40

ES 2 605 556 T3

Tabla 5 Viscosidad de Mooney, Vulcametría, propiedades mecánicas y dinámicas de los compuestos de acuerdo con la formulación II

Resina			Sylvares® TR5147	Sylvares® TP115	Sylvares® SA85	Sylvares® Blend*	Resina J	Resina D (XR7119)	Resina K	Resina F
Fórmula del Compuesto		Ref.	II	II	II	II	II	II	II	II
Propiedades del compuesto										
Viscosidad de Mooney	ML 1+4 100 °C	69	78	74	76	71	81	75	81	76
Vulcámetro a 160 C°										
Torsión Min.	dNm	2,50	2,85	2,76	2,84	2,68	2,90	2,72	2,92	2,82
Torsión Máx.	dNm	24,81	23,38	24,23	23,39	23,50	23,85	23,82	23,8	23,9
Torsión Delta	dNm	22,31	20,53	21,47	20,55	20,82	20,95	21,0	20,88	21,08
T90	min	14,65	13,92	14,26	13,70	13,97	14,25	14,22	15,01	13,36
Propiedades Mecánicas										
Dureza	Shore A	70	70	71	70	69	71	70	70	70
Resistencia a la Tracción @ rotura	Mpa	20,8	20,8	19,9	21	20,2	20,7	20,2	20,5	20,4
Resistencia al alargamiento @ rotura	%	365	322	322	331	334	305	334	301	307
Resistencia a la Tracción @ 100% de alargamiento	Mpa	3,2	3,8	3,7	3,6	3,4	4,0	3,4	4,2	4,0
Resistencia a la Tracción @ 200% de alargamiento	Mpa	9	10,8	10,2	10,3	9,6	11,5	9,5	11,8	11,3
Resistencia a la Tracción @ 300% de alargamiento	Mpa	16,2	19,0	18,2	18,6	17,3	20,2	17,4	20,6	19,8

ES 2 605 556 T3

Resistencia al Desgarro	N/m m	16,5	13,9	19,1	19,4	16,5	15,3	18,7	7,6	19,2
Densidad	g/cm ³	1,216	1,207	1,218	1,211	1,215	1,216	1,211	1,213	1,212
Abrasión-DIN	mm ³	86	87	88	87	90	91	90	88	91
Propiedades Dinámicas										
Tan Delta @ 0 °C		0,2374 7	0,25222	0,24743	0,23664	0,23889	0,2497 6	0,2500 2	0,2567 7	0,2505 4
@ 10 °C		0,2060 9	0,20374	0,20322	0,19277	0,19802	0,2050 1	0,2088 1	0,2054 6	0,2061 6
@ 50 °C		0,1324 2	0,11742	0,12158	0,11593	0,11711	0,1241 7	0,1304 8	0,1208 2	0,1228 7
@ 60 °C		0,1264 6	0,11377	0,11321	0,11253	0,115	0,1157 5	0,1198 6	0,1082 7	0,1157 5
Módulo de Almacenamiento Dinámico E' @ 50 °C	Pa	7,90E+ 06	6,95E+ 06	5,68E+ 06	7,07E+ 06	6,77E+ 06	8,91E+ 06	5,95E+ 06	6,16E+ 06	6,97E+ 06
@ 60 °C	Pa	7,38E+ 06	6,52E+ 06	5,31E+ 06	6,62E+ 06	6,31E+ 06	8,36E+ 06	5,55E+ 06	5,74E+ 06	6,50E+ 06

El aumento del contenido de la resina en los compuestos por lo general tiene la ventaja de aumentar la temperatura tan delta baja y reducir la temperatura tan delta alta como se muestra en la tabla 6. De nuevo, los compuestos que contienen las resinas de acuerdo con la invención siguen esta tendencia, pero muestran valores extremos en combinación con el Módulo de Almacenamiento dinámico E' elevado, como es resaltado por los compuestos que contienen la Resina A, la Resina E, la Resina I y la Resina L.

5

REIVINDICACIONES

1. Una composición de banda de rodadura de neumáticos que comprende un componente de caucho seleccionado del grupo que consiste en caucho sintético de dieno y caucho natural y una resina oligomérica derivada del componente a) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en terpenos e hidrocarburos mono- y bi-cíclicos mono- y bi-insaturados, el componente b) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos aromáticos de vinilo y el componente c) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos fenólicos.
5
2. La composición de banda de rodadura de neumático de la reivindicación 1, en donde el componente a) es un compuesto de terpeno no ácido olefinicamente insaturado, en donde el componente b) se selecciona del grupo que consiste en estireno y estireno sustituido con alquilo y en donde el componente c) se selecciona del grupo que consiste en fenol y fenol alquilado.
10
3. La composición de banda de rodadura de neumático de la reivindicación 1, en donde el componente a) es un terpeno seleccionado del grupo que consiste en α -Pino, β -Pino, δ -3-Careno, 3-Careno, D-limoneno y dipenteno, en donde el componente b) se selecciona del grupo que consiste en estireno y estireno sustituido con alquilo y en donde el componente c) se selecciona del grupo que consiste en fenol y fenol alquilado.
15
4. La composición de banda de rodadura de neumático de la reivindicación 1, en donde el componente a) comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos mono- y bi-cíclicos mono- y bi-insaturados, en donde el componente b) se selecciona del grupo que consiste en estireno y estireno sustituido con alquilo y en donde el componente c) se selecciona del grupo que consiste en fenol y fenol alquilado.
- 20 5. El uso de una resina oligomérica como un aditivo de banda de rodadura de neumático, la resina oligomérica derivada del componente a) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en terpenos e hidrocarburos mono- y bi-cíclicos mono- y bi-insaturados, el componente b) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos aromáticos de vinilo y el componente c) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos fenólicos.
- 25 6. El uso de la reivindicación 5, en donde el componente a) es un compuesto de terpeno no ácido olefinicamente insaturado, en donde el componente b) se selecciona del grupo que consiste en estireno y estireno sustituido con alquilo y en donde el componente c) se selecciona del grupo que consiste en fenol y fenol alquilado.
- 30 7. El uso de la reivindicación 5, en donde el componente a) es un terpeno seleccionado del grupo que consiste en α -Pino, β -Pino, δ -3-Careno, 3-Careno, D-limoneno y dipenteno, en donde el componente b) se selecciona del grupo que consiste en estireno y estireno sustituido con alquilo y en donde el componente c) se selecciona del grupo que consiste en fenol y fenol alquilado.
- 35 8. El uso de la reivindicación 5, en donde el componente a) comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en hidrocarburos mono- y bi-cíclicos mono- y bi-insaturados, en donde el componente b) se selecciona del grupo que consiste en estireno y estireno sustituido con alquilo y en donde el componente c) se selecciona del grupo que consiste en fenol y fenol alquilado.
- 40 9. Un método de obtención de una composición de banda de rodadura de neumáticos que comprende poner en contacto a un componente de caucho seleccionado del grupo que consiste en caucho sintético de dieno y caucho natural, con una resina oligomérica derivada del componente a) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en terpenos e hidrocarburos mono- y bi-cíclicos mono- y bi-insaturados, el componente b) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos aromáticos de vinilo y el componente c) que comprende al menos un monómero seleccionado del grupo que consiste en compuestos fenólicos.