

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 650 226**

51 Int. Cl.:

**B60C 1/00** (2006.01)  
**C08K 3/36** (2006.01)  
**C08K 5/20** (2006.01)  
**C08K 5/548** (2006.01)  
**C08L 89/00** (2006.01)  
**C08K 5/00** (2006.01)  
**C08K 5/05** (2006.01)  
**C08L 21/00** (2006.01)  
**C08K 5/101** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **01.12.2010 PCT/US2010/058520**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **09.06.2011 WO11068846**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **01.12.2010 E 10788194 (8)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **06.09.2017 EP 2507310**

54 Título: **Composiciones de caucho modificadas y métodos de preparación**

30 Prioridad:

**01.12.2009 US 265544 P**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**17.01.2018**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)**  
**10-1, Kyobashi 1-chome, Chuo-ku**  
**Tokyo 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**WANG, XIAORONG;**  
**FOLTZ, VICTOR, J. y**  
**KELLEY, EDWARD, D.**

74 Agente/Representante:

**ELZABURU, S.L.P**

ES 2 650 226 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 modificadas y métodos de preparación

### Antecedentes

#### 1. Campo

- 5 Una o más realizaciones de la invención se refiere a composiciones de caucho modificadas que comprenden un componente de elastómero y un modificador que consiste en un esteroide.

#### 2. Descripción de la técnica relacionada

Desde la aparición del caucho vulcanizado, la composición y fabricación de neumáticos ha sido objeto de muchos avances. Dado que los neumáticos están sometidos frecuentemente a duras condiciones de carretera que causan impactos repetitivos, localizados y de alta presión en un neumático, pueden producirse fracturas por fatiga que den lugar a la formación y crecimiento de grietas en el neumático. Por ello, los avances en los neumáticos han incluido innovaciones como las de incluir materiales de refuerzo en los neumáticos, tales como negro de carbón, sílices, sílice/silanos, y/o fibras cortas. Se ha observado que la adición de sílice en los neumáticos desvía y suprime la prolongación del corte, mientras que los silanos se han empleado para unir la sílice a elastómeros no saturados. Las fibras que se han empleado como aditivos para neumáticos incluyen las fibras de nylon y aramida. No obstante, a pesar de estos avances en los aditivos para neumáticos, sigue existiendo un compromiso en la formulación de caucho entre una mejor tracción y una mejor resistencia al desgaste. Esto se debe a que, en general, un aumento en la tracción, que de forma típica se logra empleando un caucho más blando, se obtiene a expensas de la resistencia al desgaste, que generalmente mejora empleando un caucho más duro. Por tanto, podrían ser deseables aditivos mejorados que aborden ambas cuestiones.

### Sumario

Una realización de la invención hace referencia a un neumático que comprende una composición de caucho que contiene un componente de elastómero y un modificador que consiste en un esteroide, donde el neumático comprende la composición de caucho en una cantidad de al menos 0,1 por ciento en peso con respecto al peso completo del neumático.

Otra realización de la invención hace referencia a un método para fabricar un neumático. El método de esta realización comprende: (a) preparar una composición de caucho que comprende un componente de elastómero y una que consiste en un esteroide, (b) introducir al menos una parte de la composición de caucho en un molde de neumático; y (c) someter la composición de caucho en el molde de neumático a las condiciones de curado para formar de este modo el neumático.

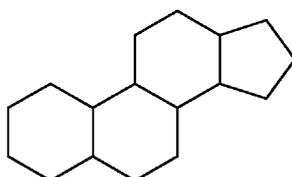
Otra realización adicional de la invención hace referencia a un método para fabricar una composición de caucho. El método de esta realización comprende: (a) someter a un componente de elastómero y a una carga de sílice a una etapa de mezclado inicial para formar de este modo una mezcla inicial; (b) combinar y mezclar un esteroide con la mezcla inicial después de la etapa de mezclado inicial para formar de este modo una mezcla intermedia; y (c) combinar y mezclar uno o más aditivos de curado con la mezcla intermedia, para formar de este modo la composición de caucho.

### Descripción detallada

Según una o más realizaciones de la invención, se proporciona una composición de caucho que comprende un componente de elastómero y un modificador que consiste en un esteroide. Dichas composiciones de caucho pueden prepararse empleado un proceso de mezclado multietapa, y pueden emplearse en diversos artículos de fabricación, tal como en un neumático.

Puede emplearse cualquier esteroide conocido o por descubrir en lo sucesivo. Por ejemplo, puede emplearse cualquier esteroide que tenga un núcleo de esterano sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, como se muestra en la fórmula (I) que sigue:

45 Fórmula (I):

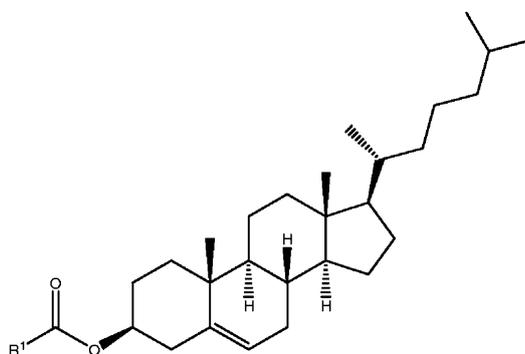


Dichos esteroides pueden ser uno o más seleccionados del grupo que consiste en colestanos (p. ej., colesterol), colanos (p. ej., ácido cólico y colatos), pregnanos (p. ej., progesterona), androstanos (p. ej., testosterona), estranos (p. ej., estradiol), derivados de los mismos, y mezclas de dos o más de los mismos.

5 En una o más realizaciones, el esteroide puede seleccionarse a partir del grupo que consiste en colestanos, colestenos, derivados de los mismos, o mezclas de dos o más de los mismos. En tales realizaciones, el esteroide puede comprender el colesterol (también conocido como, 3 $\beta$ -hidroxi-5-colesteno o (3S,8S,9S,10R,13R,14S,17R)-10,13-dimetil-17-[(2R)-6-metilheptan-2-il]-2,3,4,7,8,9,11,12,14,15,16,17-dodecahidro-1H-ciclopenta[a]fenantren-3-ol), un derivado del colesterol, o mezclas de dos o más de los mismos. Ejemplos de derivados del colesterol adecuados para usar en diversas realizaciones incluyen, aunque no de forma limitativa, derivados éster de colesterol, derivados halogenados, y mezclas de dos o más de los mismos. En una o más realizaciones, el esteroide empleado como modificador en la preparación de la composición de caucho comprende colesterol.

Los derivados éster de colesterol adecuados para usar como modificador en la preparación de la composición de caucho en varias realizaciones pueden tener la siguiente fórmula:

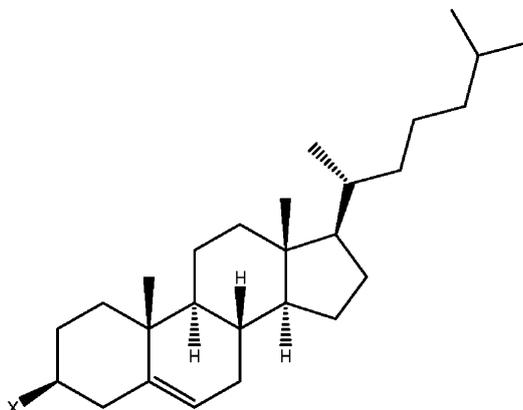
Fórmula (II):



15 donde R<sup>1</sup> puede ser H, un átomo halógeno, o cualquier grupo alquilo, arilo o aralquilo lineal, ramificado, o cíclico, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado, que tenga un número de carbonos de 1 a 30, y puede incluir heteroátomos. Como se utiliza en la presente descripción, el término “alquilo” denotará un grupo monovalente formado mediante la eliminación de un átomo de hidrógeno procedente de un hidrocarburo, y puede incluir heteroátomos. Como se utiliza en la presente descripción, el término “arilo” denotará un grupo derivado de un areno mediante la eliminación de un átomo de hidrocarburo procedente de un átomo de carbono del anillo, y puede incluir heteroátomos. Como se utiliza en la presente descripción, el término “aralquilo” denotará un radical monovalente derivado de un radical alquilo mediante la sustitución de uno o más átomos de hidrógeno mediante grupos de arilo. En una o más realizaciones, R<sup>1</sup> puede ser un grupo alquilo o arilo C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>. De forma adicional, R<sup>1</sup> puede ser un grupo alquilo insaturado, no sustituido, de cadena lineal C<sub>1</sub> a C<sub>30</sub>. En otras realizaciones adicionales, R<sup>1</sup> puede ser un grupo alquilo o arilo lineal, ramificado, o cíclico, sustituido o no sustituido, saturado o insaturado C<sub>1</sub> a C<sub>12</sub> o C<sub>1</sub> a C<sub>5</sub>. Ejemplos específicos de dichos ésteres de colesterol incluyen, aunque no de forma limitativa, formiato de colesterilo, acetato de colesterilo, propionato de colesterilo, butirato de colesterilo, araquidonato de colesterilo, behenato de colesterilo, benzoato de colesterilo, caprilato de colesterilo, dodecanoato de colesterilo, elaidato de colesterilo, erucato de colesterilo, heptanoato de colesterilo, hexanoato de colesterilo, laurato de colesterilo, linoleato de colesterilo, linoleaidato de colesterilo, n-decanoato de colesterilo, n-valerato de colesterilo, nervonato de colesterilo, oleato de colesterilo, palmitato de colesterilo, palmitelaidato de colesterilo, pelargonato de colesterilo, fenilacetato de colesterilo, estearato de colesterilo, y cloroformiato de colesterilo. En una o más realizaciones, el modificador empleado en preparar la composición de caucho puede comprender un derivado éster de colesterol seleccionado del grupo que consiste en acetato de colesterilo, cloroformiato de colesterilo, caprilato de colesterilo, y mezclas de los mismos.

Los derivados halogenados de colesterol adecuados para usar como modificador en la preparación de la composición de caucho en varias realizaciones pueden tener la siguiente fórmula:

Fórmula (III):



donde X es un átomo halógeno. Ejemplos específicos de derivados halogenados de colesterol incluyen, aunque no de forma limitativa, bromuro de colesterilo, cloruro de colesterilo, y yoduro de colesterilo.

- 5 Cuando se emplea un esteroide para la modificación de la composición de caucho, el esteroide puede estar presente en cualquier concentración deseada. En una o más realizaciones, el esteroide puede estar presente en una cantidad de al menos 5, al menos 10, al menos 20, al menos 30, al menos 40, al menos 50, al menos 60, al menos 70, al menos 80, al menos 90, o al menos 100 por ciento en peso con respecto al peso del componente de elastómero anteriormente mencionado de la composición de caucho. En otras realizaciones, el esteroide puede estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 200, en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 180, en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 160, en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 140, en el intervalo de aproximadamente 40 a aproximadamente 120, en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 100, o en el intervalo de 60 a 80 por ciento en peso con respecto al peso del componente de elastómero de la composición de caucho.
- 10
- 15 Como se describe con mayor detalle más adelante, la composición de caucho puede contener diversos componentes de elastómero junto con uno o más modificadores y aditivos opcionales adicionales. El grado de interacción o reacción entre los distintos ingredientes o componentes de la composición de caucho no se conoce con gran certeza. Por tanto, las composiciones de caucho descritas en la presente descripción pretenden abarcar una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes que es causado por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de los ingredientes, o cualquier combinación de los mismos. Por tanto, en una o más realizaciones, la adición de un esteroide puede dar lugar a una composición de caucho que sea una mezcla pura del esteroide, al componente de elastómero, y a otros componentes opcionales. En otras realizaciones, la adición de un esteroide puede dar lugar a una composición de caucho que comprende algunos, pero no necesariamente todos, productos de reacción entre el esteroide, los componentes de elastómero, y/o uno o más componentes opcionales adicionales. En otras realizaciones adicionales, al menos una parte del esteroide puede realmente llegar a formar parte de las cadenas de polímero de elastómero, tales como, por ejemplo, mediante una reacción de injerto.
- 20
- 25

Como se ha señalado anteriormente, el grado de interacción o reacción entre los distintos ingredientes o componentes de la composición de caucho no se conoce con gran certeza. Por tanto, las composiciones de caucho descritas en la presente descripción pretenden abarcar una mezcla simple de los ingredientes, un complejo de los diversos ingredientes que es causado por fuerzas de atracción físicas o químicas, un producto de reacción química de los ingredientes, o cualquier combinación de los mismos.

30

Como se ha mencionado anteriormente, en varias realizaciones la composición de caucho puede comprender un componente de elastómero. Cualquier elastómero conocido o por descubrir en lo sucesivo puede emplearse en una o más realizaciones descritas en la presente descripción. Ejemplos de elastómeros adecuados para usar en diversas realizaciones incluyen, aunque no de forma limitativa, caucho natural (es decir, poliisopreno natural), poliisopreno sintético, caucho de estireno-butadieno, caucho de estireno-isopreno, caucho de estireno-isopreno-butadieno, caucho de butadieno-isopreno, caucho de butilo, caucho de butilo halogenado, polibutadieno, caucho de nitrilo, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de cloropreno, poliuretano, caucho de acrilonitrilo-butadieno, caucho de silicona, fluoroelastómeros, caucho etileno-acrílico, caucho de etileno-propileno, terpolímero de etileno-propileno, copolímero de etileno vinil acetato, caucho de epiclohidrina, cauchos clorados de polietileno-propileno, caucho clorosulfonado de polietileno, caucho de tetrafluoroetileno-propileno, y caucho de etileno propileno dieno. De forma adicional, el elastómero puede ser un elastómero termoplástico, tales como copolímeros de bloque estirénicos, mezclas de poliolefinas, aleaciones elastoméricas, poliuretanos termoplásticos, copoliéster termoplástico, y poliamidas termoplásticas. Ejemplos específicos de dichos elastómeros termoplásticos incluyen, aunque no de forma limitativa, poli(estireno-etileno-propileno-estireno) ("SEPS"), polier(estireno-etileno-butileno-estireno) ("SEBS"),

35

40

45

EEBS, EEPE, polipropileno, polietileno, y poliestireno. En una o más realizaciones, el componente de elastómero puede comprender caucho de estireno-butadieno.

5 El componente de elastómero puede estar presente en la composición de caucho en cualquier concentración deseada. En una o más realizaciones, el elastómero puede estar presente en una cantidad de al menos 10, al menos 20, al menos 30, o al menos 40 por ciento en peso con respecto al peso de toda la composición de caucho. En otras realizaciones, el elastómero puede estar presente en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 10 a aproximadamente 80, en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 70, en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 60, o en el intervalo de 40 a 50 por ciento en peso, con respecto al peso de toda la composición de caucho.

10 Como se ha señalado anteriormente, las composiciones de caucho descritas en las diversas realizaciones de la presente descripción pueden comprender uno o más componentes opcionales. Dichos componentes incluyen, aunque no de forma limitativa, cargas de sílice, negros de carbón, agentes extendedores, ácido esteárico, óxidos de zinc, antioxidantes, agentes de acoplamiento de silano, azufre, agentes retardantes, y/o agentes acelerantes.

15 Cuando se emplea un componente de negro de carbón en las composiciones de caucho descritas en la presente descripción, pueden estar presentes en cantidades que van de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 partes por cien del componente de elastómero ("ppce"). El negro de carbón puede incluir cualquiera de los negros de carbón comercialmente producidos habituales. En una o más realizaciones, pueden utilizarse negros de carbón con un área superficial de al menos 20 m<sup>2</sup>/g o en el intervalo de 35 m<sup>2</sup>/g a 200 m<sup>2</sup>/g en diversas realizaciones de la presente invención. Entre los negros de carbón útiles se encuentran los negros de horno, negros de canal y negros de lámpara. Puede utilizarse una mezcla de dos o más de los negros anteriores para preparar los productos de negro de carbón empleados en diversas realizaciones de la presente invención. Ejemplos de negros de carbón adecuados útiles en diversas realizaciones de la presente invención incluyen, aunque no de forma limitativa, N-110, N-220, N-339, N-330, N-352, N-550, y N-660, según se designan en ASTM D1765-82a.

25 Como se ha mencionado anteriormente, en las composiciones de caucho descritas en la presente descripción, puede emplearse una carga de sílice. Ejemplos de cargas de sílice que pueden utilizarse en diversas realizaciones de la presente invención incluyen sílice húmeda (ácido silícico hidratado), sílice seca (ácido silícico anhidro), silicato de calcio, y similares. Dichas cargas de sílice están disponibles comercialmente. Otras cargas adecuadas incluyen silicato de aluminio, silicato de magnesio, y similares. En una realización, pueden emplearse sílices hidratadas amorfas precipitadas en proceso húmedo. La sílice puede emplearse en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 100 ppce, en el intervalo de aproximadamente 5 a aproximadamente 90 ppce, o en el intervalo de 30 a 80 ppce. Ejemplos de cargas de sílice comercialmente disponibles que pueden utilizarse en diversas realizaciones de la presente invención incluyen, aunque no de forma limitativa, HI-SIL 190, HI-SIL 210, HI-SIL 215, HI-SIL 233, y HI-SIL 243 producidos por PPG Industries de Pittsburgh, PA, EE.UU. También están disponibles una serie de grados comerciales útiles de distintas sílices de DeGussa Corporation (p. ej., VN2, VN3), Rhone Poulenc (p. ej., ZEOSIL 1165 MP0), y J. M. Huber Corporation.

35 Como se ha mencionado anteriormente, en las composiciones de caucho descritas en la presente descripción, puede emplearse uno o más agentes extendedores. Agentes extendedores adecuados incluyen, aunque no de forma limitativa, aceites extendedores y compuestos o componentes de bajo peso molecular. Dichos aceites extendedores incluyen aquellos bien conocidos en la técnica tales como, por ejemplo, aceites nafténicos, aromáticos, y aceites de petróleo parafínicos y aceites de silicona.

45 Ejemplos de compuestos o componentes orgánicos de bajo peso molecular como extendedores en diversas realizaciones de la presente invención son materiales orgánicos de bajo peso molecular que tengan un peso molecular medio de menos de 20.000, menos de 10.000, o menos de 5.000. Dichos compuestos o componentes están comercialmente disponibles. Aunque no hay limitación en el material que puede emplearse, lo que sigue es una lista no exhaustiva de ejemplos de materiales adecuados que pueden utilizarse como agentes extendedores en la presente invención:

(1) Agentes de reblandecimiento, tales como agentes de reblandecimiento aromáticos nafténicos y parafínicos para cauchos o resinas;

50 (2) Plastificantes, tales como plastificantes compuestos de ésteres que incluyen ésteres ftálicos, ftálicos mixtos, de ácido dibásico alifático, de glicol, de ácido graso, fosfóricos y esteáricos, plastificantes epoxi, otros plastificantes para plásticos, y ftalato, adipato, sebacato, fosfato, poliéter y plastificantes de poliéster para NBR;

(3) Agentes de pegajosidad, tales como las resinas de cumarona, resinas de cumarona-indeno, resinas fenólicas de terpeno, hidrocarburos de petróleo y los derivados de colofonia;

55 (4) Oligómeros, tales como el éter de corona, oligómeros que contienen flúor, polibutenos, resinas de xileno, caucho clorado, cera de polietileno, resinas de petróleo, caucho de éster de colofonia, diacrilato de polialquilenglicol, caucho líquido (polibutadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de butadieno-acrionitrilo, policloropreno, etc.), oligómeros de silicona, y poli- $\alpha$ -olefinas;

(5) Lubricantes, tales como lubricantes hidrocarbonados (p. ej., parafina y cera), lubricantes de ácido graso (p. ej., ácido graso superior e hidroxi-ácido graso), lubricantes de amida de ácido graso (p.ej., amida de ácido graso y amida de alquilen-bis(ácido graso), lubricantes de éster (p. ej., éster de ácido graso-alcohol inferior, éster de ácido graso-alcohol polihídrico y éster de ácido graso-poliglicol), lubricantes alcohólicos (p. ej., alcohol graso, alcohol polihídrico, poliglicol y poliglicerol), jabones metálicos, y lubricantes mixtos; y,

(6) hidrocarburos de petróleo, tales como resinas sintéticas de terpenos, resinas de hidrocarburos aromáticos, resinas de hidrocarburos alifáticos, resinas de petróleo alifáticas o alicíclicas, polímeros de hidrocarburos insaturados, y resinas de hidrocarburos hidrogenados.

Otros materiales orgánicos adecuados de bajo peso molecular adecuados para usar como extendedor incluyen diversos látex, emulsiones, cristales líquidos, composiciones bituminosas, y fosfagenos. Además, en diversas realizaciones de la presente invención pueden utilizarse en una combinación como agentes extendedores, dos o más de los materiales anteriormente descritos.

Cuando se emplea un agente extendedor en las composiciones anteriormente descritas, el agente extendedor puede estar presente en una cantidad de al menos 0,5 ppce, en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 80, en el intervalo de aproximadamente 3 a aproximadamente 50, o en el intervalo de 5 a 30 ppce.

Como se ha mencionado anteriormente, el ácido esteárico puede emplearse opcionalmente como componente en la composición de caucho en diversas realizaciones de la presente invención. En una o más realizaciones, el ácido esteárico puede estar presente en la composición de caucho en una cantidad de al menos 0,1, al menos 0,5, o al menos 1 ppce. En otras realizaciones, el ácido esteárico puede estar presente en la composición de caucho en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4, o en el intervalo de 1 a 3 ppce.

Como se ha mencionado anteriormente, el óxido de zinc puede emplearse opcionalmente como componente en la composición de caucho en diversas realizaciones de la presente invención. En una o más realizaciones, el óxido de zinc puede estar presente en la composición de caucho en una cantidad de al menos 0,1, al menos 0,5, o al menos 1 ppce. En otras realizaciones, el ácido esteárico puede estar presente en la composición de caucho en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 6, en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 5, o en el intervalo de 1 a 4 ppce.

Como se ha mencionado anteriormente, pueden emplearse opcionalmente uno o más antioxidantes como componente en la composición de caucho en diversas realizaciones de la presente invención. Los antioxidantes adecuados pueden incluir antioxidantes disponibles comercialmente, tales como, por ejemplo, Santoflex 13. En una o más realizaciones, puede haber presentes antioxidantes en la composición de caucho en una cantidad acumulativa de al menos 0,01, al menos 0,05, o al menos 0,1 ppce. En otras realizaciones, puede haber antioxidantes presentes en la composición de caucho en una cantidad acumulativa en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 4, en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 3, o en el intervalo de 0,1 a 2 ppce.

Como se ha mencionado anteriormente, pueden emplearse opcionalmente uno o más agentes de acoplamiento como componente en la composición de caucho en diversas realizaciones de la presente invención. En una o más realizaciones pueden emplearse un agente de acoplamiento de silano. Ejemplos de dichos agentes de acoplamiento incluyen, aunque no de forma limitativa, bis-(3-trietoxisililpropilo) tetrasulfuro ("Si69"), bis-(3-trietoxisililpropil) disulfuro ("Si75"), y alquil alcoxisilanos, tales como el octiltrietoxisilano, y el hexiltrimetoxisilano. En una o más realizaciones, puede haber presentes agentes de acoplamiento en la composición de caucho en una cantidad acumulativa de al menos 1, al menos 2, o al menos 4 ppce. En otras realizaciones, puede haber presentes agentes de acoplamiento en la composición de caucho en una cantidad acumulativa en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 20, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 16, o en el intervalo de 4 a 12 ppce.

Como se ha mencionado anteriormente, el azufre puede emplearse opcionalmente como componente en la composición de caucho en diversas realizaciones de la presente invención. En una o más realizaciones, el azufre puede estar presente en la composición de caucho en una cantidad de al menos 0,1, al menos 0,5, o al menos 1 ppce. En otras realizaciones, el azufre puede estar presente en la composición de caucho en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,1 a aproximadamente 5, en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 4, o en el intervalo de 1 a 3 ppce.

Como se ha mencionado anteriormente, pueden emplearse opcionalmente uno o más agentes retardantes como componente en la composición de caucho en diversas realizaciones de la presente invención. Un ejemplo de tal agente retardante incluye, aunque no de forma limitativa, la N-(ciclohexiltio) ftalimida. En una o más realizaciones, los agentes retardantes pueden estar presentes en la composición de caucho en una cantidad acumulativa de al menos 0,01, al menos 0,05, o al menos 0,1 ppce. En otras realizaciones, puede haber agentes retardantes presentes en la composición de caucho en una cantidad acumulativa en el intervalo de aproximadamente 0,01 a

aproximadamente 2, en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 1, o en el intervalo de 0,1 a 0,5 ppce.

Como se ha mencionado anteriormente, pueden emplearse opcionalmente uno o más agentes acelerantes como componente en la composición de caucho en diversas realizaciones de la presente invención. Ejemplos de dichos agentes acelerantes incluyen, aunque no de forma limitativa, ciclohexil-benzotiazol sulfenamida y difenilguanidina. En una o más realizaciones, puede haber presentes agentes acelerantes en la composición de caucho en una cantidad acumulativa de al menos 0,1, al menos 0,5, o al menos 1 ppce. En otras realizaciones, puede haber agentes acelerantes presentes en la composición de caucho en una cantidad acumulativa en el intervalo de aproximadamente 0,01 a aproximadamente 5, en el intervalo de aproximadamente 0,05 a aproximadamente 4, o en el intervalo de 1 a 3 ppce.

También pueden utilizarse ciertas cargas adicionales en las composiciones de caucho en varias realizaciones de la presente invención, incluidas cargas minerales, tales como arcilla, talco, hidrato de aluminio, hidróxido de aluminio, y mica. Las cargas adicionales anteriores son opcionales y pueden utilizarse en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 0,5 a aproximadamente 40 ppce.

Otros aditivos opcionales adicionales que pueden emplearse en las composiciones de caucho descritas en la presente memoria incluyen los conocidos en la técnica de compuestos de caucho, tales como activadores, aditivos de proceso adicionales, pigmentos, cargas adicionales, ácidos grasos, antiozonantes, y peptizantes. Como es conocido por los expertos en la técnica, dependiendo del uso previsto de las composiciones de caucho, los aditivos mencionados anteriormente pueden seleccionarse y utilizarse en cantidades convencionales.

Las composiciones de caucho anteriormente descritas pueden tener diversas propiedades mejoradas. En una o más realizaciones, las composiciones de caucho pueden tener una resistencia a la tracción de anillo a 23°C (M50) de al menos 1,3, al menos 1,4, o al menos 1,5 en las condiciones establecidas en la ASTM D412 utilizando una muestra en forma de anillo con una anchura de 1,27 mm (0,05 pulgadas) y un grosor de 1,91 mm (0,075 pulgadas). De forma adicional, en varias realizaciones, la composición de caucho puede mostrar un índice de Lambourn (es decir, resistencia a la abrasión) de al menos 105, al menos 110, al menos 115, al menos 120, al menos 125, al menos 130, al menos 135, al menos 140, al menos 145, o al menos 150 a una razón de deslizamiento del 65%. El índice de Lambourn de las composiciones de caucho de la presente invención se determina comparándolo con una muestra de caucho que tiene una composición idéntica excepto en que no está modificada por un esteroide o un péptido, y que contiene una cantidad equivalente en peso de un aceite aromático en lugar del modificador ausente, en donde la composición no modificada tiene un índice comparativo de Lambourn de 100. De forma adicional, el índice de Lambourn se determina según la ASTM D2228. Además, en varias realizaciones, la composición de caucho puede tener una tracción en húmedo de al menos 62, al menos 63, al menos 64, o al menos 65 medida conforme al método del péndulo según el Probador de Deslizamiento Portátil Británico con un tamaño de muestra de 2,54x7,62x0,64 cm.

Las composiciones de caucho descritas anteriormente pueden prepararse mediante cualquiera de los métodos conocidos o descubiertos en lo sucesivo en la técnica. En una o más realizaciones, las composiciones de caucho pueden componerse mediante métodos convencionales conocidos. Sin embargo, sin desear quedar ligado a por la teoría, parece que los inventores han descubierto un método de preparación de composiciones que proporciona resultados inesperadamente mejorados. Por tanto, en una o más realizaciones, las composiciones de caucho descritas anteriormente pueden prepararse mediante el siguiente método.

Inicialmente, el componente de elastómero puede componerse con la carga de sílice anteriormente descrita en una etapa inicial de mezclado para formar de este modo una mezcla inicial. Además, la mezcla inicial puede incluir de forma opcional los extendedores anteriormente descritos (p. ej., aceites aromáticos y ceras), ácido esteárico, antioxidantes, y/o agentes de acoplamiento. Estos componentes pueden combinarse en sus cantidades respectivas anteriormente descritas. En una o más realizaciones, esta mezcla inicial puede mezclarse durante un periodo de tiempo de al menos 1, al menos 2, o al menos 3 minutos. De forma adicional, esta mezcla inicial puede mezclarse durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 minutos, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 minutos, o en el intervalo de 3 a 10 minutos. La etapa de mezclado inicial puede realizarse de forma adicional a una temperatura inicial de al menos 50, al menos 75, o al menos 100°C. Además, la etapa de mezclado inicial puede realizarse a una temperatura inicial en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 300°C, en el intervalo de aproximadamente 75 a aproximadamente 200°C, o en el intervalo de 100 a 120°C. Además, la etapa de mezclado inicial puede realizarse en un mezclador comercial, tal como, por ejemplo, un mezclador Brabender. La velocidad de mezclado empleada para la etapa de mezclado inicial puede ser al menos 20 rpm, al menos 35 rpm, o al menos 50 rpm. De forma adicional, la velocidad de mezclado empleada para la etapa de mezclado inicial puede estar en un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 rpm, en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 85 rpm, o en el intervalo de 50 a 70 rpm.

Tras el periodo de mezclado deseado, la etapa de mezclado inicial puede finalizarse opcionalmente durante un periodo de terminación de al menos 5, al menos 10, o al menos 20 segundos. En otras realizaciones, el periodo de terminación pueda estar en el intervalo de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente una hora, en el intervalo de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 30 minutos, o en el intervalo de 20 segundos a 10 minutos.

Tras la etapa de mezclado inicial y del periodo de terminación opcional, la mezcla inicial resultante puede combinarse con un esteroide y/o con un péptido como se describe en la presente memoria. La composición intermedia resultante puede experimentar una segunda etapa de mezclado (también conocida como etapa de “retrituración”). En una o más realizaciones, esta mezcla intermedia puede mezclarse durante un periodo de tiempo de al menos 1, al menos 2, o al menos 3 minutos. De forma adicional, esta mezcla intermedia puede mezclarse durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 60 minutos, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 30 minutos, o en el intervalo de 3 a 10 minutos. La etapa de retrituración puede realizarse de forma adicional a una temperatura inicial de al menos 50, al menos 75, o al menos 100°C. Además, la etapa de retrituración puede realizarse a una temperatura inicial en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 300°C, en el intervalo de aproximadamente 75 a aproximadamente 200°C, o en el intervalo de 100 a 120°C. Además, la etapa de retrituración puede realizarse en un mezclador comercial, tal como, por ejemplo, un mezclador Brabender. El mezclador empleado para la etapa de retrituración puede ser el mismo o uno distinto del empleado durante la etapa de mezclado inicial descrita anteriormente. En una o más realizaciones, el mezclador empleado para la etapa de retrituración es el mismo que el empleado para la etapa de mezclado inicial. La velocidad de mezclado empleada durante la etapa de retrituración puede ser al menos 20 rpm, al menos 35 rpm, o al menos 50 rpm. De forma adicional, la velocidad de mezclado empleada durante la etapa de retrituración puede estar en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 rpm, en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 85 rpm, o en el intervalo de 50 a 70 rpm.

Tras el periodo de mezclado deseado, esta etapa de retrituración puede terminarse opcionalmente durante un segundo periodo de al menos 5, al menos 10, o al menos 20 segundos. En otras realizaciones, el segundo periodo de terminación pueda estar en el intervalo de aproximadamente 5 segundos a aproximadamente una hora, en el intervalo de aproximadamente 10 segundos a aproximadamente 30 minutos, o en el intervalo de 20 segundos a 10 minutos.

Tras la etapa de retrituración y el segundo periodo de terminación opcional, pueden añadirse a la mezcla intermedia resultante cualquiera de uno o más de los componentes opcionales restantes anteriormente descritos. Por ejemplo, uno o más de los componentes de azufre, agentes retardantes, óxido de zinc, o agentes acelerantes pueden combinarse con la mezcla intermedia en cualquiera de las cantidades respectivas anteriormente descritas. En una o más realizaciones, esta mezcla final puede mezclarse durante un periodo de tiempo de al menos 20, al menos 30, o al menos 40 segundos. De forma adicional, esta mezcla final puede mezclarse durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 70 segundos, en el intervalo de aproximadamente 30 a aproximadamente 60 segundos, o en el intervalo de 40 a 50 segundos. La etapa de mezclado final puede realizarse de forma adicional a una temperatura inicial de al menos 35, al menos 50, o al menos 65°C. Además, la etapa de mezclado final puede realizarse a una temperatura inicial en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 115°C, en el intervalo de aproximadamente 50 a aproximadamente 100°C, o en el intervalo de 65 a 85°C. Además, la etapa de mezclado final puede realizarse en un mezclador comercial, tal como, por ejemplo, un mezclador Brabender. El mezclador empleado para la etapa de mezclado final puede ser el mismo o uno distinto del empleado durante la etapa de mezclado inicial y/o la etapa de retrituración, descrita anteriormente. En una o más realizaciones, el mezclador empleado para la etapa de mezclado final es el mismo que el empleado para la etapa de mezclado inicial y la etapa de retrituración. La velocidad de mezclado empleada durante la etapa de mezclado final puede ser al menos 20 rpm, al menos 35 rpm, o al menos 50 rpm. De forma adicional, la velocidad de mezclado empleada durante la etapa de mezclado final puede estar en un intervalo de aproximadamente 20 a aproximadamente 100 rpm, en el intervalo de aproximadamente 35 a aproximadamente 85 rpm, o en el intervalo de 50 a 70 rpm.

Tras la preparación, las composiciones de caucho anteriormente descritas pueden emplearse en la fabricación de diversos artículos de fabricación. Un ejemplo de un artículo de fabricación adecuado para las composiciones de caucho a se emplear incluye, aunque no de forma limitativa, la fabricación de neumáticos. En una o más realizaciones, las composiciones de caucho descritas en la presente memoria pueden constituir al menos una parte de un neumático, tal como un neumático empleado para diversos usos (p. ej., un neumático de automóvil). En varias realizaciones, un neumático puede comprender la composición de caucho en una cantidad de al menos 0,1 por ciento en peso, al menos 1 por ciento en peso, al menos 10 por ciento en peso, al menos 20 por ciento en peso, o al menos 40 por ciento en peso con respecto al peso completo del neumático. De forma adicional, el neumático puede comprender la composición de caucho en una cantidad en el intervalo de aproximadamente 1 a aproximadamente 80 por ciento en peso, en el intervalo de aproximadamente 2 a aproximadamente 60 por ciento en peso, o en el intervalo de 5 a aproximadamente 40 por ciento en peso, con respecto al peso total del neumático. En una o más realizaciones, según diversas realizaciones de la presente invención, los neumáticos pueden comprender una banda de rodadura. En dichas realizaciones, la banda de rodadura de un neumático puede comprender las composiciones de caucho descritas en la presente memoria en una cantidad de al menos 50, al menos 60, al menos 70, al menos 80, al menos 90, al menos 95, o al menos 99 por ciento en peso con respecto al peso completo de la banda de rodadura. El término “banda de rodadura” es un término bien conocido en la técnica y se utiliza en la presente memoria según su significado usual y habitual.

Los neumáticos que emplean las composiciones de caucho descritas en la presente memoria pueden prepararse mediante cualquiera de los métodos conocidos o descubiertos en lo sucesivo en la técnica. En una o más realizaciones, el neumático puede prepararse siguiendo las etapas generales de (a) preparar una composición de

- caucho, tal como una composición de caucho según lo descrito anteriormente; (b) introducir al menos una parte de la composición de caucho en un molde de neumático; y (c) someter la composición de caucho en el molde de neumático a las condiciones de curado para formar de este modo el neumático. La etapa (a) de este procedimiento puede llevarse a cabo utilizando uno o todos los métodos y/o componentes descritos anteriormente. En la etapa (b) de este procedimiento, la composición de caucho puede constituir una parte de un neumático verde que pueda comprender de forma adicional otros componentes. El término “neumático verde” es un término conocido en la técnica que significa un neumático no curado y se utiliza en la presente memoria según su significado usual y habitual. Por ejemplo, la composición de caucho puede constituir una parte o el todo de cualquiera de uno o más de los componentes de un neumático verde, tal como, por ejemplo, el revestimiento interior, las paredes laterales, las capas del cuerpo, el conjunto de cinturón, y/o la banda de rodadura. Después de la formación del neumático verde, la composición de caucho puede situarse (como parte del neumático verde) en un molde de neumático para el curado. Las condiciones de curado para curar un neumático son conocidas por los expertos en la técnica. Durante la etapa (c) anterior puede emplearse cualquier condición de curado adecuada en la fabricación de neumáticos. Por ejemplo, las condiciones de curado pueden incluir un tratamiento mediante una temperatura y/o presión aumentadas. En una o más realizaciones, las condiciones de curado pueden incluir elevar la temperatura del neumático verde a una temperatura en el intervalo de 93 a 260°C (aproximadamente 200 a 500 °F) o en el intervalo de 149 a 204°C (300 a 400 °F). Además, las condiciones de curado pueden incluir someter el neumático verde a presiones en el intervalo de 1,4 a 3,4 MPa (de aproximadamente 200 a aproximadamente 500 libras por pulgada cuadrada (“psi”), o en el intervalo de 2,1 a 2,8 MPa (300 a 400 psi). Además, el neumático verde puede someterse a condiciones de curado durante cualquier cantidad adecuada de tiempo. En una o más realizaciones, el neumático verde puede someterse a condiciones de curado durante un periodo de tiempo en el intervalo de aproximadamente 1 minuto a aproximadamente 5 horas, en el intervalo de aproximadamente 5 minutos a aproximadamente 1 hora, o en el intervalo de 10 a 20 minutos. Después de la formación, el neumático curado puede retirarse del molde y someterse a diversos procesos de acabado conocidos en la técnica.
- Esta invención puede ilustrarse de forma adicional mediante los siguientes ejemplos de realizaciones de la misma, si bien se entenderá que estos ejemplos se incluyen meramente para fines ilustrativos y no pretenden limitar el alcance de la invención, a menos que específicamente se indique otra cosa.

### Ejemplos

Reactivos:

- En los ejemplos que siguen, se empleó colesterol y derivados de colesterol en la formulación de diversas composiciones de caucho. El colesterol empleado fue un 3 $\beta$ -hidroxi-5-colesteno con un 95% de pureza obtenido de Sigma-Adrich Corp., St. Louis, MO, EE.UU. (producto n.º C75209). El acetato de colesterilo empleado en los siguientes ejemplos fue un 3 $\beta$ -acetoxi-5-colesteno con un 95% de pureza obtenido de Sigma-Adrich Corp., St. Louis, MO, EE.UU. (producto n.º 151114). El cloroformiato de colesterilo utilizado tenía un 97% de pureza y se obtuvo de Sigma-Adrich Corp., St. Louis, MO, EE.UU. (producto n.º C77007). De forma adicional, el caprilato de colesterilo empleado en los siguientes ejemplos tenía un 90% de pureza y se obtuvo de Sigma-Adrich Corp., St. Louis, MO, EE.UU. (producto n.º 125253).

Ejemplo 1 - Preparación de la muestra de caucho de control

- Se preparó una muestra de control de composición de caucho (muestra ID 1) con la siguiente composición, mostrada en la Tabla 1:

Tabla 1: Composición de la muestra de caucho de control

Componente	Partes en peso
Caucho de estireno-butadieno <sup>A</sup>	100,00
Carga de sílice precipitada <sup>B</sup>	70,00
Aceite aromático <sup>C</sup>	30,00
Cera <sup>D</sup>	1,50
Ácido esteárico <sup>E</sup>	2,00
Santoflex 13 <sup>F</sup> (antioxidante)	0,95
Si69 <sup>G</sup> (agente de acoplamiento de silano)	8,00
Azufre <sup>H</sup>	1,70
N-(ciclohexiltio)ftalimida <sup>I</sup> (retardante)	0,25
Óxido de zinc <sup>J</sup>	2,50

Ciclohexil-benzotiazol sulfenamida <sup>K</sup> (acelerante)	1,50
Difenilguanidina <sup>L</sup> (acelerador)	0,50
<p>A - 23,5% estireno, solución polimerizada, viscosidad de Mooney a 100°C = 55, 11% contenido de vinilo; comercializado por Firestone Synthetic (Akron, OH, EE.UU.).</p> <p>B - Adquirido de PPG (Pittsburgh, PA, EE.UU.) como sílice amorfa hidratada.</p> <p>C - Adquirido de Mobil (Fairfax, VA, EE.UU.) con el nombre comercial Mobilsol 90.</p> <p>D - Adquirido de Aston Wax Corp. (Tilusville, PA, EE.UU.).</p> <p>E - Adquirido de Sherex Chemical (Dublin, OH, EE.UU.).</p> <p>F - Nombre químico: N-(1,3-dimetilbutil-N'-fenil-P-fenilén-diamina; adquirido de Monsanto (St. Louis, MO, EE.UU.) con el nombre comercial 6PPD.</p> <p>G - Nombre químico: bis-(3-trietoxi-sililpropilo) tetrasulfuro; adquirido de Degussa (Parsippany, NJ, EE.UU.).</p> <p>H - Adquirido de International Sulphur (Mt. Pleasant, TX, EE.UU.).</p> <p>I - Adquirido de Monsanto (St. Louis, MO, EE.UU.) con el nombre comercial Santogard PVI.</p> <p>J - Adquirido de Zinc Corp. America (Monaca, PA, EE.UU.).</p> <p>K - Adquirido de Monsanto (St. Louis, MO, EE.UU.).</p> <p>L - Adquirido de Monsanto (St. Louis, MO, EE.UU.).</p>	

5 La muestra de caucho de control se preparó cargando inicialmente el caucho de estireno-butadieno en un mezclador Brabender de 300 g, ajustado a una velocidad de agitación de 60 rpm y una temperatura inicial de 110°C. A continuación se cargaron el aceite, la carga de sílice, el agente de acoplamiento de silano, Santoflex 13, ácido esteárico y cera en el mezclador durante un periodo de aproximadamente 0,5 minutos. La mezcla resultante se mezcló entonces en las condiciones anteriores durante un periodo de aproximadamente 4,5 minutos. Tras un periodo de caída, por el cual el mezclado se suspendió temporalmente, la mezcla se volvió a triturar a una temperatura de 110°C durante un periodo de aproximadamente 5,0 minutos a la misma velocidad y en el mismo mezclador que la fase de mezclado inicial. Seguidamente, a una temperatura de 75°C, se cargaron el azufre, N-(ciclohexiltio) ftalimida, ciclohexil-benzotiazol sulfenamida, óxido de zinc y difenilguanidina descritos en la Tabla 1 en el mezclador tras un periodo de aproximadamente 0,5 minutos, mezclándose seguidamente durante un periodo de aproximadamente 45 segundos. El material resultante se laminó y moldeó a 165°C durante 15 minutos.

#### Ejemplo 2 - Preparación de las muestras de caucho modificado 2-6

15 Se prepararon cuatro composiciones de caucho (ID de muestra 2-5) según la formulación mostrada en la Tabla 1 sustituyendo de forma selectiva una parte del aceite aromático en la formulación del compuesto por colesterol (ID 2), acetato de colesterilo (ID 3), cloroformiato de colesterilo (ID 4), y caprilato de colesterilo (ID 5). Se preparó una composición de caucho adicional (muestra ID 6) simplemente añadiendo colesterol además de la formulación del compuesto descrita anteriormente en la Tabla 1 (es decir, no sustituyendo una parte del aceite aromático). Cada muestra se preparó del mismo modo que se describió anteriormente en el Ejemplo 1, cargándose el colesterol o derivado de colesterol en el mezclador al comienzo de la etapa inicial de mezclado. Las muestras de caucho resultantes tuvieron las siguientes composiciones mostradas en la Tabla 2 que sigue. Los componentes enumerados en la Tabla 2 fueron los mismos que los descritos anteriormente con respecto a la Tabla 1 en el Ejemplo 1.

Tabla 2: Composición de las muestras de caucho 2-6

Componente*	ID 2	ID 3	ID 4	ID 5	ID 6
Caucho de estireno-butadieno	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Carga de sílice precipitada	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
Aceite aromático	15,00	15,00	15,00	15,00	30,00
Colesterol	15,00	-	-	-	15,00
Acetato de colesterilo	-	15,00	-	-	-
Cloroformiato de colesterilo	-	-	15,00	-	-
Caprilato de colesterilo	-	-	-	15,00	-
Cera	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Ácido esteárico	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Santoflex 13 (antioxidante)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95

## ES 2 650 226 T3

Si69G (agente de acoplamiento de silano)	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Azufre	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
N-(ciclohexiltio)ftalimida	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Óxido de cinc	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Ciclohexil-benzotiazol sulfonamida	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Difenilguanidina	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
* Concentraciones de componentes dadas en partes en peso					

### Ejemplo 3 - Análisis de las muestras de caucho 1-6

5 En cada una de las muestras de ID 1-6 se ensayaron las propiedades reológicas, la viscosidad de Mooney, propiedades dinámicas, resistencia a la tracción, dureza, tracción en húmedo, y resistencia a la abrasión. Se determinó la viscosidad de Mooney de cada muestra a 130°C. Se determinaron las propiedades reológicas de cada muestra a 165°C empleando un reómetro MDR2000 (Alpha Technologies, Akron, OH, EE.UU.). La dureza shore A de cada muestra se determinó a 23°C y 100°C

10 La resistencia a la tracción de las muestras se determinó según los procedimientos establecidos en la ASTM D412. La geometría de la muestra de ensayo utilizado para las determinaciones de resistencia a la tracción fue un anillo con una anchura de 1,27 mm (0,05 pulgadas) y un grosor de 1,91 mm (0,075 pulgadas). La muestra se sometió a ensayo con una longitud de calibración específica de 25,4 mm (1,0 pulgada).

15 Las propiedades dinámicas de cada una de las muestras se evaluaron utilizando un Analizador Dinámico de Cizalladura Oscilatoria (ARIS, fabricado por TA Instruments, New Castle, DE, EE.UU.). La geometría de la muestra de ensayo fue en forma de una tira de una longitud de 30 mm, una anchura de 15 mm y un grosor de 1,8 mm. Se emplearon las siguientes condiciones de ensayo: frecuencia de 5 Hz, 2% de deformación.

La medición de la tracción en húmedo (Stanley London) se llevó a cabo en el Probador de Deslizamiento Portátil Británico (véase *Road Research Laboratory Technical Paper No. 66*, por C.G. Giles, et al., London (1966)). La geometría de la muestra para el ensayo de tracción en húmedo fue una barra rectangular de 2,54x7,62x0,64 cm.

20 La medición de la resistencia a la abrasión se determinó según la ASTM D2228. Los valores de índice comunicados para las muestras 2-6 que siguen se determinaron sobre la base de que la resistencia al desgaste de la muestra de control 1 era 100.

Los resultados de las determinaciones anteriormente descritas se dan en la Tabla 3 que sigue:

*Tabla 3: Características y resultados de comportamiento de las muestras de caucho 1-6*

ID de muestra:		1	2	3	4	5	6
<b>MDR 2000 (165°C)</b>	ML (dNm):	2,62	1,90	2,75	3,19	2,81	1,29
	ML (dNm):	19,55	19,74	20,22	17,08	19,13	14,03
	t90 (min)	16,30	14,74	16,46	30,92	18,79	16,71
<b>Viscosidad de Mooney (130°C)</b>							
	ML <sub>1+4</sub> (MU):	51,5	42,3	51,4	61,8	53,7	30,0
<b>DYNASTAT (0°C)</b>							
	K' (Nm) (lb f/in.):	58,3 (515,9)	169,3 (1498,7)	58,2 (515,2)	51,8 (458,9)	135,5 (1199,5)	108,8 (963,3)
	K'' (Nm) (lb f/in.):	13,2 (116,4)	38,7 (342,2)	14,2 (125,6)	12,3 (109,3)	29,3 (259,1)	30,9 (273,3)
	tan δ:	0,226	0,284	0,244	0,238	0,216	0,284
<b>DYNASTAT (23°C)</b>							
	K' (Nm) (lb f/in.):	38,6 (341,9)	77,2 (683,0)	41,0 (363,3)	34,7 (307,0)	73,4 (649,3)	44,2 (391,1)

ES 2 650 226 T3

ID de muestra:		1	2	3	4	5	6
	K" (Nm) (lb f/in.):	7,7 (68,3)	21,6 (191,3)	8,2 (72,7)	7,9 (69,5)	17,7 (156,6)	13,7 (121,5)
	tan δ:	0,200	0,280	0,200	0,227	0,241	0,311
<b>DYNASTAT (50°C)</b>	K' (Nm) (lb f/in.):	28,7 (254,0)	33,5 (296,4)	30,7 (272,0)	23,7 (209,4)	28,7 (254,1)	18,9 (167,3)
	K" (Nm) (lb f/in.):	4,9 (43,7)	7,2 (63,8)	5,1 (44,9)	4,6 (41,0)	5,7 (51,1)	4,1 (36,2)
	tan δ	0,172	0,215	0,165	0,196	0,201	0,216
<b>Tracción del anillo (23°C)</b>	M50:	1,26	1,59	1,28	1,37	1,57	1,13
	M300:	7,33	7,64	7,19	7,34	7,46	5,11
	Tb(MPa):	19,54	21,05	19,98	15,93	17,37	16,45
	Eb(%)	587,64	626,23	609,89	524,8	558,79	688,74
<b>Dureza (100°C)</b>	Media Shore A:	56,28	58,78	57,54	54,96	55,06	50,88
<b>Dureza (23°C)</b>	Media Shore A:	60,82	67,82	61,58	60,32	65,92	59,72
<b>Barrido de deformación (25°C) 5%, 5 Hz</b>	G' (MPa):	3,801	6,018	3,925	3,582	6,608	4,515
	G" (MPa):	0,796	1,829	0,860	0,776	1,649	1,354
	tan δ	0,209	0,304	0,219	0,217	0,249	0,300
	<b>[0,25-14%], 5 Hz</b>	Δ G' (MPa):	4,296	10,314	4,609	2,672	9,867
<b>Tracción en húmedo</b>	Stanley	59,8	62,8	59,8	63,8	59,0	63,8
<b>ID de muestra:</b>		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>
London:							
<b>Lambourn (resistencia a la abrasión)</b>	Deslizamiento 25%:	0,0311	0,03415	0,0209	0,265	0,02745	0,02265
	Índice:	100	91	149	117	113	137
	Deslizamiento 65%:	0,04316 7	0,04196 7	0,03113 3	0,03463 3	0,03373 3	0,03473 3
	Índice:	100	103	139	125	128	124

Como puede verse en la Tabla 3, las mejoras más destacadas son que las muestras de caucho modificado con colesterol o derivados del colesterol presentan en general mejor desgaste (es decir, resistencia a la abrasión) y mejor tracción en húmedo en comparación con la muestra de control. Los resultados mostrados en la Tabla 3 también ofrecen cierta indicación de que la resistencia a la tracción mejora en las muestras de caucho modificado.

5 Ejemplo 4 - Preparación de la muestra 7 de caucho de control y de las muestras 8-12 de caucho modificado

Se preparó otro conjunto de seis muestras (un control, la muestra ID 7, y cinco muestras modificadas, las muestras con ID 8-12) según el mismo procedimiento descrito anteriormente, con una excepción. En las muestras modificadas de este ejemplo, se añadió el colesterol o el derivado de colesterol a la composición de caucho al comienzo de la etapa de retrituración de la preparación de la muestra, como se ha descrito anteriormente, en vez de al comienzo de la etapa de mezclado inicial. Las muestras resultantes tuvieron las siguientes composiciones mostradas en la Tabla

10

## ES 2 650 226 T3

4 que sigue. Los componentes enumerados en la Tabla 4 fueron los mismos que los descritos anteriormente con respecto a la Tabla 1 en el Ejemplo 1.

*Tabla 4: Composición de las muestras de caucho 7-12*

Componente*	ID 7 (control)	ID 8	ID 9	ID 10	ID 11	ID 12
Caucho de estireno-butadieno	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00	100,00
Carga de sílice precipitada	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00	70,00
Aceite aromático	30,00	15,00	15,00	15,00	15,00	30,00
Colesterol	-	15,00	-	-	-	15,00
Acetato de colesterilo	-	-	15,00	-	-	-
Cloroforniato de colesterilo	-	-	-	15,00	-	-
Caprilato de colesterilo	-	-	-	-	15,00	-
Cera	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Ácido esteárico	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00	2,00
Santoflex 13 (antioxidante)	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95	0,95
Si69 (agente de acoplamiento de silano)	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00	8,00
Azufre	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70	1,70
N-(ciclohexiltio)ftalimida	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25	0,25
Óxido de cinc	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50	2,50
Ciclohexil-benzotiazol sulfenamida	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50	1,50
Difenilguanidina	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50	0,50
* Concentraciones de componentes dadas en partes en peso						

Ejemplo 5 - Análisis de las muestras de caucho 7-12

- 5 En cada una de las muestras de ID 7-12 se ensayaron las propiedades reológicas, la viscosidad de Mooney, propiedades dinámicas, resistencia a la tracción, dureza, tracción en húmedo, y resistencia a la abrasión. Los procedimientos seguidos para estas determinaciones fueron los mismos que los descritos arriba en el Ejemplo 3. Los resultados de estas determinaciones se dan en la Tabla 5 que sigue:

*Tabla 5: Características y resultados de comportamiento de las muestras 7-12*

ID de muestra		7	8	9	10	11	12
<b>MDR 2000 (165°C)</b>	MH (Nm (kg cm)):	0,27 (2,78)	0,18 (1,83)	0,25 (2,58)	0,22 (2,28)	0,25 (2,57)	0,13 (1,35)
	MH (Nm (kg cm)):	1,93 (19,66)	1,82 (18,54)	2,08 (21,21)	1,54 (15,72)	1,97 (20,11)	1,35 (13,77)
	MH (Nm (kg cm)):	1,66 (16,88)	1,64 (16,71)	1,83 (18,63)	1,32 (13,44)	1,72 (17,54)	1,22 (12,42)
	t90 (min):	16,51	14,15	15,31	31,39	16,72	15,33
<b>Viscosidad de Mooney (130°C)</b>	ML <sub>1+4</sub> (MU):	53,7	44,5	52,3	60,4	53,5	32,7
<b>DYNASTAT (-20°C)</b>	K' (Nm) (lb f/in.):	83,2 (736,6)	231,0 (2044,7)	109,8 (971,6)	61,3 (542,4)	182,2 (1612,7)	143,4 (1269,2)
	K'' (Nm) (lb f/in.):	27,1	56,3	36,0	21,0	50,4	47,9

ES 2 650 226 T3

ID de muestra		7	8	9	10	11	12	
		(240,0)	(498,4)	(318,9)	(186,3)	(446,1)	(424,1)	
	tan δ:	0,326	0,244	0,329	0,344	0,277	0,335	
<b>DYNASTAT (0°C)</b>								
	K' (Nm) (lb f/in.):	59,1 (522,7)	145,3 (1286,2)	65,8 (582,0)	37,5 (332,3)	113,9 (1007,7)	84,1 (744,1)	
	K'' (Nm) (lb f/in.):	13,7 (121,0)	34,9 (309,2)	16,6 (146,7)	8,5 (75,0)	21,1 (240,1)	25,3 (224,0)	
	tan δ:	0,231	0,240	0,252	0,226	0,238	0,301	
<b>DYNASTAT (23°C)</b>								
	K' (Nm) (lb f/in.):	39,9 (352,9)	69,7 (616,9)	46,4 (410,9)	26,7 (236,1)	76,8 (679,6)	38,2 (338,0)	
	K'' (Nm) (lb f/in.):	8,1 (71,3)	19,7 (174,0)	9,6 (84,6)	5,5 (48,9)	18,2 (160,9)	11,7 (103,2)	
	tan δ	0,202	0,282	0,206	0,207	0,237	0,305	
<b>DYNASTAT (50°C)</b>								
	K' (Nm) (lb f/in.):	29,3 (259,2)	33,1 (292,9)	34,1 (301,8)	19,9 (176,4)	31,7 (281,0)	18,4 (163,0)	
	K'' (Nm) (lb f/in.):	5,1 (45,2)	7,6 (67,5)	5,7 (50,2)	3,4 (30,0)	6,4 (56,4)	4,1 (36,1)	
	tan δ	0,174	0,231	0,166	0,170	0,201	0,221	
<b>Desgarro del anillo (170°C)</b>		Resistencia (N/mm):	15,0	16,3	16,0	12,3	16,1	15,7
	Desplazamiento (%)		286,7	372,9	295,0	210,3	304,3	456,4
<b>Tracción del anillo (100°C)</b>		M50:	0,98	0,86	0,97	0,89	0,92	0,66
	M300:	5,64	5,13	5,66	5,79	5,50	3,65	
	Tb(MPa):	7,62	7,66	8,27	6,63	7,44	7,33	
	Eb(%):	381,2	402,7	399,5	334,3	383,1	493,2	
<b>Tracción del anillo (23°C)</b>		M50:	1,23	1,30	1,26	1,22	1,44	0,99
	M300:	6,82	6,55	7,13	7,62	7,21	4,73	
	Tb(MPa):	18,23	18,68	20,40	17,46	18,60	16,25	
	Eb(%):	595,8	621,3	614,1	524,8	591,5	698,2	
<b>Dureza (100°C)</b>		Media Shore A:	56,4	55,1	58,7	51,9	55,6	48,2
<b>Dureza (23°C)</b>		Media Shore A:	55,9	65,1	61,2	56,6	65,6	58,7
<b>Barrido de deformación (25°C) 5%, 5 Hz</b>		G' (MPa):	4,46	5,96	4,60	2,94	6,61	3,97
	G'' (MPa):	0,91	1,75	1,00	0,58	1,67	1,19	
	tan δ:	0,204	0,294	0,218	0,197	0,252	0,301	
<b>[0,25-14%], 5 Hz</b>		Δ G' (MPa):	4,77	10,28	5,63	1,73	10,20	6,29
<b>Tracción en húmedo</b>		Stanley London:	61,8	66,8	65,8	66,2	62,8	69,0

ID de muestra	7	8	9	10	11	12	
<b>Lambourn (resistencia a la abrasión)</b>	Razón deslizamiento 25%:	0,01635	0,0158	0,0090	0,0152	0,0096	0,0068
	Índice:	100	103	182	108	170	240
	Razón deslizamiento 65%:	0,02545	0,02195	0,01365	0,01785	0,01825	0,02485
	Índice:	100	116	186	143	139	102

5 Como puede verse en los resultados enumerados en la Tabla 5, de nuevo, las mejoras más destacadas son que las muestras de caucho modificado con colesterol o derivados del colesterol presentan en general mejor desgaste (es decir, resistencia a la abrasión) y mejor tracción en húmedo en comparación con la muestra de control. Los resultados de la Tabla 5 también proporcionan cierta indicación de una mejor resistencia a la tracción. Además, cuando se compara con los resultados enumerados en la Tabla 3 anterior, parece que añadir el colesterol o el derivado de colesterol durante la etapa de reitricación de la preparación mejora el comportamiento de la composición de caucho modificado resultante.

Definiciones seleccionadas

10 Debe entenderse que lo que sigue no pretende ser una lista exclusiva de los términos definidos. Pueden proporcionarse otras definiciones en la descripción anterior que acompañan al uso de un término definido en contexto.

Como se utilizan en la presente memoria, los términos “un”, “uno” y “el” significan uno o más.

15 Como se utiliza en la presente memoria, el término “y/o”, cuando se usa en una lista de dos o más elementos, significa que cualquiera de los elementos especificados puede emplearse por sí mismos o puede emplearse cualquier combinación de dos o más de los elementos enumerados. Por ejemplo, si una composición se describe como que contiene los componentes A, B, y/o C, la composición puede contener A solo; B solo; C solo; A y B en combinación; A y C en combinación; B y C en combinación; o A, B y C en combinación;

20 Como se utilizan en la presente memoria, los términos “que comprende”, “comprende”, y “comprenden” son términos de transición abiertos utilizados en la transición de un tema mencionado antes del término a uno o más elementos mencionados después del término, donde el elemento o elementos especificados después del término de transición no son necesariamente los únicos elementos que constituyen el tema.

Como se utilizan en la presente memoria, los términos “que contiene”, “contiene” y “contienen” tienen el mismo significado abierto que “que comprende”, “comprende”, y “comprenden” proporcionado anteriormente.

25 Como se utilizan en la presente memoria, los términos “que tiene”, “tiene” y “tienen” tienen el mismo significado abierto que “que comprende”, “comprende”, y “comprenden” proporcionado anteriormente.

Como se utilizan en la presente memoria, los términos “que incluye”, “incluye” y “incluyen” tienen el mismo significado abierto que “que comprende”, “comprende”, y “comprenden” proporcionado anteriormente.

**REIVINDICACIONES**

1. Un neumático que comprende una composición de caucho que contiene un componente de elastómero y un modificador que consiste en un esteroide, en donde dicho neumático comprende dicha composición de caucho en una cantidad de al menos 0,1 por ciento en peso con respecto al peso total de dicho neumático.
- 5 2. El neumático de la reivindicación 1, en donde dicho esteroide se selecciona del grupo que consiste en colestanos, colanos, pregnanos, androstanos, estranos, derivados de los mismos, y mezclas de dos o más de los mismos.
3. El neumático de la reivindicación 2, en donde dicho esteroide consiste en colesterol, un derivado de colesterol, o mezclas de los mismos.
- 10 4. El neumático de la reivindicación 2, en donde dicho esteroide consiste en un derivado de éster de colesterol seleccionado del grupo que consiste en formiato de colesterilo, acetato de colesterilo, propionato de colesterilo, butirato de colesterilo, benzoato de colesterilo, laurato de colesterilo, caprilato de colesterilo, cloroformiato de colesterilo, y mezclas de dos o más de los mismos.
- 15 5. El neumático de la reivindicación 2, en donde dicho esteroide consiste en un derivado halogenado de colesterol seleccionado del grupo que consiste en bromuro de colesterilo, cloruro de colesterilo, yoduro de colesterilo, y mezclas de dos o más de los mismos.
- 20 6. El neumático de la reivindicación 1, en donde dicho componente de elastómero se selecciona del grupo que consiste en caucho natural, poliisopreno sintético, caucho de estireno-butadieno, caucho de butilo, caucho de butilo halogenado, polibutadieno, caucho de nitrilo, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de cloropreno, poliuretano, caucho de etileno propileno dieno, derivados de los mismos, y mezclas de dos o más de los mismos.
- 25 7. El neumático de la reivindicación 1, en donde dicha composición de caucho comprende dicho componente de elastómero en una cantidad de al menos 10 por ciento en peso con respecto al peso completo de dicha composición de caucho, en donde dicho neumático comprende dicha composición de caucho en una cantidad de al menos 10 por ciento en peso con respecto al peso total de dicho neumático, en donde dicha composición de caucho además comprende uno o más aditivos seleccionados del grupo que consiste en cargas de sílice, negros de carbón, aceites aromáticos, ceras, ácido esteárico antioxidantes, agentes de acoplamiento de silano, azufre, óxido de zinc, agentes retardantes, y agentes acelerantes, en donde dicho neumático comprende una banda de rodadura, en donde al menos una parte de dicha composición de caucho está situada en dicho elemento de banda de rodadura.
- 30 8. El neumático de la reivindicación 1, en donde dicha composición de caucho tiene una resistencia a la tracción de anillo a 23°C (M50) de al menos 1,3 en las condiciones establecidas en la ASTM D412 utilizando una muestra con forma de anillo que tiene una anchura de 0,13 centímetros (0,05 pulgadas) y un grosor de 0,19 centímetros (0,075 pulgadas), en donde dicha composición de caucho muestra un valor de índice de Lambourn de al menos 105 a una relación de deslizamiento del 65% en comparación con una muestra de caucho no modificado que, por lo demás, tiene la misma composición pero que tiene una cantidad equivalente de aceite aromático en lugar del modificador ausente y proporcionando un valor de índice de Lambourn estándar relativo de 100, en donde dicha composición de caucho tiene una tracción en húmedo de al menos 62 como se midió en un Probador de Deslizamiento Portátil Británico con un tamaño de muestra de 2,54x7,62x0,64 cm.
- 35 9. Un método de fabricación de un neumático, comprendiendo dicho método:
  - 40 (a) preparar una composición de caucho que comprende un componente de elastómero y un modificador que consiste en un esteroide;
  - (b) introducir al menos una parte de dicha composición de caucho en un molde de neumático; y
  - (c) someter dicha composición de caucho en dicho molde de neumático a una o más condiciones de curado para formar de este modo dicho neumático.
10. El método de la reivindicación 9, en donde dicha preparación de la etapa (a) comprende las etapas de:
  - 45 i. someter a un componente de elastómero y una carga de sílice a una etapa de mezclado inicial para formar de este modo una mezcla inicial;
  - ii. combinar y mezclar dicho esteroide con dicha mezcla inicial después de dicha etapa de mezclado inicial para formar de este modo una mezcla intermedia; y
  - 50 iii. combinar y mezclar uno o más aditivos de curado con dicha mezcla intermedia para formar de este modo dicha composición de caucho.
11. El método de la reivindicación 9, en donde dicho esteroide consiste en colesterol, un derivado de colesterol, o mezclas de los mismos.

12. El método de la reivindicación 9, en donde dicho componente de elastómero se selecciona del grupo que consiste en caucho natural, poliisopreno sintético, caucho de estireno-butadieno, caucho de butilo, caucho de butilo halogenado, polibutadieno, caucho de nitrilo, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de cloropreno, poliuretano, caucho de etileno propileno dieno, derivados de los mismos, y mezclas de dos o más de los mismos.
- 5 13. El método de la reivindicación 9, en donde dicha composición de caucho tiene una resistencia a la tracción de anillo a 23°C (M50) de al menos 1,3 en las condiciones establecidas en la ASTM-D 412 utilizando una muestra con forma de anillo que tiene una anchura de 0,13 centímetros (0,05 pulgadas) y un grosor de 0,19 centímetros (0,075 pulgadas), en donde dicha composición de caucho muestra un valor de índice de Lambourn de al menos 105 a una relación de deslizamiento del 65% en comparación con una muestra de caucho no modificado que por lo demás
- 10 tiene la misma composición pero que tiene una cantidad equivalente de aceite aromático en lugar del modificador ausente y proporcionando un valor de índice de Lambourn estándar relativo de 100, en donde dicha composición de caucho tiene una tracción húmeda de al menos 62 como se midió en un Probador de Deslizamiento Portátil Británico con un tamaño de muestra de 2,54x7,62x0,64 cm.