



19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

11 Número de publicación: **2 335 603**

51 Int. Cl.:  
**B60C 1/00** (2006.01)  
**C08L 7/00** (2006.01)  
**C08L 9/00** (2006.01)  
**C08L 21/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06019704 .3**  
96 Fecha de presentación : **20.09.2006**  
97 Número de publicación de la solicitud: **1902864**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **26.03.2008**

54 Título: **Composiciones de caucho con formación adhesiva.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.03.2010**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.03.2010**

73 Titular/es: **ARIZONA CHEMICAL COMPANY**  
**4600 Touchton Road, Suite 500**  
**Jacksonville, Florida 32246-8225, US**

72 Inventor/es: **Pille-Wolf, Wolfgang;**  
**Pavlin, Mark Stanley;**  
**Keijzer, Frederik y**  
**Zeemann, Ronnie**

74 Agente: **Isern Jara, Jorge**

ES 2 335 603 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).

# ES 2 335 603 T3

## DESCRIPCIÓN

Composiciones de caucho con formación adhesiva.

5 El invento se refiere a composiciones de caucho con formación adhesiva.

La formación adhesiva del caucho no vulcanizado es esencial en artículos de múltiples capas tal como neumáticos. Esto significa que las superficies de elastómeros fluyen entre sí con el contacto de modo que deja de verse una interfase y los productos pueden construirse a partir de capas de caucho. El material estratificado se comporta como un producto  
10 en masa en donde el esfuerzo puede distribuirse de forma homogénea. Este fenómeno se llama también autohesión y no debe confundirse con el término adherencia de la tecnología de adhesivos. En esta la adherencia es un sinónimo de humectación de las superficies que son químicamente diferentes al adhesivo. En la tecnología del caucho este fenómeno se llama pegajosidad, humectación de las partes metálicas de equipo de mezcla. Esto es una característica que solo se desea en cierta medida para asegurar la fricción y cizalladura durante las operaciones de composición.

15 En la industria de neumáticos los adherentes se utilizan para proporcionar formación adhesiva a los compuestos de caucho. Aparte del caucho natural, el caucho sintético no tiene la suficiente formación adhesiva. Por consiguiente debe adicionarse resina para aumentar la adherencia. La formación adhesiva es un prerrequisito importante para facilitar la construcción de neumáticos a partir de materiales estratificados planos. La formación adhesiva proporciona  
20 la resistencia de manipulación de los neumáticos verdes hasta que se han vulcanizado. Resinas de adherencia típicas conocidas son ter.-octil- y ter.-butilfenol novolacas. Otra característica importante es la retención de adherencia. Los segmentos de neumático se premanufacturan y luego se almacenan. Durante el tiempo de almacenamiento no debe modificarse la formación adhesiva. Con resinas de novolaca se obtiene una retención de 2 días y con resina especial obtenida de ter.-butilfenol y acetileno<sup>®</sup> (Koresin<sup>®</sup> - BASF), es posible una retención adhesiva de 8 días. Sin embargo,  
25 el precio de Koresin<sup>®</sup> es muy alto y su disponibilidad es limitada.

Antes de la introducción de resinas novolaca se utilizó rosina como una resina adherente. Las sales de rosina se utilizan de preferencia como emulsionantes en la polimerización de emulsión de caucho de estireno butadieno debido a la generación de formación adhesiva. Se conoce un producto de reacción de fenol y rosina como un intermedio en el  
30 área de resinas para tintas de impresión.

Por consiguiente un objeto del presente invento es proporcionar composiciones o compuestos de caucho con una buena formación adhesiva y una buena retención de adherencia. La formación adhesiva y retención adhesiva debe ser comparable o aún mejor que para composiciones de caucho conteniendo adherentes convencionales tales como resinas de novolaca a base de ter.-butilfenilo o ter.-octilfenol o Koresin<sup>®</sup>.  
35

Este objeto se obtiene mediante una composición de caucho como se ha definido en la presente reivindicación 1 y con el uso de una resina rosina resol como adherente como se define en la presente reivindicación 12 independiente.

40 Estos y otros objetos y características del invento resultarán evidentes a partir de la descripción, dibujos y reivindicaciones que siguen.

Otras ventajas y/o modalidades preferidas del invento son materia objeto de las respectivas subreivindicaciones.

45 Para las composiciones de caucho del invento el adherente obtenido es superior que el producido con resinas adherentes conocidas, y la retención de adherencia es mas pronunciada que utilizando resinas de referencia tales como Koresin<sup>®</sup>. La resina rosina resol utilizada como adherente se basa parcialmente en recursos renovables y debido al alto nivel de adherencia obtenido se precisa menos resina en una composición de caucho para obtener el mismo efecto.

50 Las composiciones de caucho del invento pueden utilizarse para cualquier parte de un neumático, por ejemplo, compuestos de pared lateral, vértice, forros internos, aglutinante del espesor insuficiente de la banda de rodamiento. Sin embargo son útiles en general para una amplia variedad de artículos industriales, tales como productos o artículos a base de caucho, o adhesivos (sensibles a la presión), fusiones en caliente. Se apreciará que, evidentemente, las composiciones de caucho del invento pueden vulcanizarse, aún cuando en este caso la formación adhesiva resulta irrelevante.  
55

A continuación se describe el invento con mayor detalle con referencia a los ejemplos y dibujos. Sin embargo, las formas específicas descritas o modalidades preferidas han de considerarse en todos los aspectos como ilustrativas y no limitativas, indicándose el alcance del invento en las reivindicaciones adjuntas en lugar de en la descripción que sigue, y todos los cambios que entren en el significado y gama de equivalencia de las reivindicaciones han de tenderse por tanto abarcados en estas.  
60

Aparte de cauchos naturales (NR), cauchos sintéticos apropiados para uso en las composiciones de caucho del invento son, por ejemplo, caucho de butadieno (BR), caucho de estireno-butadieno (SBR), caucho de isobutileno isopreno halogenado (XIIR) (comúnmente conocido como caucho de butilo halogenado (por ejemplo clorado), caucho de nitrilo (NBR), caucho de nitrilo hidrogenado (HNBR), EPDM y caucho de cloropreno (CR) o sus mezclas. No existen limitaciones específicas con respecto al tipo de caucho. Las definiciones para todos los acrónimos y todos otros términos técnicos utilizados aquí en conexión con cauchos puede hallarse en "Lexikon Kautschuktechnik" de Jochen Schnetger (Hüthig, 2004).  
65

## ES 2 335 603 T3

Rosinas apropiadas para la preparación del adherente utilizado en las composiciones de caucho del invento son, por ejemplo, gomorresina, colofonía de aceite de resina o colofonía de madera o sus mezclas. No existen limitaciones específicas con respecto al tipo de rosina.

5        Los alquiflenoles apropiados para la preparación del adherente utilizado en las composiciones de caucho del invento pueden tener un radical de alquilo lineal (recto o no ramificado) o ramificado con 1 a 18 átomos de carbono por ejemplo 1 a 10 átomos de carbono o 1 a 8 átomos de carbono o 1 a 6 átomos de carbono o 1 a 4 átomos de carbono. Ejemplos específicos para radicales alquilo son grupos de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, ter-butilo, n-hexilo, n-octilo o nonilo. La posición del radical alquilo sobre el anillo de fenol puede ser orto o para. Es posible utilizar mezclas de alquiflenoles.

Ejemplos específicos para alquiflenoles apropiados son (para)-ter-butilfenol, (para)-nonilfenol, (para)-octilfenol, (para)-ter-octilfenol o sus mezclas. Los paréntesis indican que la posición para es opcional.

15        Aldehidos apropiados para la preparación del adherente utilizado en las composiciones de caucho del invento no se limitan a ningún tipo particular. Por motivos prácticos el aldehído tiene un radical alquilo con 1 a 8, por ejemplo 1 a 6, átomos de carbono. Ejemplos específicos para radicales de alquilo son grupos de metilo, etilo, n-propilo, iso-propilo, n-butilo, iso-butilo, ter-butilo, n-hexilo, n-octilo o n-nonilo. También puede utilizarse formaldehído en forma de paraformaldehído o soluciones acuosas de formalin/formaldehído o en forma de cualquier compuesto que genere formaldehído para reacciones químicas. Es posible utilizar mezclas de aldehídos.

El adherente utilizado en las composiciones de caucho del invento se prepara, por ejemplo, con una relación molar de resol frente a rosina de 2,0 a 6,0 o 2,2 a 5,6. Una relación molar apropiada específica de resol frente a rosina es, por ejemplo, 3,93.

25        El resol para el adherente utilizado en las composiciones de caucho del invento se prepara, por ejemplo, con una relación molar de aldehído, por ejemplo formaldehído, frente a alquiflenol, por ejemplo para-alquil-fenol, de 1,01 a 2,3, por ejemplo 1,05 a 2,0, por ejemplo 1,05 a 1,22, por ejemplo 1,1 a 1,9, por ejemplo 1,1 a 1,8, por ejemplo 1,1 a 1,5. Una relación molar apropiada específica de aldehído, por ejemplo formaldehído, frente a alquiflenol, por ejemplo para-alquiflenol, es, por ejemplo, 1,34 o 1,2 o 1,15.

Si bien las relaciones de resol/rosina y relaciones de aldehído/alquiflenol, respectivamente, resultan en resinas típicas que son apropiadas como adherentes en las composiciones de caucho del invento, existen otros parámetros que permiten la selección de adherentes particularmente apropiados. Estos son el número ácido, el valor OH y el punto de ablandamiento. En efecto, estos parámetros resultan de las relaciones antes definidas. Son particularmente apropiadas resinas con un número ácido en la gama de 70 a 120 mgKOH, un valor OH en la gama de 80 a 140 mgKOH (resultando en alta polaridad - la más alta, la mejor) y un punto de ablandamiento en la gama de 80 a 140°C. Generalmente son preferibles los límites superiores, pero sin limitación.

40        El adherente puede utilizarse en las composiciones de caucho del invento, por ejemplo, en una cantidad de 0,1 a 10 phr (partes por ciento de resina).

Se apreciará que las resinas utilizadas en el invento pueden esterificarse total o parcialmente para reducir los puntos de ablandamiento. Son apropiados, por ejemplo alcoholes lineales o ramificados con 1 a 18 átomos de carbono, por ejemplo 1 a 8, cuyos alcoholes pueden ser mono o polihídricos, por ejemplo dihidídricos, trihidídricos y tetrahídricos.

### Breve descripción de los dibujos

50        La figura 1 muestra adherencia de 2 días y 8 días de compuestos de caucho de pared lateral medido como fuerza de separación; las resinas incluyen 2 resinas competitivas que se encuentran en el comercio: Koresin® (BASF) y SPI068® (Schenectady) y un éster de rosina modificado por ácido isoftálico (AA292-144), AA365-3 lote 62/64 es una reproducción obtenida de 2 partidas de lab combinadas; las etiquetas superiores corresponden a la posición de la resina en el diseño experimental, las etiquetas medias muestran el punto de ablandamiento de la resina.

### Ejemplos

60        Se han sintetizado una serie de resinas de conformidad con condiciones de laboratorio corrientes para resinas de tinta litográfica (véase a continuación). Las formulaciones se basaron en una relación molar de formaldehído/fenol dada (F/P) y en una relación molar dada de resol/rosina (Res/Ros). El peso molar del resol se derivó de la suma de pesos molares de fenol y formaldehído. Como tercer factor se aplicó la cantidad de ácidos PAN en la rosina, significando esto en la práctica que se utilizó la colofonía de aceite de resina (TOR) o la gomorresina (Gum). La gomorresina representa la cantidad más alta de ácido PAN y TOR la más baja. Los ácidos PAN son ácidos palústricos, abiéticos y neoabiéticos, con dobles enlaces conjugados reactivos con formaldehído y fenol, y actúan como detentores de cadena de polimerización. Asimismo, para algunas resinas, se utilizan mezclas 1:1 de Gum y TOR para estudiar los cambios de la distribución de peso molecular más en detalle. Como puntos de partida para los 3 factores F/P, Rs/Ros y

## ES 2 335 603 T3

Gum/TOR, se utilizaron aquellos para las resinas AA365-3 y AA365-8 (entre paréntesis los símbolos para los niveles utilizados en las gráficas):

5 F/P bajo(-): 1,34 alto(+): 1,81  
Res/Ros bajo(-): 2,36 alto(+): 3,93 muy alto(++): 5,52  
10 ácidos PAN bajo: TOR (T) alto: Gum (G)

15 Debido a que el número ácido se utiliza para determinar el peso equivalente (peso molecular) de la rosina y los niveles no se corrigieron para los diferentes números de ácido de Gum o TOR, los niveles para las fórmulas a base de TOR se desvían ligeramente de las fijadas para la gomorresina.

La resina AA365-3 representa la mezcla G-/+, y la resina AA365-8 corresponde a G+/- (véase Tabla 2)

20 Las resinas se sintetizaron de conformidad con el procedimiento de laboratorio siguiente: Carga de la rosina en un reactor y fusión de esta aumentando la temperatura hasta 180°C. Antes de adicionar el alquilfenol se reduce la temperatura hasta 110°C. Después de adicionar alquilfenol bajo agitación, se adiciona el MgO catalítico (puede utilizarse cualquier otro catalizador alcalino) y finalmente paraformaldehído. Para la condensación al resol se mantiene la mezcla reaccional entre 110 y 120°C durante 2 horas. Luego se eleva la temperatura hasta 220°C a un ratio de 30°C/h. A la temperatura máxima se agita la mezcla durante otras 2 horas y media. Se descarga la mezcla y se enfría.

25 De cada resina se determinó el punto de ablandamiento, número ácido y valor OH. Las fórmulas y datos se muestran en la Tabla 2.

30 Para las mediciones de adherencia se incorporaron las resinas a una composición de caucho de pared lateral típica (Tabla 1). Como referencia existe un compuesto testigo en donde se omitió la porción de resina y 2 resinas competitivas. Koresin® de BASF y SP1068® de Schenectady.

35 TABLA 1

*Composición de pared lateral*

Componente	phr
BR - Buna® CB24 Lanxess	60.0
NR - RSS1	40.0
Negro de humo N 550	45.0
TDAE - Aceite aromático	5.0
Resina - Adherente	4.0
6PPD - Antioxidante	2.5
TMQ - Antioxidante	1.5
Cera de parafina	1.0
Acido esteárico	2.0
Oxido de zinc	3.0
CBS - Agente de vulcanización	1.5
CTP - Agente de vulcanización	0.2
Azufre	1.0

## ES 2 335 603 T3

### *Procedimiento de mezcla*

Mezcla maestra, en 1,5 l (mezcladora interna (GK 1,5E)) pretemperatura 40°C, velocidad de enrollado 40 rpm

5 1. etapa: BR y NR - 2 minutos

2. Etapa: se adiciona 75% del total de negro de humo, 6PPD, TMQ, ZnO, cera de parafina - 2 minutos

10 3. Etapa: se adiciona aceite aromático, 25% de negro de carbón - 2 minutos

Partidas individuales por resina en mezcladora interna de 200 ml (Haake Rheomix 3000) pretemperatura 140°C, velocidad de enrollado 50 rpm.

15 4. Etapa: se adiciona la resina adherente - 5 minutos Etapa productiva en molino abierto, pre-temperatura 50°C, velocidad de enrollado 10 y 20 rpm

5. Etapa: se adiciona ácido esteárico, CBS, CTF, azufre - 7 minutos

20 Se midió la viscosidad Mooney de las partidas de conformidad con DIN 53523 a 100°C.

La adherencia se midió después de 2 y 8 días de almacenamiento del compuesto a 25°C, 50% de humedad relativa con cubriciones de polvo. Las láminas de caucho sin vulcanizar tuvieron 2 mm de espesor y fueron suficientemente anchas para permitir el uso del dispositivo Hock Teck Tester (aparato patentado, véase US 5.753.822 y DE 196 124 10, respectivamente). La superficie del compuesto se cubre con una película no pegajosa con un orificio abierto de un diámetro de 10 mm que permite el contacto entre 2 láminas de caucho. Las muestras se comprimen entre sí con una fuerza de 50 N durante 20 segundos a 23°C. La fuerza de separación se determinó con una velocidad de tracción de 150 mm/min.

30 Para prueba eventual de las propiedades mecánicas de los compuestos de caucho, pueden vulcanizarse films de 2 mm en una prensa caliente a 160°C durante 14 minutos ( $T_{90} + 1$  min/mm).

Los resultados se exponen en la Tabla 2 para aquellas resinas que se utilizaron para mediciones de adherencia. Las resinas reflejan un diseño experimental 2<sup>3</sup> con 2 resinas adicionales a niveles muy altos de Res/Ros (G-/++ y G+/++).

35

(Tabla pasa a página siguiente)

40

45

50

55

60

65

ES 2 335 603 T3

Tabla 2: Composición de la resina, propiedades físicas, prestación adhesiva después de 2 días y 8 días (2d, 8d) y viscosidad Mooney de compuestos de caucho de pared lateral correspondientes

	Tes- tigo	Koresi n	SP106 8	#365- 3	#365-6 2	#365-6 4	#365-1 0	#365- 8	#365-1 5	#365-1 9	#365-3 1	#365-2 1	#365-2 6	#365-5 9	#365-6 7
				G-I+		G-/+	T-/+	G+/-	T+/-	G+/-	T+/-	G+/-	T-/-	G-/++	G+/-++
F/P				1.34	1.34	1.34	1.34	1.81	1.81	1.81	1.81	1.34	1.34	1.34	1.81
Res/R os				3.93	3.93	3.93	3.82	2.36	2.29	3.93	3.82	2.36	2.29	5.52	5.47
GUM	% w			42.2	42.2	42.2		58.1		55.2		45.6		34.4	37.8
TOR	% w						42.2		58.1		55.2		45.6		
Nonil ph.	% w			47.7	47.7	47.7	47.7	32.6	32.6	37.2	37.2	42.6	42.6	54.3	48.5
Forma ld.	%w			9.5	9.5	9.5	9.5	8.8	8.8	7.4	7.4	11.5	11.5	10.9	13.4
MgO	% w			0.3	0.3	0.3	0.3	0.5	0.5	0.2	0.2	0.3	0.3	0.4	0.3
SP	°C	141.7	95	145.7	144.9	144.6	133.8	163.5	144	156.9	135.7	131.4	118.8	150.5	140.9
AN	mgK OH	44.1	33	85.2	84.4	84.6	84	90.1	94	82.5	83.1	94.6	100.6	75.7	80.2
Ohv	mgK OH	197.6		123.7	112.1	112.9	118.2	62.7	63.7	97.2	101.2	87	82.5	135.1	124.1
AN+O hv	mgK OH	241.7		208.9	196.5	197.5	202.2	152.8	157.7	179.7	184.3	181.6	183.1	210.8	204.3

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35  
40  
45  
50  
55  
60  
65

CP	°C	<30	<30	<20	<20	<30	71	<30	44	<20	<20	<20	<20
Visc.	mPAs	3.69	21.5	20.9	20.0	3.79	327	16.1	244	6.9	0.95	25.6	21.5
Mn	D	1173	1093	1070	1065	1043	892	839	1160	1006	738	1377	1206
Mw	D	2015	2564	3121	3156	3189	2086	2700	2883	3227	1488	4321	2894
			G-I+	G-I+	G-/r	T-/+	G+/-	T+/-	G+/-	T+/-	G-/	T-/	G-/++
Adhesiv. 2d	N	37.8	38.0	51.8	69.6	56.0	34.9	35.8	37.9	38.4	40.0	45.8	38.2
Adhesi 8d	N	35.7	40.5	39.3	39.2	42.7	22.5	19.1	21	40.2	40.5	43.1	39.7
Mooney	ML (1+4)	45.9	43.62	47.2	46.5	51.08	52.9	54.2	55.2	51.9	49.58	50.92	47.82

F/P = relación formaldehído/fenol, Res/Ros = relación resina/rosina, G = gomorresina, T= TOR = colofonía de aceite de resina, SP = punto de ablandamiento, AN=número ácido, Ohv= valor OH, CP =punto de nebulización, Visc. = viscosidad, Mn = peso molecular número-medio, Mw= peso molecular peso-medio. En línea 2', por ejemplo, G-/++ significa Gum (gomorresina) con baja relación F/P (-) y alta relación Res/Ros (+). Significados ejemplificativos de los términos relativos "bajo" y "alto" se han dado antes (debe apreciarse que esto es solo para entendimiento del diseño experimental).

## ES 2 335 603 T3

La prestación de adherencia se midió desde después de 2 días y 8 días de almacenamiento en clima estandarizado. Los resultados de la adhesión se exponen gráficamente en la figura 1.

5 Una resina particular buena es AA365-3, pero también las resinas AA365-10, AA365-26 y AA365-59 muestran buenos resultados. (Nota: En la Tabla 2 en el número de resina "AA" se sustituye por "#"). La resina AA365-3 y la resina AA365-10 muestran una adhesividad inicial muy alta después de 2 días pero una caída relativamente fuerte en adherencia después de 8 días. La resina AA365-26 y la resina AA365-59 muestran una adherencia inicial relativamente baja después de 2 días pero una alta retención de adhesión aún después de 8 días. Si bien ambas son importantes y valiosas, debe apreciarse que la retención de adhesión a un alto nivel es más importante que la alta adherencia inicial.  
10 En general los mejores resultados se obtienen con gomorresina y para- nonil- o para octilfenol.

Las resinas de rosina modificadas con fenol utilizadas como adherentes en las composiciones de caucho del invento son mezclas físicas de rosina sin reaccionar (debido a la incapacidad de reaccionar) y resina de fenolformaldehído lineal con grupos de rosina terminal.  
15

Independientemente de la retención de adherencia las formulaciones de resina preferibles se basan en una baja relación F/P. Para retención de adhesividad de hasta 8 días se prefiere la formulación TOR a la Gum con la excepción de la resina basada en Gum con una relación muy alta de Res/Ros. Una prestación adhesiva preferible tiene una pequeña diferencia entre adherencia después de 2 y 8 días y tiene lugar a baja relación F/P, pero ambas a una relación  
20 baja o alta de Res/Ros.

25

30

35

40

45

50

55

60

65

# ES 2 335 603 T3

## REIVINDICACIONES

- 5 1. Composición de caucho que comprende un caucho natural o sintético o una mezcla de estos cauchos, un adherente, y opcionalmente otros aditivos, **caracterizada** porque el adherente se prepara a partir de una rosina y una resina de alquifol aldehído del tipo resol.
- 10 2. Composición de caucho, de conformidad con la reivindicación 1, en donde el caucho sintético se selecciona del grupo constituido por caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de isopren isobutileno halogenado, caucho de nitrilo, caucho de nitrilo hidrogenado, EPDM y caucho de cloropreno o sus mezclas.
- 15 3. Composición de caucho, de conformidad con las reivindicaciones 1 o 2, en donde la rosina se elige del grupo constituido por gomorresina, colofonía de aceite de resina o colofonía de madera o sus mezclas.
- 15 4. Composición de caucho, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el alquifol se elige del grupo constituido por (para)-ter-butilfenol, (para)-nonilfenol, (para)-octilfenol, (para)-ter-octilfenol o sus mezclas.
- 20 5. Composición de caucho, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el aldehído se elige del grupo constituido por formaldehído, acetaldehído y aldehído propiónico.
- 25 6. Composición de caucho, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el adherente se prepara con una relación molar de resol frente a rosina de 2,0 a 6,0.
- 25 7. Composición de caucho, de conformidad con la reivindicación 6, en donde el adherente se prepara con una relación molar de resol frente a rosina de 2,2 a 5,6.
- 30 8. Composición de caucho, de conformidad con la reivindicación 7, en donde el adherente se prepara con una relación molar de resol frente a rosina de 3,93.
- 30 9. Composición de caucho, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en donde el resol se prepara con una relación molar de (form)aldehído frente a (para)-alquifol de 1,01 a 2,3.
- 35 10. Composición de caucho, de conformidad con la reivindicación 9, en donde el resol se prepara con una relación molar de (form)aldehído frente a (para)-alquifol de 1,1 a 1,9.
- 40 11. Composición de caucho, de conformidad con la reivindicación 10, en donde el resol se prepara con una relación molar de (form)aldehído frente a (para)-alquifol de 1,34.
- 40 12. Uso de resina de rosina resol, preparada a partir de una rosina y una resina de alquifol aldehído del tipo resol como un adherente para composiciones de caucho que comprende un caucho natural o sintético o una mezcla de estos cauchos.
- 45 13. Uso, de conformidad con la reivindicación 12 en donde el caucho sintético se elige del grupo constituido por caucho de butadieno, caucho de estireno-butadieno, caucho de isopren isobutileno halogenado, caucho de nitrilo, caucho de nitrilo hidrogenado, EPDM y caucho de cloropreno o sus mezclas.
- 50 14. Uso, de conformidad con las reivindicaciones 12 o 13 en donde la rosina se elige del grupo constituido por gomorresina, colofonia de aceite de resina o resina de madera o sus mezclas.
- 50 15. Uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 14, en donde el alquifol se elige del grupo constituido por (para)-ter-butilfenol, (para)-nonilfenol, (para)-octilfenol, (para)-ter-octilfenol o sus mezclas.
- 55 16. Uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 15, en donde el aldehído se elige del grupo constituido por formaldehído, acetaldehído y aldehído propiónico.
- 60 17. Uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 16, en donde la resina de rosina resol se prepara con una relación molar de resol frente a rosina de 2,0 a 6,0.
- 60 18. Uso, de conformidad con la reivindicación 17, en donde la resina de rosina resol se prepara con una relación molar de resol frente a rosina de 2,2 a 5,6.
- 65 19. Uso, de conformidad con la reivindicación 18, en donde la resina de rosina resol se prepara con una relación molar de resol frente a rosina de 3,93.
- 65 20. Uso, de conformidad con cualquiera de las reivindicaciones 12 a 19, en donde el resol resol se prepara con una relación molar de (form)aldehído frente a (para)-alquifol de 1,01 a 2,3.

## ES 2 335 603 T3

21. Uso, de conformidad con la reivindicación 20, en donde el resol se prepara con una relación molar de (form) aldehido frente a (para)-alquilfenol de 1,1 a 1,9.

22. Uso, de conformidad con la reivindicación 21, en donde el resol se prepara con una relación molar de (form) aldehido frente a (para)-alquilfenol de 1,34.

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Figura 1

