



(19)



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 298 685**

(51) Int. Cl.:  
**C08L 9/00** (2006.01)

(12)

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

(86) Número de solicitud europea: **04104191 .4**

(86) Fecha de presentación : **01.09.2004**

(87) Número de publicación de la solicitud: **1514900**

(87) Fecha de publicación de la solicitud: **16.03.2005**

(54) Título: **Neumático agrícola con banda de rodadura de composición de caucho que contiene un compuesto de almidón/plastificante.**

(30) Prioridad: **12.09.2003 US 502805 P**

(45) Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**16.05.2008**

(45) Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**16.05.2008**

(73) Titular/es:  
**THE GOODYEAR TIRE & RUBBER COMPANY**  
**1144 East Market Street**  
**Akron, Ohio 44316-0001, US**

(72) Inventor/es: **Lechtenboehmer, Annette;**  
**Corvasce, Filomeno Gennaro y**  
**Bernard, Carlo**

(74) Agente: **Tomás Gil, Tesifonte Enrique**

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

Neumático agrícola con banda de rodadura de composición de caucho que contiene un compuesto de almidón/plastificante.

**Campo de la invención**

Esta invención se refiere a un neumático agrícola, y más específicamente a un neumático de accionamiento de tractor agrícola, según la reivindicación 1.

**Antecedentes de la invención**

Los neumáticos de accionamiento de tractor agrícola son neumáticos destinados al servicio agrícola que tienen bandas de rodadura destinadas a engancharse al suelo, que son configurados con proyecciones de tacos significativamente distanciadas unas de otras de forma que la banda de rodadura del neumático de la rueda del tractor accionada pueda actuar un tanto como un engranaje para engancharse al suelo y de ese modo propulsar al tractor mismo a través del terreno.

Tales bandas de rodadura del neumático agrícola a causa de sus tacos ampliamente distanciados unos de otros, que se enganchan al terreno, tienen una proporción de superficie de recorrido neta de los tacos de banda de rodadura a las dimensiones brutas de la banda de rodadura (proporción neta a bruta expresada en términos de porcentaje de la superficie de recorrido de los tacos) en una gama de sólo el 15 por ciento al 22 por ciento en comparación con los neumáticos para turismos más convencionales que pueden tener una proporción neta a bruta más en una escala del 50 al 85 por ciento, porque es normalmente deseada para los neumáticos para los turismos que presenten una superficie de recorrido significativamente superior a la carretera y de ese modo un viaje más suave para el vehículo mismo.

Puede ser reconocido fácilmente que normalmente se hacen demandas significativas sobre la composición del caucho de las bandas de rodadura de neumáticos para este tipo de neumáticos accionados por tractor agrícola.

Por ejemplo, se puede esperar que tales neumáticos accionados por tractor agrícola sean capaces de propulsar el tractor a través del campo en medio de un suelo significativamente irregular y de rastrojos de cosecha. En consecuencia, se puede esperar que tales bandas de rodadura de neumáticos con los tacos de banda de rodadura significativamente distanciados unos de otros ayuden a engancharse la tierra para propulsar al tractor mismo así como para impedir que el barro y la suciedad se adhieran excesivamente a la parte hundida de la superficie de la banda de rodadura entre los tacos salientes como sería un problema si la banda de rodadura estuviera provista de tacos muy próximos entre sí y en consecuencia con una configuración de hendidura relativamente estrecha como por ejemplo las bandas de rodadura de neumáticos para turismos.

Una medida de tal configuración de la banda de rodadura del neumático accionado por tractor agrícola en su proporción arriba mencionada neta-bruta, donde la bruta es la huella de la banda de rodadura global, incluyendo la región intermedia entre los tacos y donde la neta representa la superficie de recorrido de la superficie externa de los tacos mismos.

En consecuencia, las consideraciones significativas para este tipo de neumáticos destinados al servicio agrícola como un neumático accionado por tractor agrícola incluyen resistencia adecuada a la abrasión tanto para la superficie de recorrido de los tacos de la banda de rodadura distanciados unos de los otros como la superficie intermedia expuesta significativamente entre los tacos de la banda de rodadura. Como la cantidad en la superficie de rodadura de los tacos de la banda de rodadura misma es relativamente pequeña, los tacos de la banda de rodadura individuales deben ser de una composición de caucho con propiedades físicas significativas tales como, por ejemplo, rigidez, resistencia al agrietamiento, resistencia al desgarre, un alto alargamiento, un módulo relativamente bajo en alargamientos grandes y buena resistencia al envejecimiento.

Para esta invención se ha provisto una composición de caucho para tales bandas de rodadura de neumáticos agrícolas de una composición de caucho a base de dieno conjugado que contiene un refuerzo particular como un compuesto complejo preformado de almidón/plastificante de un núcleo de partículas de almidón compuesto de un plastificante óptimamente minimizado y donde el compuesto del complejo almidón/plastificante es hecho reaccionar posteriormente con un polisulfuro de organosilano óptimamente minimizado *in situ* dentro del huésped elastomérico a base de dieno conjugado.

La composición de caucho contiene adicionalmente negro carbón que refuerza el caucho junto con un agente de acoplamiento para la combinación del compuesto de almidón/plastificante. Puede contener también opcionalmente agregados de refuerzo de sílice precipitado. La filosofía es proporcionar tal configuración de la banda de rodadura de neumático agrícola con una composición de caucho vulcanizado con azufre, con propiedades físicas mejoradas, donde el compuesto del complejo optimizado de almidón/plastificante proporciona una aportación significativa.

Históricamente, el almidón ha sido a veces propuesto para el uso en formulaciones de elastómeros para varios objetivos en forma de un compuesto de almidón/plastificante. Tal compuesto de almidón/plastificante se usa en conjunción con el relleno de refuerzo de negro carbón.

US-A-5,672,639 se refiere a una composición de caucho que contiene un compuesto de almidón/plastificante como

una banda de rodadura para un neumático donde el plastificante puede ser, por ejemplo, un poli(alcohol de etileno vinilo) y/o acetato de celulosa. La proporción de almidón a plastificante puede ser de, por ejemplo, 1/1 a 2/1.

US-A-6,273,163 y 6,458,871 se refieren a la preparación de una composición de caucho que contiene un refuerzo compuesto de almidón/plastificante junto con al menos una carga de refuerzo adicional (p. ej. negro carbón y/o sílice) donde un primer polisulfuro de organosilano es mezclado en una fase de mezcla no productiva inicial y un segundo polisulfuro de organosilano es mezclado en una fase de mezcla productiva posterior.

El término “phr” cuando se usa aquí, y según la práctica convencional, se refiere a “partes de un material respectivo por 100 partes en peso de caucho o elastómero”.

En la descripción de esta invención, los términos “caucho” y “elastómero”, como se usan aquí, pueden ser usados de forma intercambiable, a menos que esté prescrito lo contrario.

El término “sílice”, como se utiliza en este caso, se refiere a sílice amorfo sintético, particularmente agregados del mismo, tales como, por ejemplo, sílice precipitado y sílice ahumado y particularmente sílice precipitado.

Una referencia a la Tg de un elastómero se refiere a su temperatura de transición vítrea, que puede ser determinada convenientemente por un calorímetro de barrido diferencial a una velocidad de calentamiento de 10°C por minuto.

## Resumen y práctica de la invención

Conforme a esta invención, un neumático agrícola, preferiblemente un neumático accionado por un tractor agrícola, está provisto de una configuración de banda de rodadura circunferencial compuesta de tacos distanciados ampliamente el uno del otro principalmente en forma de barras alargadas que se extienden sustancialmente en diagonal a través de al menos una parte de la banda de rodadura, siendo la proporción de la anchura de un taco medio en relación con la longitud del taco de 1/10 a 1/3, siendo las alturas radiales de los tacos individuales mayores que la superficie de rodadura asociada del taco individual, donde dicha banda de rodadura tiene un valor neto-bruto en una gama de 15 a 22, alternativamente de 16 a 20 por ciento y donde dicha banda de rodadura es de una composición de caucho compuesta de, basada en partes en peso por 100 partes en peso de caucho (phr):

(A) 100 partes en peso de al menos un elastómero a base de dieno conjugado,

(B) 25 a 120, de forma alternativa 25 a 90, phr de una carga de refuerzo de elastómero compuesta por

(1) 25 a 120, de forma alternativa 25 a 90, phr de un compuesto de almidón/plastificante, o

(2) 1 a 20, de forma alternativa 5 a 10, phr de compuesto de plastificante sintético/almidón, y, correspondientemente 5 a 119, alternativamente 15 a 85, phr de negro carbón de refuerzo del caucho;

donde dicho almidón tiene una temperatura de reblandecimiento según ASTM N°. D1228 en una escala de 180°C a 220°C y donde dicho compuesto de almidón/plastificante tiene una temperatura de reblandecimiento en una gama de 110°C a 170°C según ASTM N°. D1228, y tiene una proporción en peso de plastificante/almidón en un rango de 0,1/1 a 0,6/1, alternativamente de 0,25/1 a 0,4/1; y

(C) opcionalmente un agente de acoplamiento para dicho compuesto de almidón/plastificante,

donde dicho agente de acoplamiento tiene una mitad reactiva con grupos hidróxilos contenidos en dicho compuesto de almidón/plastificante y otra mitad interactiva con dicho elastómero a base de dieno.

Las reivindicaciones secundarias se refieren a formas de realización preferidas de la invención.

Dicho agente de acoplamiento puede ser, por ejemplo, un bis(trietoxisililpropil)polisulfuro con un promedio de 2 a 4, normalmente preferiblemente un promedio en un rango de 2 a 2,6 átomos de azufre de conexión en su puente polisulfúrico en una proporción en peso de dicho agente de acoplamiento a dicho plastificante/almidón en un rango de 0,05/1 a 0,3/1.

Alternativamente se puede usar dicho agente de acoplamiento, que tiene una fracción de alcoxisilano para reaccionar con grupos hidróxilo en el compuesto de almidón/plastificante y grupos hidróxilo en sílice (p. ej. grupos de silanol) si se usa el sílice, y una funcionalidad de mercapto, o fracción, para la interacción con el(los) elastómero(s) a base de dieno. Representativo de tal agente de acoplamiento es, por ejemplo, un organomercapto alcoxisilano tal como, por ejemplo, el mercaptopropil trietoxisilano. Alternativamente se pueden usar tales agentes de acoplamiento con una funcionalidad mercapto, o la fracción, donde la funcionalidad de mercapto, o la fracción, ha sido bloqueada por una fracción que es en si misma lábil y en la cual la funcionalidad mercapto bloqueada es después desbloqueada bajo las condiciones de vulcanización del caucho de temperaturas elevadas para proporcionar la funcionalidad mercapto reactiva del caucho. Así se puede usar un organomercapto alcoxisilano apropiado tal como, por ejemplo, el mercaptopropil trietoxisilano, con su grupo de mercapto bloqueado por tal fracción (organomercapto trietoxisilano, o mercaptopropil trietoxisilano que tiene una fracción de mercapto bloqueada con una fracción que es capaz de ser desbloqueada a una temperatura elevada) para lo que su fracción de mercapto es luego desbloqueada durante la vulcanización de la composición de caucho asociada a una temperatura elevada tal como, por ejemplo, una temperatura en un rango de 140°C a 160°C. Por ejemplo, ver US-A-6.127.468, 6.204.339, 6.414.061, 6.528.673 y 6.608.125.

## ES 2 298 685 T3

Opcionalmente, dicha composición de caucho para dicha banda de rodadura del neumático accionado por un tractor agrícola contiene adicionalmente de 2 a 20, alternativamente de 2 a 5 phr de al menos una carga de refuerzo adicional y/o carga no de refuerzo seleccionada de al menos una de partículas de caucho vulcanizado, fibras cortas, arcilla de caolín, mica, talco, dióxido de titanio y piedra caliza.

Opcionalmente, dicha composición de caucho para dicha banda de rodadura de neumático accionado por un tractor agrícola contiene fibras cortas en una cantidad de 2 a 5 phr y son seleccionadas de fibras de al menos un material de nylon, aramida, poliéster y celulosa.

Un aspecto significativo de la composición de caucho para dicha banda de rodadura de neumático accionado por un tractor agrícola es el uso de una combinación cooperativa de:

(A) dicho compuesto de partículas de almidón/plastificante donde la proporción en peso del plastificante en relación al almidón es una proporción relativamente baja en un rango de 0,1/1 a 0,6/1, y

(B) dicho bis(3-trietoxisililpropil)polisulfuro en una proporción de éste a dicho compuesto de almidón/plastificante está en una proporción en peso relativamente baja en un rango de 0,1/1 a 0,5/1 o teniendo dicho organomercapto alcoxisilano una fracción de mercapto bloqueada que es capaz de ser desbloqueada o separada por calentamiento a una temperatura en un rango de 140°C a 160°C.

Como se analiza más adelante, preferiblemente, el plastificante está compuesto principalmente de un polímero de alcohol etilenovinílico, aunque puede contener aditivos o ser otros plastificantes. El polímero de alcohol etilenovinílico puede tener un peso molecular (promedio), por ejemplo, en el rango de 11.000 a 60.000. Puede tener, por ejemplo, una proporción en moles de alcohol vinílico/etileno de 60/40, aunque se espera que tal proporción pueda variar ligeramente.

Esta combinación de la proporción limitada relativamente baja de plastificante con respecto al almidón en dicho compuesto de almidón/plastificante junto con la proporción limitada de dicho agente de acoplamiento en relación a dicho compuesto de almidón/plastificante se considera aquí significativo para la composición de caucho de la banda de rodadura del neumático accionado por un tractor agrícola de esta invención con sus tacos significativamente distanciados unos de otros porque proporciona una capacidad de ajustar la curva de tensión/presión, es decir, la rigidez del caucho, para que la composición del caucho de los tacos de la banda de rodadura sean relativamente rígidos a alargamientos bajos como es indicado por una dureza Shore A relativamente alta a alargamientos bajos, teniendo aún valores modulares relativamente bajos a alargamientos relativamente altos.

Otro aspecto significativo de la invención es la configuración de la banda de rodadura del neumático accionado por un tractor agrícola compuesta de tacos distanciados los unos de los otros y que tienen una proporción de neto a bruto en un rango del 15 a 22 por ciento en combinación con la composición prescrita de caucho conteniendo almidón/plastificante.

Es importante presentar la banda de rodadura en una forma de un neumático accionado por un tractor agrícola destinado a endentarse con la tierra para ayudar a propulsar el tractor a través del campo de tierra y posiblemente rastrojos de cosecha como un engranaje de caucho que se endenta con el suelo y de este modo diferenciar tal banda de rodadura de una banda de rodadura de neumático de automóvil más convencional. Es en consecuencia importante apreciar que sólo relativamente pocos tacos de la banda de rodadura contactan normalmente la tierra en cualquier momento, que estos tacos pueden encontrar un suelo irregular, piedras y/o rastrojos de cosecha, y que en consecuencia los tacos individuales necesitan ser capaces de experimentar alargamientos locales relativamente altos, a corto plazo, y los tacos deberían ser capaces de resistir al rasgado, al agrietamiento y la penetración de objetos extraños.

Así, en una forma de realización preferida de la invención, el neumático agrícola es un neumático accionado por un tractor agrícola con una banda de rodadura que tiene una superficie de rodadura de tacos distanciados de forma significativa unos de otros diseñados para endentarse con el suelo de una composición de caucho compuesta de al menos un elastómero a base de dieno conjugado que contiene una dispersión acoplada de polisulfuro de organosilano *in situ* de carga de refuerzo como un compuesto complejo de almidón/plastificante preformado. La superficie de rodadura de la banda de rodadura del neumático accionado por un tractor agrícola en sí misma es de una configuración de tacos ampliamente distanciados unos de otros para proporcionar una proporción de superficie neta de rodadura de los tacos de la banda de rodadura en relación a las dimensiones brutas de la banda de rodadura (proporción entre neto y bruto expresado en términos de porcentaje de la superficie de rodaje de los tacos) en un rango del 15 al 20 por ciento. En consecuencia, desde un punto de vista operativo en el campo, normalmente unos pocos tacos tocan o se endentan en realidad con la tierra en cualquier momento. En consecuencia, tales tacos individuales de la banda de rodadura son deseablemente capaces de experimentar pesos localmente altos y deberían ser lo suficientemente rígidos para resistir alargamientos extensivos.

Es también significativo presentar los desafíos de la composición de caucho de la banda de rodadura del neumático accionado por el tractor agrícola con sus tacos significativamente distanciados unos de otros para tener un perfil modular adecuado de suficiente rigidez (Dureza Shore A) con alargamientos moderados y una rigidez relativamente baja (p. ej. el valor modular correspondiente) a alargamientos altos (p. ej. el valor de tracción en el máximo alargamiento), en combinación con una buena resistencia a la rasgadura y al agrietado, y buena resistencia al envejecimiento.

En consecuencia, el uso de una combinación de compuesto preformado de almidón/plastificante de la proporción

prescrita de plastificante en relación con el almidón es un aspecto significativo de la invención para la banda de rodadura del neumático accionado por un tractor agrícola junto con una reacción con un organosilano de un polisulfuro de organosilano in situ dentro del huésped de elastómero. En la práctica, el uso de un plastificante, particularmente una minimalización del plastificante, capaz de reaccionar con la fracción de organosilano del polisulfuro de organosilano presenta diferentes ventajas. El plastificante está destinado aquí a permitir una mejor separación de las partículas individuales de almidón por mecanismos de complexación con la molécula de amilosa en la parte externa de la partícula de almidón. La fracción de organosilano del polisulfuro de organosilano se utiliza para reaccionar con los grupos hidróxilo contenidos en el plastificante para de ese modo unir los grupos hidróxilo en la parte externa del plastificante al elastómero *in situ* dentro del huésped de elastómero. Esto sirve aquí para crear una cubierta de núcleo de plastificante alrededor de las partículas de almidón duro. Este mecanismo puede ser usado ventajosamente para ajustar las capacidades de refuerzo de la carga a base de almidón, donde el contenido del plastificante puede ser ajustado con el contenido de almidón para conseguir una proporción de almidón/plastificante inferior y de ese modo una interacción inferior de los grupos de amilosa en el almidón con el plastificante. Esto permite una capacidad de crear cubiertas de núcleo alrededor de las partículas de almidón para formar compuestos de plastificante/almidón que pueden favorecer que un rango de rigidez (p. ej. un rango de módulos corresponda a alargamientos diferentes) para el huésped de caucho que contiene tal compuesto. Como consecuencia, se puede observar aquí que se puede conseguir el perfil de deformación bajo tensiones de interés para la composición del caucho para la aplicación de la banda de rodadura accionada por el tractor agrícola (la rigidez arriba mencionada a alargamientos largos para promover una mejor resistencia al rasgado, rigidez suficiente en alargamientos moderados (representado por la dureza Shore) para favorecer una menor movilidad del bloque de la banda de rodadura, que puede también fomentar una menor penetración de objetos extraños (p. ej. rastrojo de cosecha), y promover un mejor comportamiento del neumático del tractor en carretera y un mejor acoplamiento en la tierra para varios tipos de terrenos).

El factor de movilidad del bloque de la banda de rodadura está previsto en el sentido de movilidad de los bloques de banda de rodadura, o tacos, o de la banda de rodadura del neumático agrícola. En este sentido, se desea que un bloque de banda de rodadura, o taco tenga la rigidez suficiente para promover el comportamiento adecuado de los neumáticos, es decir, la movilidad de la banda de rodadura del neumático, y que tal rigidez sea aquí también considerada de ayuda tras el contacto del taco con el rastrojo de cosecha, para promover el plegado del rastrojo de cosecha, o tallos, fuera del taco respectivo, que es también en el sentido de resistencia al rastrojo de un taco respectivo. No obstante, si el rastrojo de cosecha (p. ej. los tallos de cosecha) se encontrara de forma que no fuera fácilmente plegados fuera de un taco, entonces el taco debería tener como propiedad una buena resistencia al rasgado que es otra forma de resistencia al rastrojo de cosecha.

Se considera en este caso que el compuesto de almidón/plastificante requerido para esta invención con proporciones de plastificante/almidón en el rango de 0,1/1 a 0,6/1 tal y como se ha descrito anteriormente cumple estos objetivos de manera satisfactoria cuando se usa con la cantidad mínima de organosilano de un polisulfuro de organosilano en la composición del caucho con el compuesto de almidón/plastificante basado en la dispersión de la carga, es decir una proporción de peso del polisulfuro de organosilano en relación con el compuesto de almidón/plastificante en un rango de 0,05/1 a 0,3/1.

La fracción del reactivo acopiador con las superficies del compuesto de almidón/plastificante, es decir, el organosilano del polisulfuro de organosilano, es generalmente considerado aquí como capaz de reaccionar con al menos uno o más grupos hidróxilo en la superficie de la composición preformada de partículas de almidón/plastificante y posiblemente con otros grupos reactivos sobre el mismo.

En la práctica de esta invención, puede ser deseable que el compuesto de almidón/plastificante sea usado, por ejemplo, como una forma en polvo seco suelto o una forma granulada seca suelta. En la práctica, se desea que el plastificante sintético en sí mismo sea compatible con el almidón y tenga una temperatura de reblandecimiento inferior a la temperatura del reblandecimiento del almidón de forma que produzca el reblandecimiento de la mezcla del plastificante y el almidón a una temperatura más baja que el almidón solo. Este fenómeno de mezclas de polímeros compatibles de diferentes temperaturas de reblandecimiento que tienen una temperatura de reblandecimiento inferior a la temperatura de reblandecimiento máxima del(los) polímero(s) individual(es) en la mezcla es conocida por los expertos en la materia.

Para los objetivos de esta invención, el efecto plastificante para el compuesto de almidón/plastificante, (significando una temperatura de reblandecimiento del compuesto más baja que la temperatura de reblandecimiento del almidón), puede ser obtenido usando un plastificante polimérico tal como, por ejemplo, un polímero de alcohol etilenoalcohólico con una temperatura de reblandecimiento inferior a 160°C. Otros plastificantes y sus mezclas están contemplados para el uso en esta invención, con la condición de que tengan temperaturas de reblandecimiento inferiores a la temperatura de reblandecimiento del almidón, y preferiblemente inferiores a 160°C, que podría ser, por ejemplo, uno o más copolímeros y copolímeros hidrolizados seleccionados de copolímeros de etileno-acetato de vinilo con un contenido molar de acetato de vinilo de 5 a 90, de forma alternativa 20 a 70%, copolímeros de etileno-acrilato de glicidil y copolímeros de etileno-anhídrido maléico. Como se ha declarado aquí precedentemente las formas hidrolizadas de copolímeros también están contempladas aquí. Por ejemplo, los copolímeros correspondientes de etileno-alcohol vinílico, y los terpolímeros de etileno-alcohol vinílico-acetato pueden estar contemplados mientras tengan una temperatura de reblandecimiento inferior a la del almidón y preferiblemente más baja que 160°C.

En general, la mezcla del almidón y plastificante conlleva lo que está considerado o creído aquí como interacciones químicas y/o físicas entre el almidón y el plastificante.

## ES 2 298 685 T3

En general, el compuesto de plastificante/almidón puede tener una proporción en peso del plastificante en relación al almidón en un rango de 0,1/1 a 0,6/1, mientras que la composición de plastificante/almidón tenga el rango de temperatura de reblandecimiento requerida, y preferiblemente, sea capaz de ser un polvo seco suelto o granulados extrudidos, antes de ser mezclado con el(los) elastómero(s).

Mientras que el(los) plastificante(s) sintético(s) puede(n) tener una viscosidad natural a una temperatura ambiente o a 23°C y, así, ser considerado un líquido para los objetivos de esta descripción, el plastificante puede en realidad ser un líquido viscoso a temperatura ambiente, dado que hay que tener en cuenta que muchos plastificantes son poliméricos por naturaleza.

Ejemplos representativos de plastificantes sintéticos son, por ejemplo, el polímero de alcohol etilenovinílico, el acetato de celulosa y los diésteres de ácidos orgánicos dibásicos, mientras éstos tengan una temperatura de reblandecimiento suficientemente por debajo de la temperatura de reblandecimiento del almidón con el que éstos están siendo combinados, de forma que el compuesto de almidón/plastificante tenga el rango de temperatura de reblandecimiento requerida.

Preferiblemente, el plastificante sintético está compuesto de al menos un polímero de alcohol etilenovinílico y acetato de celulosa y más preferiblemente el plastificante está compuesto principalmente de polímero de alcohol etilenovinílico.

Por ejemplo, el mencionado polímero de alcohol etilenovinílico puede ser preparado polimerizando acetato de vinilo para formar un poliacetato de vinilo que posteriormente es hidrolizado (catalizado con ácido o base) para formar el polímero de alcohol etilenovinílico. Tal reacción del acetato de vinilo y la hidrolización del producto resultante es bien conocida para los expertos en la materia.

Por ejemplo, los copolímeros de alcohol vinílico/etileno (por ejemplo en una proporción de 60/40 moles) pueden ser obtenidos en formas de polvo en diferentes pesos moleculares y cristalinidades tal como, por ejemplo, un peso molecular de aproximadamente 11700 con un tamaño de partícula promedio de aproximadamente 11,5 micras o un peso molecular (peso medio) de aproximadamente 60.000 con un diámetro de partícula promedio inferior a 50 micras.

Varias mezclas de almidón y copolímeros de alcohol de etilenovinílico, es decir el polímero de alcohol etilenovinílico, pueden después ser preparadas según los procedimientos de mezcla bien conocidos por los expertos en la materia. Por ejemplo, se podría utilizar un procedimiento según una recitación en la publicación de patente de Bastioli, Bellotti y Del Tredii titulada *A Polymer Composition Including Destructured Starch And Ethylene Copolymer*, US-A-5.403.374.

Otros plastificantes pueden ser preparados, por ejemplo, y siempre que tengan la Tg apropiada y los requisitos de compatibilidad de almidón, haciendo reaccionar uno o más ácidos dibásicos orgánicos apropiados con diol(es) alifáticos o aromáticos en una reacción que podría denominarse a veces reacción de condensación de esterificación. Tales reacciones de esterificación son conocidas para los expertos en la materia.

En la práctica de esta invención, las cargas inorgánicas mencionadas pueden ser, por ejemplo, seleccionadas de uno o más de entre polvos de arcilla, de caolín, talco, fibras separadas cortas, polvos termoplásticos tales como partículas de polietileno y de polipropileno, u otra carga inorgánica de refuerzo o no de refuerzo.

Tales cargas de relleno inorgánicas adicionales están destinadas a ser exclusivas de o a no incluir pigmentos usados de forma convencional en la combinación o la preparación de composiciones de caucho tales como óxido de zinc y óxido de titanio.

Tales fibras adicionales cortas pueden ser, por ejemplo, de materiales poliméricos orgánicos tales como celulosa, aramida, nylon y poliéster.

En la práctica, dicho compuesto de plastificante sintético/almidón puede tener un contenido de humedad en un rango de cero a 30, de forma alternativa de uno a seis por ciento en peso.

En la práctica, el compuesto de almidón/plastificante puede ser usado como un sustituto parcial del refuerzo de negro carbón, dependiendo un tanto de las propiedades deseadas de la composición curada o vulcanizada del caucho de la banda de rodadura.

En la práctica, es generalmente preferido que el negro carbón que refuerza el caucho sea usado en conjunción con el compuesto de almidón en una cantidad de al menos 5 y preferiblemente al menos 35 phr de negro carbón, dependiendo ligeramente de la estructura del negro carbón. La estructura del negro carbón es a menudo representada por su valor DBP (dibutiltalato). Los negros carbón de refuerzo normalmente tienen un número DBP en una gama de 40 a 400 cc/100 gm, y más normalmente en una gama de 80 a 300 (ASTM D 1265). Si el contenido de negro carbón se usa con el propósito de suministrar una composición de elastómero con una conductividad eléctrica adecuada para retardar o prevenir la formación de una electricidad estática apreciable, una cantidad mínima de negro carbón en la composición de elastómero podría ser, por ejemplo, 10 phr si se usa un negro carbón de conducción eléctrica alta, de lo contrario normalmente se usa al menos 25 y a menudo al menos 35 phr de negro carbón.

Si se desea, y en una base práctica, es normalmente preferido que el agente de acoplamiento para el compuesto

## ES 2 298 685 T3

de almidón/plastificante pueda ser el mismo acopiador como podría ser usado para el refuerzo de sílice, si se usa el refuerzo de sílice. Así, se considera en este caso que la fracción del reactivo acopiador con la superficie del compuesto de almidón/plastificante es también reactivo con los grupos de hidróxilo (p. ej. SiOH), y otros grupos reactivos, normalmente en la superficie del sílice. Tal sílice, en caso de ser usado, es por ejemplo, un sílice precipitado sintético.

Es importante apreciar que el compuesto de almidón podría ser usado como una sustitución total del negro carbón, es decir, en lugar de negro carbón para la composición del caucho de la banda de rodadura del tractor. No obstante, se considera en este caso que el compuesto de almidón ha de ser usado normalmente en combinación con negro carbón normalmente como una sustitución parcial del negro carbón, para la composición del caucho de la banda de rodadura de tractor vulcanizable con azufre.

Es importante apreciar que aunque se puede usar el almidón en combinación con el compuesto de almidón/plastificante, estos no son considerados aquí como alternativas iguales. Así, mientras que el almidón puede a veces ser considerado adecuado como un refuerzo para la composición de elastómero con el agente de acoplamiento, el compuesto de almidón/plastificante en sí mismo puede ser considerado más deseable para algunas aplicaciones, incluso cuando es usado sin un agente de acoplamiento.

Si se usa el sílice como refuerzo junto con negro carbón, la proporción de peso del sílice en relación al negro carbón es preferentemente de una proporción de peso en un rango de 0,1/1 a 10/1, es decir al menos 0,1/1, alternativamente al menos 0,9/1, opcionalmente al menos 3/1 y a veces al menos 10/1.

La proporción en peso de dicho agente de acoplamiento de sílice respecto al compuesto de almidón/plastificante y sílice, si se usa el sílice, puede, por ejemplo, estar en un rango de 0,01/1 a 0,2/1 o incluso hasta 0,4/1, mientras la proporción de peso del polisulfuro de organosilano respecto al compuesto de almidón/plastificante está en el rango mencionado de 0,05/1 a 0,3/1, y alternativamente en un rango de 0,11/1 a 0,23/1.

El almidón es nombrado como compuesto de unidades de amilosa y/o unidades de amilopectina. Normalmente, el almidón está compuesto de una combinación de unidades de amilosa y de amilopectina en una proporción de 25/75. Aquí se cita un rango ligeramente más amplio de proporciones de unidades de amilosa respecto a las de amilopectina para proporcionar un almidón para el compuesto de almidón que interactúa con el plastificante de forma un tanto diferente. Por ejemplo, se considera en este caso que las proporciones adecuadas pueden ser de 20/80 hasta 100/0, aunque se considera que el rango más adecuado es de 15/85 a 35/65.

El almidón puede normalmente ser obtenido de plantas de origen natural, como se ha mencionado anteriormente. La composición de almidón/plastificante puede estar presente en varias formas granuladas como, por ejemplo, fibrillas, esferas o macromoléculas, que pueden, en un aspecto, depender un tanto de la proporción de amilosa respecto a la amilopectina en el almidón al igual que el contenido de plastificante en el compuesto.

La importancia relativa de tales formas del almidón es la diferencia en su refuerzo asociado con la morfología asociada de la carga. La morfología de la carga principalmente determina la forma final del compuesto de almidón dentro de la composición de elastómero. Además, la severidad de las condiciones de mezcla tal como una cizalladura elevada y la temperatura elevada pueden permitir optimizar la morfología de la carga final. Así, el compuesto de almidón, después de la mezcla, puede estar en una forma de una o más de las descritas arriba.

Es importante apreciar que el almidón en sí mismo es hidrofílico por naturaleza, lo que significa que tiene una tendencia fuerte a enlazar o absorber agua. Así, el contenido de humedad para el almidón y/o el compuesto de almidón ha sido previamente discutido aquí. Esta es considerada una característica importante o deseable en la práctica de esta invención porque el agua puede también actuar un tanto como un plastificante con el almidón y puede a veces asociarse con el plastificante mismo para el compuesto de almidón tal como el alcohol polivinílico y acetato de celulosa, u otro plastificante que tenga funciones similares, tales como ésteres de alcohol polivinílico y/o acetato de celulosa o cualquier plastificante que pueda reducir el punto de fusión del almidón.

Se pueden desarrollar varios grados de composición de almidón/plastificante para ser usados con varias composiciones de elastómero y condiciones de tratamiento.

Como se ha señalado anteriormente, el almidón normalmente tiene un punto de reblandecimiento en un rango de 180°C a 220°C, dependiendo en parte de la proporción de unidades de amilosa respecto a las de amilopectina, al igual que otros factores y, así, no se ablanda fácilmente cuando el caucho es mezclado de forma convencional, por ejemplo, a una temperatura en un rango de 140°C a 165°C. En consecuencia, después de que el caucho está mezclado, el almidón permanece en una forma sólida granulada, aunque puede hacerse un tanto alargado bajo fuerzas de cizalladura más altas generadas mientras el caucho se está mezclando con sus ingredientes de composición. Así, el almidón permanece ampliamente incompatible con el caucho y está normalmente presente en la composición del caucho en dominios individuales.

No obstante, ahora se considera aquí que suministrar almidón en forma de un compuesto de almidón de almidón y un plastificante es particularmente provechoso si se suministra una composición de este tipo con una temperatura de reblandecimiento en un rango de 110°C a 160°C.

Los plastificantes pueden normalmente ser combinados con el almidón tal como, por ejemplo, por procesos de mezcla física apropiada, particularmente procesos de mezcla que proporcionen una fuerza de cizalladura adecuada.

La combinación de almidón y, por ejemplo, alcohol polivinílico o acetato de celulosa, está denominada en este caso como un “compuesto”. Aunque puede que no se entienda el mecanismo exacto, se cree que la combinación no es una mezcla simple sino que es un resultado de interacciones físicas y/o químicas. Se cree que las interacciones conducen a una configuración donde las moléculas de almidón interactúan por medio de la amilosa con el alcohol de vinilo, por ejemplo, de la molécula de plastificante para formar complejos, implicando quizás un enredo de cadena. Se cree que las grandes moléculas individuales de amilosa están interconectadas en diferentes puntos por la molécula con las moléculas individuales de amilopectina como resultado de la unión de hidrógeno (que de lo contrario podría también estar en la naturaleza de las interacciones hidrofílicas).

Esto está considerado aquí como beneficioso, porque variando el contenido y/o las proporciones de los componentes naturales y sintéticos de la combinación de almidón se cree que es posible alterar el equilibrio entre las interacciones hidrofóbicas e hidrofílicas entre los componentes de almidón y el plastificante para permitir, por ejemplo, que la carga de un compuesto de almidón varíe en cuanto a la forma de partículas esféricas a fibrillas.

En particular, se considera en este caso que añadir un alcohol polivinílico al almidón para formar un compuesto de éste, particularmente cuando el alcohol polivinílico tiene una temperatura de reblandecimiento en un rango de 90°C a 130°C, puede ser provechoso para proporcionar un compuesto resultante de almidón/plastificante con una temperatura de reblandecimiento en un rango de 110°C a 160°C, y de este modo suministrar un compuesto de almidón para mezclar bien con una composición de caucho durante su fase de mezcla a una temperatura, por ejemplo, en un rango de 110°C a 165°C o 170°C.

Históricamente, cuanto más homogénea sea la dispersión de los componentes del compuesto de caucho en el caucho, mejores serán las propiedades vulcanizadas resultantes de ese caucho. Se considera en este caso que es una característica particular de esta invención que el compuesto de almidón se mezcle con la composición de caucho bajo altas condiciones de cizalladura y a una temperatura en un rango de 140°C a 165°C, de forma que se obtenga una dispersión muy buena en la mezcla de caucho obtenida. Esto está considerado aquí importante porque tras la mezcla de la composición de elastómero que contiene el compuesto de almidón/plastificante a una temperatura para alcanzar la temperatura del punto de fusión del compuesto, el compuesto de almidón contribuirá al desarrollo de altas fuerzas de cizalladura que es considerado beneficioso para la dispersión del ingrediente dentro de la composición del caucho. Por encima del punto de fusión del compuesto de almidón, por ejemplo, alrededor de 150°C, se fundirá y maximizará su reacción con el agente de acoplamiento.

En un aspecto, una composición de caucho de este tipo puede ser suministrada vulcanizada con azufre. La vulcanización con azufre es realizada de una manera convencional, es decir, por polimerizado bajo condiciones de temperatura y presión elevadas durante un periodo de tiempo adecuado.

En la práctica de esta invención, como se ha señalado anteriormente, la composición del caucho está compuesta de al menos un elastómero a base de dieno o caucho. Así, se considera que el elastómero es un elastómero vulcanizable con azufre. El elastómero a base de dieno puede ser seleccionado de al menos uno de homopolímeros de isopreno y 1,3-butadieno y copolímeros de isopreno y/o 1,3-butadieno con un compuesto de vinilo aromático seleccionado de al menos uno de estireno y alfa-metilestireno. En consecuencia, tal elastómero, o caucho, puede ser seleccionado, por ejemplo, de al menos uno de caucho cis 1,4-poliisopreno (natural y/o sintético, y preferiblemente caucho natural), caucho de 3,4-poliisopreno, cauchos de copolímero de estireno/butadieno, cauchos de copolímero de isopreno/butadieno, cauchos de copolímero de estireno/isopreno, cauchos de terpolímero de estireno/isopreno/butadieno, caucho de cis-1,4-polibutadieno y caucho de polibutadieno con un nivel medio o alto de vinilo con un contenido de 1,2-vinilo en un rango del 15 al 85 por ciento y copolímeros de butadieno/acrilonitrilo preparados por polimerización por emulsión. Tal caucho de polibutadieno con un nivel medio o alto de vinilo puede ser denominado más simplemente en este caso como polibutadieno con alto nivel de vinilo.

La composición del caucho es preferiblemente de al menos dos cauchos a base de dieno.

En un aspecto, se podría usar una polimerización por emulsión de estireno/butadieno (E-SBR) con un contenido en estireno relativamente convencional de 20 a 30 por ciento de estireno o, para algunas aplicaciones, un E-SBR con un contenido en estireno desde medio hasta relativamente elevado, es decir, un contenido de estireno combinado del 30 al 45 por ciento.

El contenido en estireno relativamente alto de 30 a 45 para el E-SBR puede ser considerado provechoso para aumentar la tracción o la resistencia a patinar de la banda de rodadura del neumático. La presencia del E-SBR en si misma está considerada provechosa para mejorar la procesabilidad de la mezcla de composición de elastómero sin vulcanizar, especialmente en comparación con una utilización de una polimerización en solución preparada SBR (S-SBR).

Por E-SBR preparado por polimerización por emulsión se entiende que el estireno y 1,3-butadieno están copolimerizados como una emulsión acuosa. El contenido de estireno combinado puede variar, por ejemplo, del 5 a 50 por ciento.

Los cauchos de copolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo preparados por polimerización por emulsión (E-SBAR) que contienen del 2 al 50 por ciento en peso de acrilonitrilo ligado en el terpolímero están también contemplados como cauchos a base de dieno para el uso en esta invención.



## ES 2 298 685 T3

La solución de polimerización preparada SBR (S-SBR) tiene normalmente un contenido de estireno en un rango del 5 al 50, preferiblemente del 9 al 36 por ciento. Su proporción de butadieno puede tener un contenido en vinilo en un rango del 10 al 50 por ciento. El S-SBR puede ser convenientemente preparado, por ejemplo, por catalización de litio orgánico en presencia de un solvente de hidrocarburo orgánico.

Un objetivo del uso de S-SBR es aumentar la resistencia de rodaje de los neumáticos, puesto que debería tender a promover una histéresis inferior para las composiciones de la banda de rodadura del neumático.

El caucho de 3,4-poliisopreno (3,4-PI) es considerado provechoso para aumentar la tracción del neumático cuando es usado en una composición de la banda de rodadura del neumático.

El 3,4-PI y el uso del mismo está descrito de forma más detallada en US-A-5.087.668.

El caucho de cis-1,4-polibutadieno (BR) está considerado provechoso para mejorar la resistencia al desgaste de la banda de rodadura del neumático o el desgaste de la banda de rodadura.

Dicho BR puede ser preparado, por ejemplo, por polimerización en solución orgánica de 1,3-butadieno.

El BR puede estar convenientemente caracterizado, por ejemplo, por tener al menos un contenido del 90 por ciento cis-1,4.

El cis-1,4-poliisopreno y cis-1,4-poliisopreno de caucho natural son conocidos para aquellos que están versados en la técnica del caucho.

Los pigmentos de sílice empleados de forma común usados en aplicaciones de compuestos de caucho pueden ser usados como el sílice en esta invención, incluyendo pigmentos de sílice pirogénicos y precipitados (sílice), aunque los sílices precipitados son preferidos.

Los pigmentos de sílice preferiblemente empleados en esta invención son sílices precipitados tales como, por ejemplo, los obtenidos mediante la acidificación de un silicato soluble, p. ej., silicato sódico.

Tales sílices pueden estar caracterizados, por ejemplo, por tener un área de superficie BET, medido usando gas de nitrógeno, preferiblemente en el rango de 40 a 600, y más normalmente en un rango de 50 a 300 metros cuadrados por gramo. El método BET de medición del área de la superficie está descrito en Journal of the American Chemical Society, volumen 60, página 304 (1930).

El sílice puede también estar normalmente caracterizado por el hecho de tener un valor de absorción de dibutilftalato (DBP) en un rango de 50 a 400, y más normalmente 100 a 300 cm<sup>3</sup>/100 g.

Varios sílices comercialmente disponibles pueden ser considerados para el uso en esta invención tal como, sólo por ejemplo aquí, y sin limitación, sílices comercialmente disponibles de Industrias PPG bajo la marca Hi-Sil registrada con designaciones 210, 243, etc; sílices disponibles de Ródano-Poulenc, con, por ejemplo, Zeosil 1165 MP y sílices disponibles en Degussa AG con, por ejemplo, designaciones VN2 y VN3, al igual que otras calidades de sílice, particularmente sílices precipitados, que pueden ser usados para el refuerzo de elastómero.

Los expertos en la materia entenderán fácilmente que la composición de caucho estaría compuesta por métodos generalmente conocidos en la técnica de la composición del caucho, tal como mezclar los diversos ingredientes de los cauchos vulcanizables con azufre con varios materiales aditivos usados de forma común tal como, por ejemplo, ayudas para la vulcanización, tal como azufre, activadores, ralentizadores y aceleradores, aditivos de tratamiento, tales como aceites, resinas incluyendo resinas aglutinadoras, sílices, y plastificantes, productos de relleno, pigmentos, ácido graso, óxido de zinc, ceras, antioxidantes y antiozonantes, productos peptizantes y materiales de refuerzo tal como, por ejemplo, negro carbón. Como saben los expertos en la materia, dependiendo del uso pretendido del azufre vulcanizable y del material vulcanizado con azufre (cauchos), los aditivos anteriormente mencionados son seleccionados y usados comúnmente en cantidades convencionales.

Las cantidades típicas de resinas aglutinadoras comprenden de 0,5 a 10 phr. Las cantidades típicas de ayudas de procesamiento comprenden de 1 a 50 phr. Dichas ayudas de procesamiento pueden incluir, por ejemplo, aceites aromáticos, nafténicos y/o aceites de tratamiento parafínicos. Las cantidades típicas de antioxidantes comprenden de 1 a 5 phr. Los antioxidantes representativos pueden ser, por ejemplo, difenil-p-fenilenodiamina. Las cantidades típicas de antiozonantes comprenden de 1 a 5 phr. Las cantidades típicas de ácidos grasos que pueden incluir ácido esteárico comprenden de 0,5 a 3 phr. Las cantidades típicas de óxido de zinc comprenden de 1 a 10 phr. Las cantidades típicas de ceras comprenden 1 a 5 ppc. Las ceras microcristalinas son usadas a menudo. Las cantidades típicas de peptizantes comprenden 0,1 a 1 phr.

La vulcanización es conducida en presencia de un agente vulcanizante sulfúrico. Ejemplos de agentes de vulcanización sulfúrica adecuados incluyen azufre elemental (azufre libre) o agentes vulcanizantes donantes de azufre, por ejemplo, un disulfuro de amina, polisulfuro polimérico o aductos de olefina de azufre. Preferiblemente, el agente vulcanizante sulfúrico es azufre elemental. Como saben los expertos en la materia, los agentes de vulcanización sulfúrica son usados en una cantidad que varía de 0,5 a 4 phr.

Los aceleradores se utilizan para controlar el tiempo y/o la temperatura requerido para la vulcanización y para me-

jorar las propiedades del vulcanizado. En una forma de realización se puede usar un único sistema de aceleración, es decir, acelerador primario. De forma convencional y preferiblemente se usa un acelerador(es) primario en cantidades totales que van de 0,5 a 4. En otra forma de realización se podrían usar combinaciones de un acelerador primario y secundario usando el acelerador secundario en cantidades más pequeñas (de 0,05 a 3 phr) para activar y para mejorar las propiedades del vulcanizado. Además, se pueden usar aceleradores de acción retardada que no son influidos por temperaturas de tratamiento normal sino que producen una polimerización satisfactoria a temperaturas de vulcanización comunes. Pueden ser usados también ralentizadores de la vulcanización. Los tipos adecuados de aceleradores que pueden ser usados en la presente invención son aminas, disulfuros, guanidinas, tioureas, tiazoles, tiuramos, sulfenamidas, ditiocarbamatos y xantatos. Preferiblemente, el acelerador primario es una sulfenamida. Si se usa un segundo acelerador, el acelerador secundario es preferiblemente una guanidina, un ditiocarbamato o un compuesto de tiuramo.

La mezcla de la composición de caucho es normalmente hecha en al menos dos fases, es decir, al menos una fase no productiva seguida de una fase de mezcla productiva. Los agentes vulcanizantes finales son normalmente mezclados en la fase final que es llamada de forma convencional la fase de mezcla "productiva", donde la mezcla normalmente ocurre a una temperatura, o temperatura definitiva, más baja que la(s) temperatura(s) de mezcla de la fase precedente no productiva de mezcla. El caucho, el compuesto de almidón y las cargas tales como el negro carbón y sílice opcional y aco-plador, y/o las cargas que no son negro carbón ni sílice, son mezclados en una o más fases de mezcla no productivas.

La invención puede ser mejor entendida con referencia a los ejemplos siguientes donde las partes y porcentajes son indicados en peso a menos que se indique lo contrario.

#### Ejemplo I

Se prepara una composición de caucho compuesta por compuesto de almidón/plastificante, la combinación de elastómero y resinas y se identifica aquí como Muestra.

Las composiciones de caucho fueron preparadas en un mezclador interno de caucho usando diferentes fases de mezcla, es decir, una fase de mezcla no productiva, en la que los ingredientes excepto el agente vulcanizante sulfúrico y el acelerador de vulcanización son mezclados durante aproximadamente seis minutos a una temperatura de 160°C, retirados del mezclador, puestos fuera en capas y dejados enfriar por debajo de 40°C.

La composición resultante de caucho es después mezclada en una fase productiva de mezcla en un mezclador interno de caucho donde el agente vulcanizante de azufre y el acelerador son añadidos durante dos minutos a una temperatura de 120°C.

La composición de caucho de la mezcla en las fases de mezcla secuenciales no productivas y productivas es bien conocida por los expertos en la materia.

Las formulaciones para las muestras de control A y B y para las muestras C y D son mostradas en la Tabla 1 siguiente.

TABLA 1

Material	Control Muestra A	Control Muestra B	Muestra C	Muestra D
Escala de mezcla no productiva (a 160°C)	A	B	C	D
Caucho natural <sup>1</sup>	50	50	50	5
Caucho de estireno butadieno <sup>2</sup>	50	50	50	50
Negro carbón (N220) <sup>4</sup>	65	58	58	63
Almidón/plastificante A <sup>5</sup>	0	6	0	0
Almidón/plastificante B <sup>6</sup>	0	0	6	0
Aceite de tratamiento aromático del caucho <sup>7</sup>	13,5	13,5	10,0	11,5
Oxido de zinc	4	3	3	3
Acido graso	2	2	2	2
Resina(s) <sup>9</sup>	1	3	3	3
Antioxidante <sup>10</sup>	4	3	4,3	4,3
tetrasulfuro de bis-(3-trietoxisililpropilo)	0	2,75	1,5	1,65
Etapa de mezcla productiva (hasta 120°)				
Azufre	1,8	1,1	1	1,05
Acelerador (es)	1,65	1,65	1,75	1,75
<sup>1</sup> Caucho natural de Cis -1,4-poliisopreno				

<sup>2</sup>Elastómero de copolímero de estireno/butadieno, polimerización por emulsión preparada conteniendo aproximadamente 23,5 por ciento de estireno obtenido como SBR 1721 de la Compañía Enichem

<sup>3</sup>Elastómero de copolímero de estireno/butadieno, polimerización por emulsión preparada conteniendo aproximadamente 23,5 por ciento de estireno y aproximadamente 37,5 partes en peso por 100 partes en peso del elastómero de aceite diluyente obtenido como Cariflex S5820 de la Compañía Shell

<sup>4</sup>N-220 negro carbón, una designación ASTM.

<sup>5</sup>Compuesto de almidón y plastificante de polímero de alcohol etilenovinílico) en una proporción en peso del plastificante en relación al almidón de 0,6/1 con una temperatura de reblandecimiento según ASTM N°. D1228 de aproximadamente 142°C; donde el almidón está compuesto de unidades de amilosa y unidades de amilopectina en una proporción en peso de 1/3 y un contenido de humedad del 5 por ciento en peso obtenido como Mater Bi 1128R de la Compañía Novamont-Montedison

<sup>6</sup>Compuesto de almidón y plastificante de polímero de alcohol etilenovinílico en una proporción en peso de plastificante en relación al almidón de 0,38/1 con una temperatura de reblandecimiento según ASTM N°. D1228 de aproximadamente 132°C; donde el almidón está compuesto de unidades de amilosa y unidades de amilopectina en una proporción en peso de 1/3 y un contenido de humedad de aproximadamente 5 por ciento en peso obtenido como Mater Bi 1128R de la Compañía Novamont-Montedison

<sup>7</sup>Del tipo aromático alto

<sup>8</sup>Ácido primariamente esteárico

<sup>9</sup>Resinas como una resina aglutinadora de alquilo-fenol-formaldehído como SP1068 de la Compañía Schenectady, como una resina alifática y aromática como Struktol 40MS de la compañía Schill & Seilacher y como una resina de hidrocarburo reactiva al calor como NECIRES SF21 0 de la Compañía Nevcin

<sup>10</sup>Del tipo mezclado de aril-p-fenilenodiaminas

<sup>11</sup>Un acoplador como un compuesto activo al 50% compuesto por un tetrasulfuro de organosilano y negro carbón en una proporción en peso de 50/50 disponible como material X50S de Degussa AG. Técnicamente el polisulfuro de organosilano se entiende que es una combinación o mezcla donde el puente de polisulfuro promedio contiene de 3,5 a 4 átomos de sulfuro de conexión, aunque la mezcla puede contener tales polisulfuros con un rango de 2 a 8 átomos de sulfuro de conexión.

<sup>12</sup>N-tert.-butil-2-benzotiazilsulfenamida y difenilguanidina en el caso de las muestras A y B y diciclohexilamino-benzotiacilo y disulfuro de dibenzotiazilo en el caso de las muestras C y D.

## ES 2 298 685 T3

Varias propiedades físicas para las muestras de caucho de la tabla 1 son proporcionadas en la siguiente tabla 2.

TABLA 2

	Muestras			
	Control	Control		
	Muestra A	Muestra B	Muestra C	Muestra D
Compuesto de almidón A	0	6	0	0
Compuesto de almidón B	0	0	6	0
Compuesto de agente de acoplamiento (agente de acoplamiento en negro carbón)	0	2,75	1,50	1,65
<u>Deformación bajo tensiones, polimerización 74 minutos a 160° C</u>				
Módulo (anillo) 300%	7,7	6,9	5,4	5,4
Resistencia tensional máxima (MPa)	17,2	15,9	16,4	16,0
Alargamiento máximo (%)	563	597	692	667
Energía <sup>1</sup> específica de resistencia (MPa)	36,5	37	43	40,1
<u>Resistencia al rasgado<sup>2</sup> test de resistencia a 100° C</u>				
Adhesión de la propia piel (N/MN)	30	37	44	40
Dureza Shore A (23° C)	60,2	55,7	55,4	54,6
<u>Deformación bajo tensiones por envejecimiento, polimerización 74 minutos a 160° C; envejecimiento de 3 días al aire a 90° C</u>				
Módulo (anillo) 300 % (MPa)	10,5	8,8	6,8	8,0
Máxima resistencia tensional (MPa)	14	14,6	15	15,8
Alargamiento máximo (%)	403	447	569	530
Energía <sup>1</sup> específica de rasgado (MPa)	23	29	36,3	35,9
Dureza Shore A (23°C) 64,2	58,8	58,10	59,1	
<u>Deformación bajo tensiones por envejecimiento, polimerización 74 minutos a 160° C; envejecimiento de 14 días al aire a 60° C</u>				
Módulo (anillo) 300 % (MPa)	9,4	8,1	6,5	6,8
Máxima resistencia tensional (MPa)	16,2	15,6	16,10	16,2
Prolongación máxima (%)	493	545	644	612
Energía específica del rasgado <sup>1</sup> (MPa)	31	34	41	39
<u>Resistencia al rasgado<sup>2</sup>, test de resistencia a 100°C</u>				
Adhesión de la propia piel (N/MN)	36	45,7	42	
Dureza Shore A (23°)	63,60	59,10	58,7	57,4

<sup>1</sup>La energía específica de rasgado está determinada por el área bajo la curva de esfuerzo-distensión hasta la rotura.

<sup>2</sup>La prueba de resistencia al rasgado fue hecha para determinar la adhesión interfacial de una composición de caucho (Muestra) a la misma. La adhesión interfacial fue determinada polimerizando una muestra de composición de caucho contra otra composición de caucho de la misma muestra con una película de Mylar (con una ventana de corte en la película de Mylar) colocada entre las composiciones de caucho. La resistencia al desgarramiento fue determinada arrastrando una composición de caucho polimerizada fuera de otra en un ángulo recto con las dos extremidades siendo de ese modo separadas en un ángulo de 180° respecto a la otra usando una máquina de Instron. El área de contacto polimerizado fue formada por colocación de una hoja de Mylar, con una ventana de corte en la hoja de Mylar, entre las composiciones de caucho durante la polimerización a través de la ventana en la película de Mylar, que permitía que los dos materiales entraran en contacto entre sí durante la polimerización. La "resistencia al rasgado" es denominada a veces "adhesión de la piel".

Los resultados proporcionados en la tabla 2 para la muestra C, que contenían el compuesto B de almidón/plastificante con la baja proporción de plastificante/almidón de 0,38/1 y la baja proporción de agente de acoplamiento/compuesto, son considerados aquí destacables.

En particular, la muestra C, en comparación con la muestra de control A, (sin el compuesto de almidón/plastificante), consiguió una combinación significativa de

- (A) alargamiento máximo relativamente alto de 692 por ciento (contra 563 por ciento para la muestra A),
- (B) resistencia a la tensión relativamente baja de 16,4 MPa (contra 17,2 MPa para la muestra A),
- (C) energía de rasgado relativamente alta de 43 MPa (contra 36,5 MPa para la muestra A),
- (D) adhesión de la piel relativamente alta de 44 N/MM (contra 30 N/MM para la muestra A), y
- (E) dureza Shore A aceptable (55,1) (contra 62 para la muestra A).

La relación de la combinación de una rigidez relativamente baja a un alargamiento alto, indicada por el alargamiento máximo y la energía de rasgado es también considerado aquí significativo para este tipo de banda de rodadura de neumático de rueda accionada por un tractor.

Dichos resultados son incluso más destacables cuando se considera el envejecimiento de las Muestras, donde las propiedades de la Muestra C mostraban comparativamente un cambio significativamente menor, es decir, para la prueba de envejecimiento de 14 días:

- (A) una reducción en el alargamiento máximo de sólo aproximadamente el 7 por ciento para la Muestra C contra una reducción de aproximadamente el 12 por ciento para la Muestra de control A,
- (B) un aumento en la resistencia a la tracción máxima de sólo aproximadamente el 2 por ciento para la Muestra C contra un aumento de aproximadamente el 6 por ciento para la muestra de control A,
- (C) una reducción en energía de rasgado de aproximadamente el 5 por ciento para la muestra C contra una reducción de aproximadamente el 15 por ciento para la Muestra de control A, y
- (D) un aumento en la resistencia al desgarramiento de aproximadamente el 4 por ciento para la muestra C contra una reducción de aproximadamente el 13 por ciento para la Muestra de control A.

La importancia del fenómeno de envejecimiento es fácilmente apreciable, porque se desea que la banda de rodadura del neumático de la rueda impulsada por el tractor mantenga sustancialmente propiedades físicas significativas para un periodo aceptable de tiempo de trabajo.

## ES 2 298 685 T3

Se puede ver también una relación comparativamente similar entre la Muestra C (usando el compuesto de almidón/plastificante de una proporción de plastificante/almidón baja) y la Muestra B (usando el compuesto de almidón/plastificante de la proporción significativamente más alta de plastificante/almidón), al menos en cuanto respecta a la energía de rasgado en la experiencia de envejecimiento, siendo los resultados vistos aquí para la muestra C significativamente superiores a los de la Muestra B.

Las diferencias comparativas observadas arriba entre la Muestra C y la Muestra de control A, particularmente después del envejecimiento de las muestras respectivas, son consideradas aquí significativas para una banda de rodadura de neumático de tractor con sus tacos significativamente distanciados unos de otros y la operación destinada a endentarse con el terreno.

### Ejemplo II

Estos experimentos se hicieron para examinar el efecto de la proporción del agente de acoplamiento, es decir, el polisulfuro organosilano al compuesto B de almidón/plastificante, es decir el compuesto de almidón/plastificante con la proporción de plastificante/almidón inferior de 0,28/1.

Las formulaciones son mostradas en la siguiente Tabla 3 con los ingredientes y el proceso de mezcla indicados previamente descritos en el Ejemplo I.

Las muestras son identificadas como Muestra de Control E y Muestras F y G. La Muestra G es similar a la Muestra C del Ejemplo I.

(Tabla pasa a página siguiente)

# ES 2 298 685 T3

TABLA 3

Material	Control		
	Muestra E	Muestra F	Muestra G
<b>Primera fase de mezcla no productiva (a 160°C)</b>			
Caucho natural <sup>1</sup>	50	50	50
Caucho de estireno/butadieno <sup>2</sup>	2	20	20
Caucho de estireno/butadieno <sup>3</sup>	41,25	41,25	41,25
Negro carbón (N220) <sup>4</sup>	62,5	57,5	57,5
Almidón/plastificante B <sup>5</sup>	0	6	6
Aceite aromático de tratamiento de caucho <sup>7</sup>	10	10	10
Óxido de zinc	3	3	3
Ácido graso <sup>8</sup>	2	2	2
Resina(s) <sup>9</sup>	1	3	3
Antioxidante <sup>10</sup>	3,3	3,3	3,3
Bis-(3-trietoxisililpropil)tetrasulfuro <sup>11</sup>	0	2,75	1,5
<b>Fase de mezcla productiva (a 120°C)</b>			
Azufre	1,0	1,0	1,0
Acelerador(es) <sup>12</sup>	1,65	1,65	1,75
<sup>1</sup> Caucho natural de cis-1,4-poliisopreno <sup>2</sup> Elastómero de copolímero de estireno/butadieno, polimerización por emulsión preparada, conteniendoaproximadamente 23,5% de estireno obtenido como SBR 1721 de la empresa Enichem <sup>3</sup> Elastómero de copolímero de estireno/butadieno, emulsión preparada por polimerización, conteniendo aproximadamente 23,5% de estireno y conteniendo 37,5 partes en peso por 100 partes en peso de elastómero de un aceite diluyente obtenido como Cariflex S5820 de la empresa Shell <sup>4</sup> N-220 negro carbón, una designación de ASTM <sup>5</sup> Un compuesto de almidón y plastificante de polímero de alcohol etilenvinílico en una proporción en peso de plastificante en relación al almidón de 0,38/1 con una temperatura de reblandecimiento según ASTM N°. D1228 de aproximadamente 132°C; donde el almidón está compuesto de unidades de amilosa y unidades de amilopectina en una proporción en peso de 1/3 y un contenido de humedad del 5% en peso obtenido como Mater Bi 1128R de la empresa Novamont - Montedison <sup>7</sup> Del tipo aromático bajo <sup>8</sup> Ácido primariamente esteárico <sup>9</sup> Resinas como resina adherente novolac de alquil-fenol-formaldehído como SP1068 de la empresa Schenectadi, como una resina alifática y aromática de hidrocarburo como Struktol 40MS de la empresa Schill & Seilacher y como una resina de hidrocarburo reactiva al calor como NECIRES SF210 de la empresa Nevcin <sup>10</sup> Del tipo de mezclado de aril-p-fenilenodiaminas			

<sup>11</sup>Un acoplador como un compuesto activo al 50% compuesto por un tetrasulfuro de organosilano y negro carbón en una proporción del 50/50 en peso disponible como material X50S de Degussa AG. Técnicamente se entiende por polisulfuro de organosilano un compuesto o mezcla donde el puente medio de polisulfuro contiene de 3,5 a 4 átomos de sulfuro de conexión, aunque la mezcla puede contener polisulfuros de este tipo con un rango de 2 a 8 átomos de sulfuro de conexión.

<sup>12</sup>N-tert.-butil-2-benzotiazilsulfenamida y guanidina de difenilo

Varias propiedades físicas de las muestras de caucho de la tabla 3 están indicadas en la siguiente tabla 4.

TABLA 4

	Muestras		
	Control		
	Muestra E	Muestra F	Muestra G
Compuesto de almidón B	0	6	6
Compuesto de agente de acoplamiento (agente de acoplamiento en negro carbón)	2,5	2,5	1,5
<b>Deformación bajo tensiones (23°C), polimerización 74 minutos a 160°C</b>			
100% módulo (anillo) (MPa)	1,3	1,2	1,2
300% módulo (anillo) (MPa)	6,4	5,9	5,5
Máxima resistencia a la tensión (MPa)	16,9	16,1	16,3
Alargamiento máximo (%)	628	648	664
Dureza Shore A (23°C)	56,1	56,7	55,1
Rebote Zwick (23°C)	36,6	36,6	37,1
Rebote Zwick (100°C)	49,6	48,6	48,8
Resistencia al desgarramiento, prueba de resistencia a 100° C			
Adhesión de la propia piel (N/MM)	39,1	41,9	41,3
<b>Propiedades de extensión envejecidas (23° C), polimerización 74 minutos a 160° C</b>			
<b>Envejecido 3 días en el aire a 90°C</b>			
100% módulo (anillo) (MPa)	1,7	1,7	1,6
300% módulo (anillo) (MPa)	7,9	7,3	6,9
Resistencia máxima a la tensión (MPa)	15,3	14,7	14,6
Alargamiento máximo (%)	557	583	603
Dureza Shore A (23° C)	62	60,5	60,1
<b>Propiedades de extensión envejecidas (23° C) polimerización 74 minutos a 160° C Envejecido 14 días en aire a 60° C</b>			
100% módulo (anillo) (MPa)	1,7	1,6	1,5
300% módulo (anillo) (MPa)	7,9	7,2	6,8



## ES 2 298 685 T3

<b>Resistencia máxima a la tensión (MPa)</b>	<b>16,4</b>	<b>16,3</b>	<b>15,4</b>
<b>Alargamiento máximo (%)</b>	<b>574</b>	<b>607</b>	<b>602</b>
<b>Dureza Shore A (23° C)</b>	<b>62,3</b>	<b>59,4</b>	<b>61,1</b>
<b>Resistencia al desgarramiento, prueba de resistencia a 100°C</b>			
<b>Adhesión de la propia piel (N/MM)</b>	<b>33,4</b>	<b>30,2</b>	<b>37,1</b>

En la tabla 4 se puede ver que el nivel del agente de acoplamiento fue ajustado en las muestras F y G para proporcionar composiciones de caucho con una dureza no envejecida Shore A (23°C) similar a la muestra de control E con un valor Shore A de 56,1. Por ejemplo, la muestra F mostraba un valor Shore A de 56,7 que era similar al de la muestra de control E y la muestra G exhibía un valor Shore A de 55,1, que es ligeramente inferior al de la muestra de control E.

En consecuencia, en la medida en que se refiere a la dureza de este caucho, las durezas Shore A para las muestras F y G eran similares a la muestra de control E.

No obstante, se puede ver fácilmente que se obtuvieron valores modulares inferiores al 300 por ciento para las muestras F (valor de 59 MPa) y G (valor de 55 MPa), en comparación con muestra de control E (valor de 64 MPa). Se reconoce que el 300 por ciento del módulo representa la tensión a un alargamiento del 300 por ciento.

Se debe apreciar que se observaron valores inferiores del módulo del 300 por ciento para las muestras mientras que se obtenían alargamientos máximos significativamente más altos para la muestra F (valor del 648 por ciento) y muestra G (valor del 664 por ciento) en comparación con la muestra de control E (valor del 628 por ciento), combinadas con una tensión máxima comparable a la rotura.

Esto indica que se puede obtener una rigidez significativa (valores de dureza Shore A) para las muestras mientras se tienen resistencias a la tracción máximas adecuadas a alargamientos máximos relativamente altos.

Esto es considerado aquí importante para los neumáticos impulsados por un tractor agrícola que tienen tacos significativamente distanciados unos de otros con la aplicación destinada a endentarse al terreno porque la rigidez del taco proporciona estabilidad al comportamiento del neumático y transmisión de la fuerza (momento) a la tierra, blandura del taco para disipar la energía del rasgado y resistencia a la rotura bajo deformaciones localmente altas, es decir, alargamientos.

### Referencias citadas en la descripción

*Esta lista de referencias citadas por el solicitante fue recopilada exclusivamente para la información del lector y no forma parte del documento de patente europea. La misma ha sido confeccionada con la mayor diligencia; la OEP sin embargo no asume responsabilidad alguna por eventuales errores u omisiones.*

### Documentos de patente citados en la descripción

- US 5672639 A [0011]
- US 6273163 A [0012]
- US 6458871 A [0012]
- US 6127468 A [0020]
- US 6204339 A [0020]
- US 6414061 A [0020]
- US 6528673 A [0020]
- US 6608125 A [0020]
- US 5403374 A [0043]
- US 5087668 A [0078]

### Bibliografía distinta de patentes citada en la descripción

*Journal of the American Chemical Society. 1930, vol. 60, 304*

## REIVINDICACIONES

1. Neumático agrícola, especialmente neumático accionado por un tractor agrícola, con una configuración de banda de rodadura circunferencial, que comprende fundamentalmente tacos elevados distanciados unos de otros que se extienden en forma de barras alargadas sustancialmente de forma diagonal a través de al menos una parte de la banda de rodadura con una anchura media de la superficie externa de rodadura en proporción a la longitud del taco de 1/10 a 1/3, y una altura media de los tacos individuales mayor que la superficie de rodadura asociada del taco individual, mostrando dicha banda de rodadura un valor neto a bruto en un rango de 15 a 22 por ciento, **caracterizado** por el hecho de que dicha banda de rodadura del neumático de tractor agrícola comprende una composición de caucho compuesta de, tomando como base partes en peso, por cada 100 partes en peso (phr) de caucho:

(A) 100 partes en peso de al menos un elastómero a base de dieno conjugado,

(B) 25 a 120 phr de al menos una carga de refuerzo de elastómero compuesta de

(1) 25 a 120 phr de un compuesto de almidón/plastificante, o

(2) 1 a 20 phr de compuesto de almidón y plastificante sintético, y, correspondientemente 5 a 119 phr de negro carbón de refuerzo del caucho;

donde dicho almidón tiene una temperatura de reblandecimiento según ASTM N°. D1228 en un rango de 180°C a 220°C y donde dicho compuesto de almidón/plastificante tiene una temperatura de reblandecimiento en un rango de 110°C a 170°C según ASTM N°. D1228, y tiene una proporción en peso de plastificante/almidón en un rango de 0,1/1 a 0,6/1; y

(C) opcionalmente un agente de acoplamiento para dicho compuesto de almidón/plastificante que tiene una fracción reactiva con grupos hidróxilo contenidos en dicho compuestos de almidón/plastificante y otra fracción interactiva con dicho(s) elastómero(s) a base de dieno.

2. Neumático según la reivindicación 1, donde dicha composición de caucho para dicha banda de rodadura contiene un agente de acoplamiento como

(A) bis (3-trietoxisililpropil)polisulfuro con un promedio de 2 a 4 átomos de sulfuro de conexión en su puente polisulfúrico, donde la proporción en peso de dicho agente de acoplamiento en relación con el compuesto de almidón/plastificante está en un rango de 0,05/1 a 0,3/1, o

(B) un organomercapto alcoxisilano que tiene su fracción de mercapto bloqueada, donde la fracción de mercapto bloqueada puede ser desbloqueada por calentamiento a una temperatura dentro de un rango de 140°C a 160°C.

3. Neumático según la reivindicación 2, donde dicho agente de acoplamiento es bis(3-trietoxisililpropil)polisulfuro con un promedio de 2 a 2,6 átomos de sulfuro de conexión en su puente polisulfúrico o un mercaptopropil trietoxisilano.

4. Neumático de cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde dicha composición de caucho para dicho neumático contiene adicionalmente de 10 a 40 phr de sílice amorfo precipitado.

5. Neumático según al menos una de las reivindicaciones precedentes, donde el caucho de la banda de rodadura está compuesto de:

(A) 100 partes en peso de al menos un elastómero a base de dieno conjugado,

(B) 25 a 120 phr de carga de refuerzo del elastómero compuesto de 1 a 20 phr de un compuesto de almidón y plastificante sintético y, correspondientemente de 5 a 119 phr de negro carbón de refuerzo del caucho; y

(C) un agente de acoplamiento para dicho compuesto de almidón/plastificante.

6. Neumático de al menos una de las reivindicaciones precedentes, donde dicha composición de caucho de la banda de rodadura del neumático contiene de 2 a 20 phr de al menos una carga de refuerzo adicional y/o carga de no refuerzo seleccionado de al menos uno de partículas de caucho vulcanizado, fibras cortas, arcilla de caolín, mica, talco, dióxido de titanio y piedra caliza.

7. Neumático según la reivindicación 6, donde dichas fibras cortas están contenidas en dicha composición de caucho de la banda de rodadura en una cantidad de 2 a 5 phr y son seleccionadas de fibras de al menos un material de nylon, aramida, poliéster y celulosa.

## ES 2 298 685 T3

8. Neumático de al menos una de las reivindicaciones precedentes, donde para dicha composición de caucho de la banda de rodadura dicho plastificante es líquido a 23°C y/o es seleccionado de al menos uno de entre un polímero de alcohol etilenovinílico, acetato de celulosa y plastificantes basados al menos en parte en diésteres de ácidos orgánicos dibásicos y forma dicho compuesto de almidón/plastificante con una temperatura de reblandecimiento en un rango de 110°C a 160°C.

9. Neumático según al menos una de las reivindicaciones precedentes, donde para dicha composición de caucho de banda de rodadura, dicho plastificante tiene una temperatura de reblandecimiento inferior a dicho almidón e inferior a 160°C y/o es seleccionado de al menos uno de entre polímero de alcohol etilenovinílico, acetato de celulosa y copolímeros, y copolímeros hidrolizados de copolímeros de acetato de etileno-vinilo que tienen un contenido molar en acetato de vinilo del 5 al 90%, copolímeros acrilados de etileno-glicidial y copolímeros de etileno-anhídrido maléico.

10. Neumático de al menos una de las reivindicaciones precedentes, donde para dicha composición de caucho de la banda de rodadura el elastómero a base de dieno es seleccionado de al menos uno de entre caucho de cis.-1,4-poliisopreno, caucho de 3,4-poliisopreno, cauchos de copolímero de estireno/butadieno, caucho de isopreno/butadieno, cauchos de terpolímero de estirenofisopreno/butadieno, caucho de cis.-1,4-polibutadieno, caucho de polibutadieno con un contenido medio de vinilo, caucho de polibutadieno con un nivel alto de vinilo con un contenido de vinilo en un rango del 15 al 85% y caucho de terpolímero de estireno/butadieno/acrilonitrilo y de copolímero de butadieno/acrilonitrilo obtenido por polimerización en emulsión.