

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 371 371**

51 Int. Cl.:  
**B60C 1/00** (2006.01)  
**C08K 5/19** (2006.01)  
**C09J 107/00** (2006.01)  
**C08L 7/00** (2006.01)  
**C08L 21/00** (2006.01)  
**C09J 121/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **08167989 .6**  
96 Fecha de presentación: **30.10.2008**  
97 Número de publicación de la solicitud: **2181861**  
97 Fecha de publicación de la solicitud: **05.05.2010**

54 Título: **CEMENTO BASADO EN AGUA PARA PRODUCIR NEUMÁTICOS.**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.12.2011**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.12.2011**

73 Titular/es:  
**BRIDGESTONE CORPORATION**  
**10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU**  
**TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:  
**Cantonetti, Veronica y**  
**Cotugno, Salvatore**

74 Agente: **Ungría López, Javier**

ES 2 371 371 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín europeo de patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre concesión de Patentes Europeas).

**DESCRIPCIÓN**

Cemento basado en agua para producir neumáticos

5 La presente invención se refiere a un cemento basado en agua para producir neumáticos.

En la fabricación de neumáticos, los cementos normalmente están basados en disolventes orgánicos. Los cementos de esta clase son altamente adhesivos y fáciles de usar, principalmente teniendo en cuenta que el caucho se disuelve fácilmente en disolventes orgánicos, de manera que al mezclarse con otro caucho para formar  
10 prácticamente una sola pieza de una sola vez el disolvente orgánico se evapora.

Por razones medioambientales, directivas europeas recientes han impuesto una reducción drástica en el uso de disolventes orgánicos en la industria de neumáticos, forzando de esta manera a los fabricantes a prever soluciones alternativas para asegurar la adhesión correcta de las capas de caucho.

15 Una alternativa a los cementos tradicionales son los cementos basados en agua, en los que el disolvente orgánico se sustituye por agua como disolvente y que posee el problema de asegurar la dispersión en agua de ingredientes intrínsecamente hidrófobos. Esto se hace usando emulsionantes que, como se sabe, comprenden un grupo hidrófobo capaz de enlazar el ingrediente en cuestión y un grupo hidrófilo capaz de asegurar su dispersión en agua.  
20 Puesto que los emulsionantes normalmente son selectivamente eficaces respecto a un compuesto particular, la fabricación de cementos basados en agua exige diferentes tipos de emulsionantes.

Los ensayos muestran que la presencia de grandes cantidades y diferentes tipos de emulsionantes pueden afectar a la resistencia adhesiva del cemento, de ahí la fuerte demanda de emulsionantes de cemento basado en agua que  
25 sean eficaces sobre un amplio intervalo de ingredientes, para reducir tanto la cantidad como el número de tipos de emulsionantes usados.

El solicitante ha descubierto, sorprendentemente, una clase particular de emulsionantes que es universalmente eficaz sobre los diversos ingredientes del cemento basado en agua.

30 De acuerdo con la presente invención se proporciona un cemento basado en agua para producir neumáticos, que comprende agua como disolvente, una base de polímero de cadena insaturada reticulable, azufre, una carga de refuerzo, óxido de cinc y aceleradores; estando caracterizado dicho cemento por comprender un emulsionante de fórmula general (I)

35 
$$[R_1R_2R_3NR_5[N(R_4)_3]_n]^{(n+1)+} (n+1)X^- \quad (I)$$

en la que:

40 X es un átomo o grupo aniónico  
R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, en la que m varía entre 1 y 3, o CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> o CHCHCH<sub>3</sub>  
R<sub>4</sub> es CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> o CHCHCH<sub>3</sub>  
n es 0 ó 1  
R<sub>5</sub> es un grupo alifático C<sub>15</sub>-C<sub>22</sub> cuando n es 0; y es un grupo alifático C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> cuando n es 1  
45 cuando n es 0, al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>5</sub> comprende un doble enlace.

Preferentemente, el cemento basado en agua comprende del 5 al 80% peso de agua, del 10 al 60% de una base de polímero de cadena insaturada reticulable, del 0,2 al 1% de azufre, del 1 al 25% de una carga de refuerzo, del 0,1 al 3% de óxido de cinc y del 0,1 al 1% de aceleradores; estando caracterizado dicho cemento por comprender del 0,1  
50 al 10% de un emulsionante de fórmula general (I).

Preferentemente R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>.

Preferentemente R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> comprende un doble enlace y n es 0.

55 Preferentemente R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, n es 1 y R<sub>5</sub> es un grupo alifático saturado.

Preferentemente, la cantidad de emulsionante en el cemento varía entre el 0,5 y el 5% en peso.

60 Los ejemplos a continuación son puramente indicativos y no limitantes, para una comprensión más clara de la invención.

**Ejemplos**

65 Se prepararon seis cementos basados en agua (A, B, C, D, E, F) de acuerdo con la presente invención.

La Tabla I muestra las composiciones, en porcentaje en peso de los seis cementos.

TABLA I

	A	B	C	D	E	F
AGUA	50	50	50	50	50	50
CAUCHO NATURAL	25	25	25	25	25	25
NEGRO DE HUMO	13	13	13	13	13	13
ÓXIDO DE CINC	1	1	1	1	1	1
RESINA ADHESIVA	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6	3,6
AZUFRE	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
SULFONAMIDA	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5
EMULSIONANTE (a)	2	--	-	-	-	-
EMULSIONANTE (b)	--	2	-	-	-	-
EMULSIONANTE (c)	--	--	2	-	-	-
EMULSIONANTE (d)	--	--	-	2	-	-
EMULSIONANTE (e)	--	--	-	-	2	-
EMULSIONANTE (f)	--	--	--	--	--	2

5 El emulsionante (a) de acuerdo con la presente invención usado en el cemento A es de la fórmula  $[(CH_3)_3N(CH_2)_8CHCH(CH_2)_7CH_3]^+ I^-$ .

El emulsionante (b) de acuerdo con la presente invención usado en el cemento B es de la fórmula  $(CH_2CHCH_2)_3N(CH_2)_{15}CH_3^+ Br^-$ .

10 El emulsionante (c) de acuerdo con la presente invención usado en el cemento C es de la fórmula  $(CH_3)(CH_2CHCH_2)_2N(CH_2)_{15}CH_3^+ I^-$ .

15 El emulsionante (d) de acuerdo con la presente invención usado en el cemento D es de la fórmula  $[(CH_2CHCH_2)(CH_3)_2N(CH_2)_{15}CH_3]^+ I^-$ .

El emulsionante (e) de acuerdo con la presente invención usado en el cemento E es de la fórmula  $[(CH_2CHCH_2)_3N(CH_2)_8CHCH(CH_2)_7CH_3] I^-$ .

20 El emulsionante (f) de acuerdo con la presente invención usado en el cemento F es de la fórmula  $[(CH_2CHCH_2)_3N(CH_2)_{12}N(CH_2CHCH_2)_3]^{2+} 2Br^-$ .

25 Para evaluar con precisión las ventajas de los cementos de acuerdo con la presente invención, se prepararon dos cementos de comparación (G y H). El cemento G es un cemento basado en disolvente y el cemento H es un cemento basado en agua conocido.

La Tabla II muestra las composiciones, en porcentaje en peso, de los cementos G y H.

TABLA II

	G	H
AGUA	-	50,0
HEPTANO	70,0	-
CAUCHO NATURAL	18,0	25,0
NEGRO DE HUMO	9,0	13,0
ÁCIDO ESTEARICO	0,6	-
ÓXIDO DE CINC	0,3	1,0

## ES 2 371 371 T3

	G	H
RESINA ADHESIVA	2,0	5,0
AZUFRE	0,3	0,5
SULFONAMIDA	0,3	0,5
EMULSIONANTES CONVENCIONALES	--	5,0

Los emulsionantes convencionales usados en el cemento H son: ácido naftilsulfónico para dispersar el óxido de cinc, azufre y aceleradores; aminas alifáticas etoxiladas y ácidos grasos etoxilados para dispersar el negro de humo.

- 5 Como quedará claro para un experto, además del caucho natural, los cementos de acuerdo con la presente invención pueden comprender cualquier base de polímero de cadena reticulable obtenido por polimerización de dienos conjugados y/o monómeros alifáticos o de vinilo aromático. Por ejemplo, las bases de polímero utilizables se seleccionan entre el grupo que comprende caucho natural, 1,4-cis poliisopreno, polibutadieno, copolímeros de isopreno-isobuteno, posiblemente halogenados, copolímeros de butadieno-acrilonitrilo, copolímeros de estireno-butadieno y terpolímeros de estireno-butadieno-isopreno, tanto en solución como en emulsión, y terpolímeros de etileno-propileno-dieno. Las bases de polímero anteriores pueden usarse individualmente o mezcladas.

Ensayos de laboratorio

- 15 Se ensayó la adhesión de cada cemento en caucho tanto verde como curado, según la Norma ASTM D624, se ensayaron las propiedades geométricas según la Norma ASTM D5289, y se ensayó la viscosidad según la Norma ASTM D6080. La Tabla III muestra los resultados de ensayo.

TABLA III

	A	B	C	D	E	F	G	H
Viscosidad (cps)	100	100	100	100	100	100	100	100
ML (dNm)	2,1	2,1	2,4	2,5	2,6	3,0	2,1	2,0
MH (dNm)	18,0	20,8	19,1	19,4	20,5	25,1	18,0	16,8
T10 (min)	0,7	0,7	0,8	0,8	0,6	1,0	0,7	0,5
T50 (min)	1,1	1,3	1,4	1,2	1,7	1,6	1,1	1,1
T90 (min)	2,9	2,7	2,9	3,0	2,5	3,5	2,9	3,0
Adhesión a caucho verde (N/mm)	1,5	1,6	1,5	1,8	2,0	2,1	2,0	1,20
Adhesión a caucho curado* (N/mm)	19,7	23,0	21,0	20,6	23,5	25,0	20,0	10,0
* El caucho curado se obtuvo, según la Norma ASTM 1382, curando durante 10 minutos a temperatura constante de 160 °C.								

- 20 Como se muestra en la Tabla III, los cementos de acuerdo con la presente invención usando emulsionantes de fórmula (I) necesitan menos emulsionante en comparación con los cementos basados en agua de la técnica anterior y, como tales, son muy estables e incluso de mayor resistencia a adhesión que los cementos basados en disolvente.

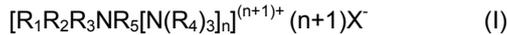
- 25 Resumiendo, usando un emulsionante universal, no es necesario usar más tipos de emulsionantes diferentes, y la cantidad de emulsionante usada puede reducirse en gran medida.

Como se muestra mediante los resultados en la Tabla III, usar un emulsionante como el reivindicado no afecta de ninguna manera a las otras características del cemento, tales como viscosidad y propiedades reométricas.

30

REIVINDICACIONES

1. Un cemento basado en agua para producir neumáticos, que comprende agua como disolvente, una base de polímero de cadena insaturada reticulable, azufre, una carga de refuerzo, óxido de cinc, aceleradores; estando **caracterizado** dicho cemento **por que** comprende un emulsionante de fórmula general (I)



en la que:

X es un átomo o grupo aniónico

R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub>, que pueden ser iguales o diferentes, son cada uno C<sub>m</sub>H<sub>2m+1</sub>, en la que m varía entre 1 y 3, o CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> o CHCHCH<sub>3</sub>

R<sub>4</sub> es CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub> o CHCHCH<sub>3</sub>

n es 0 ó 1

R<sub>5</sub> es un grupo alifático C<sub>15</sub>-C<sub>22</sub> cuando n es 0; y es un grupo alifático C<sub>8</sub>-C<sub>16</sub> cuando n es 1 cuando n es 0, al menos uno de R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub>, R<sub>3</sub> y R<sub>5</sub> comprende un doble enlace.

2. Un cemento basado en agua para producir neumáticos, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** comprende del 5 al 80% en peso de agua, del 10 al 60% de una base de polímero de cadena insaturada reticulable, del 0,2 al 1% de azufre, del 1 al 25% de una carga de refuerzo, del 0,1 al 3% de óxido de cinc y del 0,1 al 1% de aceleradores; estando **caracterizado** dicho cemento **por** comprender del 0,1 al 10% de un emulsionante de fórmula general (I).

3. Un cemento basado en agua para producir neumáticos, de acuerdo con la reivindicación 1 ó 2, **caracterizado porque** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>.

4. Un cemento basado en agua para producir neumáticos, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, R<sub>5</sub> comprende un doble enlace y n es 0.

5. Un cemento basado en agua para producir neumáticos, de acuerdo con la reivindicación 4, **caracterizado porque** dicho emulsionante es [(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>8</sub>CHCH(CH<sub>2</sub>)<sub>7</sub>CH<sub>3</sub>]<sup>+</sup>X<sup>-</sup>.

6. Un cemento basado en agua para producir neumáticos, de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado porque** R<sub>1</sub>, R<sub>2</sub> y R<sub>3</sub> son CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>, n es 1, y R<sub>5</sub> es un grupo alifático saturado.

7. Un cemento basado en agua para producir neumáticos, de acuerdo con la reivindicación 6, **caracterizado porque** dicho emulsionante es [(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>N(CH<sub>2</sub>)<sub>12</sub>N(CH<sub>2</sub>CHCH<sub>2</sub>)<sub>3</sub>]<sup>2+</sup> 2X<sup>-</sup>.

8. Un neumático producido usando un cemento basado en agua de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores.