(19) OFICINA ESPAÑOLA DE PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA

(11) Número de publicación: **2 590 530**

(51) Int. Cl.:
D02G 3/48 (2006.01)

(12) TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA T3

(86) Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **07.08.2013** **PCT/EP2013/066514**

(87) Fecha y número de publicación internacional: **20.03.2014** **WO14040804**

(96) Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **07.08.2013** **E 13745428 (6)**

(97) Fecha y número de publicación de la concesión europea: **08.06.2016** **EP 2895648**

(54) Título: **Cordón de refuerzo para productos elastómeros, en especial para un neumático de automóvil, y neumáticos de automóvil**

(30) Prioridad:

12.09.2012 DE 102012108523

(45) Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
22.11.2016

(73) Titular/es:

CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH (100.0%)
Vahrenwalder Strasse 9
30165 Hannover, DE

(72) Inventor/es:

KRAMER, THOMAS;
REESE, WOLFGANG y
JUSTINE, CAROLE

(74) Agente/Representante:

LEHMANN NOVO, María Isabel

ES 2 590 530 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

Cordón de refuerzo para productos elastómeros, en especial para un neumático de automóvil, y neumáticos de automóvil

La invención se refiere a un cordón de refuerzo para productos elastómeros, en especial para un neumático de automóvil, constituido por al menos un hilo. La invención se refiere además a un neumático de automóvil, que contiene al menos un cordón de refuerzo según la invención.

Cordón de refuerzo como soporte de resistencia para productos elastómeros, en especial para capas soporte de resistencia de neumáticos de automóvil, como capa de carcasa, refuerzos de talón, capa de cinturón y envoltura de cinturón, son conocidos por el especialista en construcción y material en las más diversas realizaciones. Los cordones de refuerzo se alojan en una mezcla de caucho durante la obtención, para poderse emplear como capa de resistencia en el producto elastómero.

Los cordones de refuerzo están constituidos por uno o varios hilos roscados entre sí. En el caso de dos o más hilos se puede tratar del mismo material o, como en el caso de cordones híbridos, de al menos dos hilos diferentes.

Hasta el momento se emplean en productos elastómeros, en especial en capas de carcasa, refuerzos de talón, cinturones o envolturas de cinturón de neumáticos de automóvil, por una parte soportes de resistencia textiles basados primariamente (directamente) en materias primas fósiles – como petróleo -, como por ejemplo PET (tereftalato de polietileno), aramida y nylon, o cordones híbridos constituidos por sus hilos.

Por otra parte es conocido el empleo de soportes de resistencia textiles no basados en petróleo a partir de viscosa, como por ejemplo Rayón o Lyocell.

En fibras naturales, es decir, en materiales no basados en petróleo como material para soporte de resistencia textil, es desfavorable que no presentan estructura fibrosa continua, y presentan una calidad de fibra bastante fluctuante.

Además, el comportamiento de contracción deficiente dificulta la aplicación especial de rayón como soporte de resistencia en la envoltura de cinturón. En rayón es desfavorable además que rayón es sensible a humedad, y se reduce la fuerza de rotura del soporte de resistencia mediante absorción de humedad. Además, rayón requiere muchos costes en su adquisición.

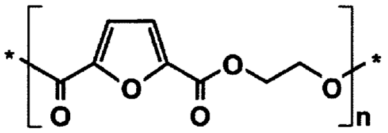
El desarrollo se orienta a desarrollar y emplear productos elastómeros que prescinden de materias primas primarias fósiles ecológicas, respetuosas con los recursos, como neumáticos de automóviles, sin tener que aceptar pérdidas en estabilidad de los productos obtenidos a partir de las mismas. De este modo, por el documento DE 102010017107 A1 son conocidas cordones híbridos para, por ejemplo, capas de carcasa y/o envolturas de cinturón, que están constituidas por al menos un hilo de PET reciclado.

La presente invención toma ahora como base la tarea de poner a disposición un cordón de refuerzo para productos elastómeros, en especial para un neumático de automóvil, constituido por al menos un hilo, que es una alternativa a cordones de refuerzo convencionales, está constituido por materiales ecológicos y respetuosos con los recursos, y se puede producir simultáneamente de manera sostenible. Además, el cordón de refuerzo debe presentar una calidad de producto constante.

La tarea se soluciona al estar constituido al menos un hilo del cordón de refuerzo por furanato de polietileno (PEF), siendo obtenido el PEF completa, o al menos parcialmente por biomasas y/o materias primas regenerativas.

La fórmula estructural de furanato de polietileno (PEF) se muestra en la fórmula (I). PEF se produce formalmente mediante policondensación de monoetilenglicol (= MEG; 1,2-etanodiol) y ácido furano-2,5-dicarboxílico.

(I)



(fuente: Folien-Service der chemischen Industrie,

www.fonds.vci.de/Folien_Service)

Para este polímero, además de furanato de polietileno, en el estado de la técnica respecto a materias primas regenerativas se emplea también la denominación furanoato de polietileno. Es sensible para la invención que se entienda por PEF un polímero según la estructura (I).

En el ámbito de esta invención se emplean las denominaciones hilo de PEF e hilo de PEF como sinónimos. El PEF, que se obtiene completa o parcialmente a partir de biomasas y/o materias primas regenerativas, se denomina también “PEF completa o parcialmente de biomasas y/o materias primas regenerativas” en el ámbito de la invención.

El empleo de PEF a partir de biomasas y/o materias primas regenerativas en el cordón de refuerzo según la invención para soportes de resistencia de productos elastómeros es sostenible, ecológico y respetuoso con los recursos. Además, el PEF generado completa, o al menos parcialmente a partir de biomasas y/o materias primas regenerativas, así como el PEF obtenido solo a partir de materias primas fósiles, presenta una calidad constante. Por consiguiente se puede asegurar una calidad de producto constante.

En este caso se debe entender por “PEF obtenido a partir de materias primas completa o al menos parcialmente regenerativas” que el PEF – sin considerar la fuente de energía en la obtención – se ha obtenido completa o al menos parcialmente a partir de biomasas y/o materias primas regenerativas. PEF, que está constituido completa o al menos parcialmente por biomasas y/o materias primas regenerativas, se obtiene no solo, o no se obtiene en absoluto (en un 0 % en peso) a partir de materias primas fósiles, como petróleo. Como es sabido por el especialista, la fracción de substancias de base biológica, es decir la fracción de materias primas regenerativas y/o biomasas en el PEF se determinan según ASTM D 6866 (método C-14).

En el ámbito de la invención se entiende por biomasas “la totalidad de material orgánico que se forma mediante crecimiento y metabolismo de animales, plantas o microorganismos” (RÖMPP, Online Lexikon, Version 3.25). En el ámbito de la invención se entiende por materias primas regenerativas productos agrícolas y forestales que se cultivan y/o emplean por el hombre según objetivo para fines de aplicación más extensos, además de productos alimenticios o piensos. Por lo tanto no se entiende por materias primas regenerativas fuentes fósiles, como petróleo, que son accesibles mediante degradación. No obstante, el cordón de refuerzo según la invención puede contener PEF, que se obtiene completa o al menos parcialmente a partir de monómeros, que se incorporan originalmente con el fin de empleo como producto alimenticio o pienso, pero no sirven como producto alimenticio o pienso, por ejemplo debido a una redistribución de materias primas, sino como materias primas regenerativas para el empleo en el cordón de refuerzo. Por consiguiente, conflictos superficiales eventuales en el cultivo de materias primas no deben tener un efecto limitante sobre los materiales de la presente invención.

El monómero furan-2,5-dicarboxilato, que se obtiene preferentemente a partir de biomasas, sirve como base para la obtención de PEF, como se describe, por ejemplo, en el documento US 2011/0282020. También es concebible que el monómero ácido furan-2,5-dicarboxílico se obtenga y se emplee a partir de biomasas.

Preferentemente se emplean materias primas regenerativas de origen vegetal. De este modo, el monómero monoetilenglicol que sirve como base para el PEF se obtiene preferentemente a partir de petróleo de materias primas vegetales regenerativas, como por ejemplo caña de azúcar o melaza.

Monoetilenglicol a partir de materias primas vegetales se distribuye ya comercialmente. Este constituye una fracción másica de un 24,2 % debido a su peso molecular en el PEF. El otro monómero furan-2,5-dicarboxilato está contenido en un 75,8 % en peso en furanato de polietileno debido a su peso molecular. Preferentemente se generan ambos monómeros a partir de materias primas regenerativas. No obstante, también es concebible que solo uno de los monómeros se genere a partir de materias primas regenerativas. Por ejemplo, un PEF, que se obtiene a partir de monoetilenglicol de materias primas puramente vegetales y furan-2,5-dicarboxilato de materias primas puramente fósiles, está constituido en un 24,2 % en peso por materias primas regenerativas. Por lo demás es concebible que uno o ambos monómeros, o ambos monómeros se presenten como mezcla, procediendo el o los monómeros parcialmente de materias primas regenerativas y parcialmente de petróleo.

En el ámbito de la presente invención es también concebible que cada uno de los monómeros ácido furan-2,5-dicarboxílico o furan-2,5-dicarboxilato y etilenglicol (1,2-etanodiol) se puedan obtener completamente a partir de biomasas o materias primas regenerativas.

En este caso, el PEF obtenido completa o al menos parcialmente por biomasas y/o materias primas regenerativas puede contener adicionalmente impurezas, como hidrocarburos orgánicos, que se pueden atribuir a las biomasas empleadas, así como a las materias primas vegetales. En este caso se puede tratar, por ejemplo, de sacáridos.

Es esencial para la invención que al menos un hilo de PEF del cordón de refuerzo esté constituido completa o al menos parcialmente por biomasas y/o por materias primas regenerativas. En este caso, el PEF puede estar compuesto según las siguientes formas de ejecución.

En una forma preferente de ejecución de la invención, el PEF está constituido en un 10 a un 100 % en peso,

preferentemente en un 50 a un 100 % en peso, de modo especialmente preferente en un 70 a un 100 % en peso por biomasas y/o materias primas regenerativas, siendo generado el % restante, que no es PEF completa o al menos parcialmente de biomasas y/o materias primas regenerativas en el caso de un 100 % en peso de PEF, directamente a partir de petróleo. En este caso puede ser, por ejemplo, que el monómero ácido furan-2,5-dicarboxílico se obtenga a partir de biomasas o materias primas regenerativas, mientras que el monómero monoetilenglicol (1,2-etanodiol) se obtiene directamente a partir de petróleo, es decir, el PEF está constituido en un 75,8 % en peso por biomasas y/o materias primas regenerativas y en un 24,2 % en peso de materias primas basadas en petróleo. También es concebible que solo el monómero monoetilenglicol se obtenga a partir de materias primas regenerativas, mientras que el monómero ácido furan-2,5-dicarboxílico se obtiene a partir de petróleo, es decir, el PEF está constituido en un 24,2 % en peso por materias primas regenerativas y en un 75,8 % en peso por materias primas basadas en petróleo.

Para poder prescindir completamente de petróleo para fuentes de substancias primarias para PEF, es especialmente preferente que el PEF esté constituido completamente, es decir, en un 100 % en peso, por biomasas y/o materias primas regenerativas.

En las siguientes explicaciones, “PEF parcial o al menos completamente de biomasas y/o materias primas regenerativas” se denomina también “PEF de biomasas y/o materias primas regenerativas” de manera abreviada. No obstante, también están incluidas las formas de ejecución con fracciones de materias primas basadas en petróleo citadas anteriormente.

El hilo, al menos uno, constituido por PEF de biomasas y/o materias primas regenerativas del cordón de refuerzo según la invención, está retorcido con 100 a 600 t/m, preferentemente con 100 a 550 t/m, de modo especialmente preferente con 200 a 550 t/m.

El cordón de refuerzo según la invención contiene al menos otro hilo, estando retorcidos entre sí en los extremos el hilo, al menos uno, constituido por PEF completa o al menos parcialmente de biomasas y/o materias primas regenerativas, y el otro hilo, al menos uno, con 100 a 600 t/m, preferentemente con 100 a 550 t/m, de modo especialmente preferente con 200 a 550 t/m.

En una forma preferente de ejecución de la invención, todos los hilos del cordón están constituidos por PEF (completa o al menos parcialmente) de biomasas y/o materias primas regenerativas.

De este modo se puede substituir, por ejemplo un cordón de refuerzo de PET habitual por un cordón de refuerzo que está constituido por PEF de biomasas y/o materias primas regenerativas. PEF presenta una temperatura de transición vítrea de 86ºC, que es más elevada que la de tereftalato de polietileno con 74ºC. De ello resulta, como sería de esperar para la aplicación como material para cordón de refuerzo en capas soporte de resistencia de neumáticos de automóvil, una estabilidad dimensional elevada del neumático en el caso de PEF frente a PET.

Según selección de los parámetros de producción, un cordón de refuerzo de al menos un hilo de PEF presenta propiedades similares a las de un hilo de refuerzo de PET habitual, es decir, obtenido directamente a partir de petróleo desde el punto de vista del material (regular, o bien HMLS high modulus low shrinkage).

No obstante, también es concebible que, según elección de los parámetros de producción, se pueden ajustar propiedades similares a las de un cordón de refuerzo de poliamida.

En otra forma preferente de ejecución de la invención, el cordón de refuerzo es un cordón híbrido en el que al menos un hilo del cordón está constituido por un material diferente a PEF a partir de biomasas y/o materias primas regenerativas, mientras que el (los) hilo(s) restante(s) está constituido por PEF de biomasas y/o materias primas regenerativas. Por consiguiente, el cordón de refuerzo es duradero es parcialmente sostenible, ecológico y respetuoso con los recursos, y ofrece como ventaja adicional la posibilidad de ajuste definido del cordón de refuerzo mediante una selección de material específica de al menos un hilo adicional.

En el ámbito de un perfeccionamiento ventajoso de la presente invención es concebible que el cordón de refuerzo esté constituido por al menos un hilo de PEF de biomasas y/o materias primas regenerativas, y al menos un hilo de PET, que se obtiene directamente a partir de petróleo y/o PET reciclado.

Según otro perfeccionamiento ventajoso de la invención, el cordón de refuerzo está constituido por al menos un hilo de PEF, el cordón de refuerzo está constituido por al menos un hilo de PEF completa o al menos parcialmente de biomasas y/o materias primas regenerativas y al menos un hilo adicional de un material no metálico. El material no metálico es seleccionado a partir del grupo que contiene fibras de poliamida (PA) y/o aramida y/o polietercetona (PEK) y/o policetona (POK) y/o naftalato de polietileno (PEN) y/o rayón y/o viscosa, y/o fibras naturales y/o fibras de vidrio. Por consiguiente, el cordón híbrido total se obtiene en su mayor parte o completamente a partir de materiales basados en petróleo primariamente, y se puede ajustar de manera definida en sus propiedades mediante selección apropiada de material de los hilos.

Para obtener un comportamiento de contracción del cordón de refuerzo más elevado, según otro

perfeccionamiento de la invención ventajoso es preferente que éste esté constituido por al menos un hilo de PEF completa o al menos parcialmente de biomasas y/o materias primas regenerativas y al menos un hilo de poliamida (PA). Esto es ventajoso en especial para el empleo de este cordón híbrido en la envoltura de cinturón de un neumático de PKW.

De modo especialmente preferente, el hilo de PA está constituido por fibras de PA6.6 y/o PA6 y/o fibras de PA10.10 y/o fibras de PA10.12.

De modo muy especialmente preferente, el hilo de PA está constituido por fibras de PA6.6.

Para obtener un módulo de cordón de refuerzo más elevado, éste está constituido por al menos un hilo de PEF completa o al menos parcialmente de biomasas y/o materias primas regenerativas y al menos un hilo de aramida. Esto es ventajoso en especial para el empleo de este cordón híbrido en la envoltura de cinturón de neumáticos UHP (Ultra High Performance).

Para obtener un cordón de refuerzo estable sensiblemente sin contracción, éste está constituido por al menos un hilo de PEF completa o al menos parcialmente de biomasas y/o materias primas regenerativas y al menos un hilo de rayón. Esto es ventajoso en especial para el empleo de este cordón híbrido en la carcasa de automóviles PKW y para el comportamiento a alta velocidad de neumáticos PKW.

Es conveniente que el título de cada hilo del cordón de refuerzo según la invención se sitúe entre 200 y 5000 dtex, y que la torsión de los materiales retorcidos previamente se sitúe entre 100 y 600 t/m.

Los hilos empleados del cordón de refuerzo pueden estar constituidos en este caso por fibras retorcidas en sentido S o Z. Por consiguiente, el hilo de PEF constituido por biomasas y/o materias primas regenerativas puede estar retorcido en sentido S o Z.

Según la invención, los hilos retorcidos se torsionan en los extremos en sentido S o Z para dar un cordón de refuerzo. Ventajosamente, los hilos de un cordón de refuerzo están retorcidos en su totalidad en el mismo sentido de torsión, es decir, están retorcidos en sentido S o Z. En esta variante ventajosa, el cordón de refuerzo presenta el sentido de torsión opuesto al de los hilos. De este modo, por ejemplo un hilo de PEF retorcido en sentido S, constituido por biomasas y/o materias primas regenerativas, puede estar retorcido en los extremos con un hilo de aramida retorcido en sentido S, en sentido Z para dar un cordón de refuerzo.

Para garantizar una adherencia fiable de soportes de resistencia textiles con la goma, es conveniente dotar el cordón de refuerzo según la invención de una impregnación adhesiva, por ejemplo con un procedimiento RFL-Dip en 1 o 2 baños.

La invención se refiere también a un neumático de automóvil que contiene al menos un cordón de refuerzo según la invención. El neumático de automóvil contiene preferentemente el cordón de refuerzo en la capa de carcasa y/o en al menos una capa de cinturón y/o como refuerzo de talón y/o en la envoltura de cinturón. El neumático de automóvil contiene de modo especialmente preferente el cordón de refuerzo en la capa de carcasa.

REIVINDICACIONES

1.- Cordón de refuerzo para productos elastómeros, en especial para un neumático de automóvil, constituido por al menos un hilo, caracterizado por que al menos un hilo está constituido por furanato de polietileno (PEF), siendo obtenido el PEF completa o al menos parcialmente a partir de biomasas y/o materias primas regenerativas.

2.- Cordón de refuerzo según la reivindicación 1, caracterizado por que el PEF se obtiene al menos en un 10 a un 100 % en peso a partir de biomasas y/o materias primas regenerativas.

3.- Cordón de refuerzo según una de las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que el hilo de PEF constituido completa o al menos parcialmente por biomasas y/o materias primas regenerativas está retorcido con 100 a 600 t/m.

4.- Cordón de refuerzo según una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que contiene al menos un hilo adicional, estando retorcidos entre sí al menos un hilo de PEF constituido completa o al menos parcialmente por biomasas y/o materias primas regenerativas y al menos un hilo adicional con 100 a 600 t/m.

5.- Cordón de refuerzo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que todos los hilos del cordón de PEF están constituidos completa o al menos parcialmente por biomasas y/o materias primas regenerativas.

6.- Cordón de refuerzo según una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que está constituido por al menos un hilo de PEF completa o al menos parcialmente de biomasas y/o materias primas regenerativas, y al menos un hilo adicional de un material no metálico.

7.- Cordón de refuerzo según una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que el título de cada hilo se sitúa entre 200 y 5000 dtex y por que la torsión de cada hilo se sitúa entre 100 y 600 t/m.

8.- Neumático de automóvil, caracterizados por que presenta al menos un cordón de refuerzo según una de las reivindicaciones 1 a 7.

9.- Neumático de automóvil según la reivindicación 8, caracterizado por que este contiene al menos un cordón de refuerzo en la capa de carcasa y/o en al menos una capa de cinturón y/o como refuerzo de talón y/o la envoltura de cinturón.