

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 664 819**

51 Int. Cl.:

**C10M 173/02** (2006.01)

**B29D 30/06** (2006.01)

**B29C 37/00** (2006.01)

**B29C 33/64** (2006.01)

**C10M 107/50** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **14.06.2006 PCT/FR2006/001343**

87 Fecha y número de publicación internacional: **11.01.2007 WO07003731**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.06.2006 E 06778592 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **03.01.2018 EP 1899447**

54 Título: **Composición a base de siloxano destinada al moldeo y desmolde de neumáticos**

30 Prioridad:

**29.06.2005 FR 0506633**

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

**23.04.2018**

73 Titular/es:

**ELKEM SILICONES FRANCE SAS (100.0%)  
21 Avenue Georges-Pompidou  
69003 Lyon, FR**

72 Inventor/es:

**BREUNIG, STEFAN**

74 Agente/Representante:

**LEHMANN NOVO, María Isabel**

ES 2 664 819 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**

Composición a base de siloxano destinada al moldeo y desmolde de neumáticos

5 La presente invención se refiere a composiciones en forma de emulsión de aceite de silicona, destinadas a ser aplicadas sobre las vejigas de vulcanización y/o sobre los bandajes neumáticos o semineumáticos, para facilitar el moldeo y desmolde a la hora de fabricar neumáticos.

10 La invención se refiere en particular a una aplicación como composición lubricante particularmente adecuada para la lubricación de las vejigas de vulcanización utilizadas en la conformación y la vulcanización de bandajes neumáticos o semineumáticos.

15 La invención se refiere asimismo a las vejigas de vulcanización revestidas con una composición lubricante y/o una imprimación según la invención, así como a los bandajes neumáticos o semineumáticos revestidos con dicha composición lubricante.

20 Según otros dos de sus aspectos, la invención se refiere a un procedimiento de preparación de las composiciones lubricantes de la invención, así como a la utilización de dichas composiciones lubricantes para la lubricación de las vejigas de vulcanización.

25 Los neumáticos de caucho para vehículos, se fabrican habitualmente moldeando y vulcanizando una cubierta cruda, o no vulcanizada ni conformada, en una prensa de moldeo en la que la cubierta cruda se presiona hacia el exterior contra la superficie de un molde, mediante una vejiga dilatada por un fluido interno. Mediante este procedimiento, la cubierta cruda se conforma contra la superficie externa del molde que define el diseño de la banda de rodado de la cubierta y la configuración de los flancos. La cubierta se vulcaniza por calentamiento. En general, la vejiga se dilata por la presión interna provista por un fluido como un gas caliente, agua caliente y/o vapor, quien también participa, él mismo, en la transferencia de calor para la vulcanización. Se deja entonces enfriar un poco la cubierta en el molde, siendo este enfriamiento favorecido a veces por la introducción de agua fría o más fresca en la vejiga. Luego se abre el molde, se desinfla la vejiga liberando la presión del fluido interno y se retira la cubierta del molde de cubiertas. Esta utilización de las vejigas de vulcanización de las cubiertas es bien conocida en la técnica.

35 Se admite que se produce movimiento relativo observable entre la superficie de contacto externa de la vejiga y la superficie interna de la cubierta en el curso de la fase de dilatación de la vejiga antes de la vulcanización completa de la cubierta. Asimismo, se produce igualmente un movimiento relativo considerable entre la superficie de contacto externa de la vejiga y la superficie interna vulcanizada de la cubierta, una vez que la cubierta ha sido moldeada y vulcanizada, en el curso del desinflado y de la extracción de la vejiga del neumático.

40 Si no se ha previsto una lubricación adecuada entre la vejiga y la superficie interna de la cubierta, la vejiga tiene generalmente tendencia a curvarse, lo que trae aparejado una deformación de la cubierta en el molde y también un desgaste y un deslustre excesivos de la superficie de la propia vejiga. La superficie de la vejiga tiende asimismo a adherirse a la superficie interna de la cubierta luego de la vulcanización de la misma y en el curso de la parte del ciclo de vulcanización de la cubierta durante la cual se desinfla la vejiga. Además, pueden quedar aprisionadas burbujas de aire entre las superficies de la vejiga y de la cubierta, y favorecer la aparición de defectos de vulcanización en las cubiertas, resultantes de una inadecuada transferencia del calor.

45 Por esta razón, la superficie externa de la vejiga o la superficie interna de la cubierta cruda o no vulcanizada se reviste con un lubricante apropiado, a veces designado con el nombre de "cemento de encamisado".

50 Se han propuesto en la técnica varias composiciones de lubricante con este propósito.

55 Se conocen particularmente las composiciones lubricantes descritas en la solicitud de patente FR 2 494 294, las cuales contienen, a título de constituyentes principales, un poldimetilsiloxano reactivo que presenta preferentemente grupos terminales hidroxilo, un agente reticulante que comprende preferentemente funciones Si-H y eventualmente un catalizador de policondensación.

60 La patente US 3,872,038 describe un agente de desmolde interno para neumáticos a base de una emulsión de silicona y de una carga, por ejemplo mica, para asegurar una buena eficacia en el escape del aire. A falta de un sistema reactivo, se utiliza una goma de silicona para mantener la carga sobre la superficie del caucho luego de la aplicación. Esta formulación permite dejar escapar el aire que está atrapado entre la vejiga y el neumático crudo, pero no permite proceder a varios desmoldes.

Las solicitudes de patente FR 2 801 896 y FR 2 838 447 describen composiciones a base de siloxano que no liberan hidrógeno, destinadas al moldeo y desmolde de neumáticos.

65 La solicitud de patente EP 0 279 372 describe una emulsión a base de siloxano destinada al moldeo y desmolde de neumáticos.

Habitualmente, las vejigas dilatables, antes de ser revestidas sobre su superficie externa (la que está en contacto con el bandaje) con una composición lubricante, pueden ser sometidas a un pretratamiento que consiste en aplicar una capa regular de una composición denominada imprimatura o imprimación.

5 La presente invención tiene por objetivo proponer composiciones acuosas lubricantes mejoradas y que presenten por añadidura excelentes características de deslizamiento y durabilidad, lo que las hace perfectamente adecuadas para la lubricación de las vejigas utilizadas en la vulcanización de bandajes neumáticos y semineumáticos.

10 Esas composiciones permiten desmoldar varios neumáticos por cada aplicación, asegurar un buen comportamiento en la lubricación pero también en el escape del aire, evitando así la formación de burbujas de aire aprisionadas entre las superficies de la vejiga y de la cubierta, y como consecuencia la aparición de defectos de vulcanización en las cubiertas, que resultan de una inadecuada transferencia del calor.

15 De manera general, la invención tiene por objeto una composición lubricante, en forma de una emulsión de aceite en agua, a base de poliorganosiloxano polimerizable y/o reticulable por deshidrógeno-condensación, tal como se define en la reivindicación 1.

20 La preparación de los látex se obtiene mediante una reacción de (co)polimerización que se realiza de manera conocida en emulsión acuosa en presencia de al menos un iniciador radicalario, con una concentración de monómeros en el medio de reacción comprendida generalmente entre 20 y 60 % en peso. Puede convenir todo tipo de iniciador o iniciador de radicales libres habituales en la polimerización radicalaria.

25 Los ejemplos de iniciadores comprenden los hidroperóxidos como el agua oxigenada, el hidroperóxido de diisopropilbenceno, los persulfatos de sodio, de potasio o de amonio, y los iniciadores catiónicos como el azobis(isobutironitrilo).

30 Esos iniciadores se pueden asociar a un reductor como por ejemplo el bisulfito. La cantidad se sitúa generalmente entre 0,05 y 2 % en peso con respecto a la cantidad de monómeros.

35 La temperatura de polimerización, función del iniciador empleado, está comprendida generalmente entre 50 °C y 100 °C, preferentemente entre 70 y 90 °C. En el caso en el que la polimerización se efectúa en emulsión acuosa, la estabilización de las partículas es asegurada, si fuera necesario, por todo sistema de estabilización coloidal conocido como los emulsionantes aniónicos, catiónicos, anfóteros y no iónicos. La polimerización se puede realizar de forma continua, discontinua o semicontinua con la introducción de una parte de los monómeros de forma continua, y puede ser de tipo "sembrada" o "incremental" según toda variante conocida para la obtención de partículas de estructura homogénea y heterogénea.

40 Los ejemplos de látex disponibles comercialmente son, por ejemplo, los copolímeros de estireno/acrilato de alquilo o estireno/acrilato de alquilo/ácido acrílico de la gama RHODOPASS® (por ejemplo RHODOPAS® DS910, RHODOPAS® DS2800, RHODOPAS® DS1003, RHODOPAS® DS2818, RHODOPAS® DS2810 que vende la sociedad RHODIA, los látex de estireno/acrilato de alquilo de la gama LIPATON® que vende la sociedad POLYMER LATEX, los copolímeros de estireno/acrilato de alquilo o estireno/acrilato de alquilo/ácido acrílico de la gama UCAR® Latex que vende la sociedad DOW CHEMICAL.

45 De manera ventajosa, el látex se elige entre los copolímeros de estireno/acrilato de alquilo o estireno/acrilato de alquilo/ácido acrílico de la gama RHODOPASS®.

El látex de polímero orgánico (C) proviene de la polimerización:

- 50
- de al menos un monómero de (meta)acrilato de alquilo elegido del grupo constituido por: el (meta)acrilato de metilo, - el (meta)acrilato de etilo - el (meta)acrilato de propilo - el (meta)acrilato de butilo
  - de un monómero de estireno, y
  - eventualmente de al menos un monómero elegido del grupo constituido por: el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

55 Según un modo de realización, el látex de polímero orgánico se elige entre: los copolímeros de estireno/acrilato de butilo/ácido acrílico con las relaciones ponderales siguientes con respecto al peso total del copolímero:

- 60
- monómero de estireno: entre 25 y 55 % en peso,
  - monómero de acrilato de butilo: entre 74,5 y 40 % en peso, y
  - monómero de ácido acrílico: entre 0,5 y 5 % en peso.

65 Por viscosidad dinámica, se entiende en el marco de la invención la viscosidad de tipo Newtoniana, es decir la viscosidad dinámica, medida de manera conocida a una temperatura determinada, a un gradiente de velocidad de cizallamiento suficientemente débil para que la viscosidad medida sea independiente de la velocidad del gradiente.

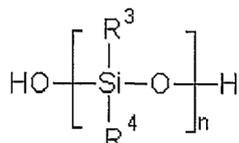
A título de constituyente preferido el poliorganosiloxano reactivo (A) comprende los motivos siloxilos siguientes:

M = [(OH)(R<sup>2</sup>)<sub>2</sub>SiO<sub>1/2</sub>] y D= [R<sup>3</sup>R<sup>4</sup>SiO<sub>2/2</sub>]

en los cuales:

5 R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son radicales, idénticos o diferentes, elegidos del grupo constituido por: los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineales o ramificados, (como por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, n-pentilo, n-hexilo), los radicales cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> (como por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo), los radicales arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> (como por ejemplo fenilo, naftilo) y los radicales alquilarileno C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> (como por ejemplo tolilos, xililo).

10 Entre los constituyentes preferidos para el poliorganosiloxano reactivo (A), se pueden citar los poliorganosiloxanos lineales de fórmula:



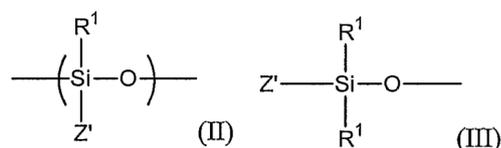
15 en la que n es un número entero superior o igual a 50, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup>, idénticos o diferentes, representan: un alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>; un cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub>; un alqueno C<sub>2</sub>-C<sub>8</sub>; un cicloalqueno C<sub>5</sub>-C<sub>8</sub>, un arilo, un alquilarileno y un arilalqueno; cada uno de los radicales mencionados previamente, eventualmente sustituido con un átomo de halógeno (preferentemente flúor) o un residuo ciano.

20 Los aceites más utilizados, debido a su disponibilidad en los productos industriales, son aquellos para los cuales R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> se eligen independientemente del grupo de los radicales constituido por: un metilo, un etilo, un propilo, un isopropilo, un ciclohexilo, un vinilo, un fenilo, y un 3,3,3-trifluoropropilo. De manera muy preferida, al menos aproximadamente 80 % en número de esos radicales son radicales metilo.

25 De conformidad con la invención, se preferirá, siempre, partir de aceites de poliorganosiloxano **A** ya polymerizados para la preparación de la emulsión, utilizando por ejemplo las técnicas de emulsificación de la fase silicona descritas en FR-A-2 697 021.

Según un modo preferido de la invención, el poliorganosiloxano reactivo (**A**) es un α,ω-dihidroxipolidimetilsiloxano.

30 El agente reticulante (**B**) se elige preferentemente entre los que poseen al menos un motivo de fórmula (II) y que están terminados por motivos de fórmula (III) o cíclicos constituidos por motivos de fórmula (II) representados a continuación:



35 en los cuales:

- los símbolos R<sup>1</sup>, son idénticos o diferentes y representan:  
 un radical alquilo, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un halógeno, preferentemente flúor, siendo los radicales alquilo preferentemente metilo, etilo, propilo, octilo y 3,3,3-trifluoropropilo,  
 un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido, o  
 un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, una parte aralquilo que tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente en la parte arilo con halógenos, alquilos y/o alcóxilos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono,

- los símbolos Z', son semejantes o diferentes y representan: un radical hidrógeno, o un grupo que responde la misma definición indicada precedentemente para R<sup>1</sup>, con al menos tres de los símbolos Z', por molécula, que representan H.

50 Como ejemplo de agente reticulante (**B**) se puede citar el compuesto de fórmula (**IV**) siguiente:



- de 0,1 a 10 partes en peso del constituyente (c),
- de 3 a 25 partes en peso del constituyente (d),
- de 0,5 a 10 partes en peso del constituyente (e),
- de 0 a 30 partes en peso del constituyente (f),
- de 0 a 30 partes en peso de los constituyentes (g),
- de 0 a 10 partes en peso del constituyente (h), y
- de 20 a 60 partes en peso del constituyente (i);

por 100 partes en peso de la suma de los constituyentes de (a) a (i).

10 El catalizador de la deshidrógeno-condensación puede estar presente en la composición según la invención. Su presencia es sólo opcional debido a las temperaturas encontradas en el marco de la aplicación. Los ejemplos de catalizadores de deshidrógeno-condensación utilizables en el marco de la invención son las sales organometálicas y los titanatos como el ortotitanato de tetrabutilo. Como ejemplo de sal organometálica, se pueden mencionar el naftenato de circonio y el octilato de circonio. Se puede también utilizar un compuesto catalítico de estaño, generalmente una sal de organoestaño. Las sales de organoestaño utilizables se describen en particular en la obra de NOLL, Chemistry and Technology of Silicones Academic Press (1968), página 397. Asimismo se pueden definir como compuestos catalíticos de estaño, ya sean los distanoxanos, los poliorganoestanoxanos, o el producto de reacción de una sal de estaño, en particular de un dicarboxilato de estaño con un polisilicato de etilo, como se describe en la patente US-A-3 862 919.

20 El producto de reacción de un silicato de alquilo o de un alquiltrialcoxisilano con el diacetato de dibutilestaño como se describe en la patente belga BE-A-842 305, también puede convenir.

25 Según otra posibilidad, se puede recurrir a una sal de estaño II, como  $\text{SnCl}_2$  o el octoato estannoso. El catalizador puede ser una sal de estaño de un ácido orgánico, como el diacetato de dibutilestaño, el dilaurato de dibutilestaño, el dilaurato de dioctilestaño, el dioctoato de dibutilestaño, el naftenato de zinc, el naftenato de cobalto, el octilato de zinc, el octilato de cobalto y el di(isomercaptoacetato) de dioctilestaño. Ejemplos de sales de estaño como los bisquelatos de estaño se describen en las solicitudes de patente EP-A-147 323 y EP-A-235 049, los dicarboxilatos de diorganoestaño y, en particular, los catalizadores se describen en la patente británica GB-A-1 289 900 (diacetato de dibutil- o de dioctilestaño, el dilaurato de dibutil- o de dioctilestaño).

El catalizador de la deshidrógeno-condensación, cuando está presente, se introduce generalmente en la emulsión a razón de 0,05 a 5 partes en peso, con respecto al peso total de la emulsión.

35 La naturaleza del tensioactivo (**E**) será determinada fácilmente por el técnico con experiencia, siendo el objetivo preparar una emulsión estable. Los tensioactivos aniónicos, catiónicos, no iónicos y zwitteriónicos se pueden emplear solos o mezclados.

40 A título de tensioactivo aniónico, se pueden mencionar las sales de metales alcalinos de los ácidos hidrocarbonados aromáticos sulfónicos o las sales de metales alcalinos de ácidos alquilsulfúricos. Los tensioactivos no iónicos se prefieren más particularmente en el marco de la invención. Entre éstos, se pueden citar los éteres alquílicos o arílicos de poli(óxido de alquileo), el hexaestearato de sorbitán polioxietileno, el oleato de sorbitán polioxietileno con un índice de saponificación de 102 a 108 y un índice de hidroxilo de 25 a 35 y los éteres de cetilestearilo y de poli(óxido de etileno).

45 A título de éter arílico de poli(óxido de alquileo), se pueden mencionar los alquilfenoles polioxietileno. A título de éter alquílico de poli(óxido de alquileo), se pueden mencionar el éter isodecílico de polietilenglicol y el éter trimetilnónico de polietilenglicol con 3 a 15 unidades de óxido de etileno por molécula.

50 Se puede además citar el alcohol isotridecílico etoxilado, por ejemplo con 8 a 9 moles de óxido de etileno por mol de alcohol isotridecílico.

La cantidad de tensioactivo es función del tipo de cada uno de los constituyentes presentes así como de la naturaleza misma del tensioactivo utilizado. Por regla general, la emulsión contiene de 0,5 a 10 % en peso de tensioactivo con respecto al peso total de la emulsión (mejor todavía de 0,5 a 7 % en peso).

60 La presencia de un sistema de silicona reactivo ayuda asimismo a la dispersión homogénea del agente de evacuación del aire (**D**). Es así que cuando se usa mica no es necesario someterla a un tratamiento de superficie dado que la hidrofobización de la mica se efectúa *in situ* en la composición. Esta hidrofobización *in situ* ayuda a proteger la dispersión de la carga fina y a estabilizar la emulsión. El tamaño de las partículas de mica es preferentemente inferior a 500  $\mu\text{m}$ , preferentemente inferior a 100  $\mu\text{m}$ . Preferentemente, la mica es una mica molida por vía húmeda («wet ground mica»).

65 La emulsión puede contener también uno o más ingredientes aditivos (**G**) adicionales como por ejemplo, lubricantes complementarios, agentes antifricción, agentes de coalescencia, humectantes o dispersantes, cargas minerales,

antiespumantes, espesantes, estabilizantes, conservantes como biocidas y antifúngicos, en cantidades que pueden variar considerablemente, por ejemplo, entre 0,2 y 30 % en peso de la emulsión.

5 Son ejemplos de espesantes los espesantes celulósicos (carboximetilcelulosa), acrílicos, poliuretánicos, las gomas hidrocoloidales (goma xantano) y sus mezclas.

Como agentes de coalescencia, se podrán utilizar los glicoles y/o los cortes petroleros alifáticos (fracciones de destilación del petróleo).

10 Los agentes humectantes o dispersables utilizables en el marco de la invención son por ejemplo los fosfatos, como por ejemplo el hexametáfosfato de sodio, los polietilenglicoles (PEG), ...

Las composiciones de la invención se pueden preparar de manera convencional mediante la puesta en práctica de los métodos clásicos del estado de la técnica.

15 La emulsificación puede ser directa o por inversión.

20 Para la emulsificación directa, el procedimiento consiste en poner en emulsión en una fase acuosa que contiene el tensioactivo, una mezcla de los constituyentes (a), (b) y (f). Se obtiene directamente una emulsión de aceite en agua. Después se pueden agregar los constituyentes faltantes, ya sea directamente a la emulsión (en el caso de los constituyentes hidrosolubles), ya sea posteriormente bajo forma de emulsión (en el caso de los constituyentes solubles en la fase de silicona).

25 La granulometría de la emulsión obtenida precedentemente puede ser ajustada por los métodos clásicos conocidos por los técnicos con experiencia, particularmente continuando la agitación en el reactor durante un período adaptado.

30 Comúnmente, los procedimientos de la invención se llevan a cabo a temperatura ambiente. Preferentemente, se limita la elevación de la temperatura que puede resultar de las etapas de molienda o agitación. Particularmente, se elige permanecer por debajo de los 60 o 65 °C.

Los constituyentes (a) a (i) están disponibles en el comercio o son fácilmente accesibles para el técnico con experiencia mediante la realización de los procedimientos clásicos descritos en la técnica anterior.

35 La invención tiene además por objeto la utilización de la composición lubricante así obtenida, para la lubricación de artículos diversos.

40 Más particularmente, la invención se refiere a la utilización de la composición lubricante para la lubricación de la vejiga de vulcanización, preferentemente de caucho o un análogo y dilatado, para la conformación y la vulcanización de bandajes neumáticos o semineumáticos. La composición lubricante de la invención puede ser aplicada de cualquier manera, y por ejemplo por pulverización, por cepillado o aún con ayuda de una esponja o de un pincel. Es preferible operar de manera de recubrir el artículo a revestir de una capa regular de revestimiento.

45 La lubricación de la vejiga de vulcanización utilizada para la conformación y la vulcanización de bandajes neumáticos o semineumáticos se puede realizar de dos maneras diferentes.

50 En el momento de la fabricación de los bandajes neumáticos o semineumáticos, se coloca un bandaje crudo en un molde de bandajes, se dispone una vejiga dilatada en el molde, se cierra el molde y la vejiga se dilata por aplicación de una presión interna de fluido caliente, de tal manera que el bandaje se encuentra plaqueado contra el molde, conformado y vulcanizado. Entonces se abre el molde, la vejiga se desinfla y el bandaje se recupera conformado y vulcanizado. Se utiliza una misma vejiga para la fabricación de aproximadamente algunas centenas de bandajes.

55 La vejiga de caucho dilatada utilizada en la fabricación de los bandajes es revestida inicialmente con una composición lubricante según la invención.

Al principio, la lubricación de la vejiga es directa. A continuación, interviene un fenómeno de agotamiento del efecto lubricante de esta vejiga.

60 En esta fase posterior, es la superficie interna del bandaje (la que está en contacto con la vejiga) la que es revestida con la composición lubricante. Hay una regeneración de la lubricación de la vejiga de caucho por transferencia desde el bandaje.

De manera general, los ciclos de prensado del molde/separación de la vejiga puestos en práctica al fabricar los bandajes, se suceden de la manera siguiente:

65 - la vejiga puede ser revestida inicialmente con la composición lubricante (lubricación directa) y calentada entre 80 y 180 °C, preferentemente entre 130 y 170 °C, dentro o al exterior de la prensa. A continuación es utilizada

(sin revestimiento posterior de la vejiga, pero realizando un revestimiento sobre el primer bandaje) durante un período de 5 a 10 ciclos (cada ciclo conducente a la fabricación de un bandaje diferente), luego

- los ciclos siguientes se ejecutan mediante la utilización de esta misma vejiga (para la cual se ha agotado el revestimiento de lubricación) a partir de bandajes neumáticos o semineumáticos que son entonces revestidos cada vez con la composición de la invención: la lubricación de la vejiga tiene lugar en ese caso por transferencia.

Se puede asimismo no tratar la vejiga después de su 1<sup>era</sup> utilización y en ese caso se aplica la composición lubricante sobre la superficie interior de los dos primeros neumáticos crudos.

La presente invención se refiere por tanto asimismo a la utilización de la composición lubricante para la lubricación de bandajes neumáticos o semineumáticos crudos, que incluyen, o no, sobre su superficie externa elementos que constituirán la banda de rodamiento externa destinada a estar en contacto con el suelo.

La composición lubricante de la invención presenta además excelentes propiedades de deslizamiento, durabilidad y elasticidad.

La presente invención se refiere además a los artículos lubricados con ayuda de la composición lubricante capaz de ser obtenida por ejecución del procedimiento que acaba de ser descrito precedentemente.

Más particularmente, la invención se refiere a:

- une vessie dilatable en caoutchouc revêtue sur sa surface externe d'une composition selon l'invention, pour le façonnage et la vulcanisation de bandages pneumatiques ou semi-pneumatiques ;

- una vejiga dilatable de caucho revestida sobre su superficie externa con una composición según la invención, para la conformación y la vulcanización de bandajes neumáticos o semineumáticos;- una vejiga de caucho dilatable que puede ser obtenida por calentamiento de la vejiga dilatable definida antes, particularmente a 80-180 °C (preferentemente 130-170 °C), de manera de asegurar la reticulación total de los constituyentes reticulables de la emulsión.

- un bandaje neumático o semineumático crudo que incluye, o no, elementos que constituirán su banda de rodamiento externa destinada a estar en contacto con el suelo, revestido sobre su superficie interna con una composición lubricante según la invención.

### Ejemplos

Los ejemplos siguientes que ilustran la invención testimonian las excelentes propiedades lubricantes de las composiciones de la invención.

Ejemplo 1:

Los % indicados a continuación son en peso con respecto al peso total de la composición.

#### Preparación de una composición A según la invención:

Se introducen en una mezcladora: agua (40,65 % en peso), un antiespumante (Silicex®141, suministrado por la sociedad Rhodia, 0,2 % en peso), un biocida (0,15 % en peso), un polietilenglicol PEG 300 (0,95 % en peso), una mica (tamaño de partículas 39 µm, 8,64 % en peso), un espesante Rhéozan® (0,235 % en peso) con un humectante Trycol®5950 (0,7 % en peso). Después de la homogeneización se introducen:

- una emulsión (12,535 % en peso) a base de un aceite  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano de viscosidad 135 000 mPa.S (40 % en extracto seco),

- un látex de estireno/acrilato de butilo/ácido acrílico en forma de emulsión Rhodopas® DS 2800 (7,00 % en peso, vendido por la sociedad Rhodia), ácido acético (0,08 % en peso) y una emulsión (28,46 % en peso) que comprende una mezcla de un polidimetilhidrógenosiloxano de fórmula MD<sub>50</sub>M (según una nomenclatura conocida por los técnicos con experiencia en el campo de las siliconas) con un polidimetilsiloxano de viscosidad de 100 MPa.s. Después de la homogeneización se agrega el antiespumante Silicex®120 (suministrado por la sociedad Rhodia, 0,4 % en peso). Se obtiene así la emulsión (A).

#### Preparación de una composición B (comparativa, sin mica):

Se introducen en una mezcladora: agua (46,865 %), el antiespumante Silicex®141 (0,2 % en peso), un biocida (0,15 % en peso), el espesante Rhéozan® (0,235 % en peso) con un humectante Trycol®5950. Después de la homogeneización se introducen:

- una emulsión (15,91 % en peso) a base de un aceite  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano de viscosidad 135 000 mPa.S (40 % en extracto seco),

- un látex de estireno/acrilato de butilo/ácido acrílico en forma de emulsión Rhodopas® DS 2800 (7,00 % en peso, vendido por la sociedad Rhodia), ácido acético (0,08 % en peso) y una emulsión (28,46 % en peso) que comprende una mezcla de un polidimetilhidrógenosiloxano de fórmula MD<sub>50</sub>M (según una nomenclatura conocida por los técnicos con experiencia en el campo de las siliconas) con un polidimetilsiloxano de viscosidad de 100 MPa.s.

Después de la homogeneización se agrega el antiespumante Silicex®120 (suministrado por la sociedad Rhodia, 0,4 % en peso) y se obtiene así la emulsión (B).

Preparación de una composición (comparativa C, sin látex):

Se introducen en una mezcladora: agua (34,465 % en peso), un antiespumante (Silicex®141, suministrado por la sociedad Rhodia, 0,2 % en peso), un biocida (0,15 % en peso), un polietilenglicol PEG 300 (1,87 % en peso), una mica (tamaño de partículas 39 µm, 17,28 % en peso), un espesante Rhéozan® (0,235 % en peso) con un humectante Trycol®5950 (0,7 % en peso). Después de la homogeneización se introducen:

- una emulsión (12,535 % en peso) a base de un aceite  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano de viscosidad 135 000 mPa.S (40 % en extracto seco),  
 - ácido acético (0,08 % en peso) y una emulsión (28,46 % en peso) que comprende una mezcla de un polidimetilhidrógenosiloxano de fórmula MD<sub>50</sub>M con un polidimetilsiloxano de viscosidad de 100 MPa.s. Después de la homogeneización se agrega el antiespumante Silicex®120 (suministrado por la sociedad Rhodia, 0,4 % en peso) y se obtiene así la emulsión (A).

Esas emulsiones fueron evaluadas por pruebas de aplicación y en casos reales de producción de neumáticos.

Descripción de las pruebas:

Prueba de desmolde:

Preparación de una lámina de caucho para vejiga 3 mm x 150 mm x 150 mm en una prensa térmica a 200 °C durante 30 minutos. La lámina se estructura en la superficie para simular la superficie de una vejiga. La lámina se pinta con el agente de desmolde en cabina de pintado mediante pulverización por aire comprimido. Se deposita una capa de aproximadamente 20 µm. Después del secado al aire, el conjunto se cocina a 170 °C durante 10 minutos.

A continuación la lámina se coloca en un molde metálico en una prensa. Las placas se calientan a 170 °C. Se deja precalentar la lámina durante 20 minutos, después se depositan, en cuatro lugares, trozos de caucho ILR crudo («Inner Liner Rubber (por sus siglas en inglés)» = caucho que constituye la superficie interna de un neumático) sobre la lámina revestida con el agente de desmolde. Se cierra el molde, después la prensa y se deja cocinar el ILR durante 10 minutos. Se abre el molde y se retiran las láminas finas de ILR moldeadas. Para que se considere que un desmolde ha sido exitoso, las láminas se deben separar sin forzar ni agarrar. De lo contrario se observa el fracaso del desmolde.

El número de desmoldes corresponde al número de láminas de ILR desmoldadas sin agarrar.

Prueba de lubricación:

Esta prueba evalúa el poder lubricante de los agentes de desmolde.

Se prepara una lámina de caucho para vejiga como se mencionó antes (dimensiones: 2 x 7 x 19,5 mm<sup>3</sup>, superficie lisa).

Se prepara una lámina de caucho ILR de dimensiones 2 x 5 x 11,5 mm<sup>3</sup> en una prensa térmica a 170 °C durante 10 minutos.

La lámina de caucho para vejiga se trata con 300 mg del agente de desmolde mediante una aplicación con pincel. El producto se cocina a 170° durante 10 minutos en una estufa.

La lámina de caucho para vejiga tratada, se pega sobre un soporte metálico horizontal.

La lámina de caucho ILR lastrada con 6,78 kg es estirada por un dinamómetro. Se registra la fuerza.

El coeficiente de fricción se determina dividiendo la fuerza necesaria para estirar la lámina de caucho ILR lastrada por el peso del lastre.

Se muestra el número de pasajes para los cuales  $k_d$  permanece inferior a 0,5.

Prueba de pérdida:

Modo operativo análogo a la prueba de desmolde. Se determina la cantidad de producto transferido a la lámina de caucho ILR. Se divide el peso del producto transferido a la lámina de caucho ILR entre la superficie de la muestra de ILR. Esos resultados en mg/cm<sup>2</sup> se dividen entre el espesor de la capa de agente de desmolde inicial. Se obtiene la transferencia en %. Cuanto más elevada es la tasa de transferencia menos queda de agente de desmolde disponible para el próximo desmolde.

Resultados:

Tabla 1

Producto	A invención	B comparativa sin mica	C comparativa sin látex
Prueba "número de desmoldes" sin tener en cuenta los defectos (burbujas)	6	10	4
Prueba de "lubricación" ( $k_d < 0,5$ )	8	6	6
Prueba de pérdida [%]	9,1	7,7	30,8
Prueba real sobre neumático de dimensión 195/55/15 H: Número de desmoldes sin defecto	7	2	
Prueba real sobre neumáticos dimensión: 205/55/16 W: Número de desmoldes sin defecto	6	2	-

- 5 El agente de desmolde según la invención (A) permite desmoldar un máximo de neumáticos sin defectos. No se observan defectos debidos a un mal escape del aire.
- 10 El producto B, que no contiene mica, está limitado en cuanto al número de desmoldes sin defecto.
- 15 La muestra C, que no contiene el látex según la invención, muestra luego del primer desmolde una pérdida de producto mucho más importante que la muestra A que contiene el látex según la invención, de ahí el número reducido de pasajes posibles en la prueba de lubricación y el número reducido de desmoldes posibles.
- 20 La utilización de un látex de polímero orgánico (**C**) asociado a un agente de evacuación del aire (**D**) en una composición según la invención, permite obtener un agente de desmolde que asegura una buena eficacia en el escape del aire con un gran número de desmoldes posibles por aplicación. El látex específico según la invención permite en efecto fijar de manera durable la mica, responsable de un buen comportamiento en el escape del aire, en la matriz del agente de desmolde que puede entonces calificar de agente de desmolde semipermanente ("multi release").

## REIVINDICACIONES

1. Una composición lubricante, en forma de emulsión de aceite en agua, a base de poliorganosiloxano polimerizable y/o reticulable por deshidrógeno-condensación que comprende:

(a) de 1 a 30 partes en peso de al menos un poliorganosiloxano reactivo (A) que incluye al menos dos grupos OH por molécula y que presenta una viscosidad dinámica comprendida entre 50 y  $3 \times 10^6$  mPa.S a 25 °C,

(b) de 1 a 30 partes en peso de al menos un agente reticulante (B) que tiene, por molécula, al menos tres motivos reactivos  $\equiv\text{SiH}$ ;

(c) de 0,1 a 10 partes en peso de al menos un látex de polímero orgánico (C) proveniente de la (co)polimerización:

- de al menos un monómero de (meta)acrilato de alquilo elegido del grupo constituido por: el (meta)acrilato de metilo, el (meta)acrilato de etilo, el (meta)acrilato de propilo y el (meta)acrilato de butilo,

- de un monómero de estireno, y

- eventualmente de al menos un monómero elegido del grupo constituido por: el ácido acrílico y el ácido metacrílico.

(d) de 3 a 25 partes en peso de al menos un agente de evacuación del aire (D) que es una mica;

(e) de 0.5 a 10 partes en peso de al menos un tensioactivo (E);

(f) de 0 a 30 partes en peso de al menos un aceite poliorganosiloxano lineal no reactivo (F), que en las condiciones de emulsificación, de preparación de la composición lubricante y de utilización, no reacciona químicamente con ninguno de los constituyentes de la composición, que presenta una viscosidad dinámica de 50 a 100 000 mPa.s a 25 °C y que consiste en un homopolímero o copolímero lineal cuyos sustituyentes orgánicos monovalentes, idénticos o diferentes entre sí, unidos a los átomos de silicio, se eligen, por molécula, del grupo constituido por los radicales alquilo, cicloalquilo, alquenilo, arilo y alquilarilo;

(g) de 0 a 30 partes en peso de al menos un aditivo (G) elegido del grupo constituido por: un espesante polímero filmógeno, un lubricante complementario, un agente antifricción, un agente de coalescencia, un humectante o dispersante, una carga mineral, un antiespumante, un espesante, un estabilizante, un acidificante, un biocida y un antifúngico;

(h) de 0 a 10 partes en peso de al menos un catalizador de deshidrógeno-condensación, y

(i) de 20 a 60 partes en peso de agua,

por 100 partes en peso de la suma de los constituyentes de (a) a (i).

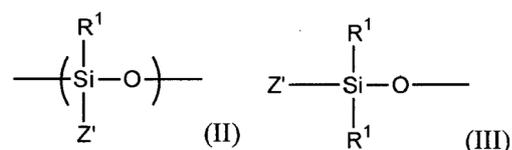
2. Una composición lubricante según la reivindicación 1 **caracterizada porque** el látex de polímero orgánico se elige entre: los copolímeros de estireno/acrilato de butilo/ácido acrílico con las relaciones ponderales siguientes con respecto al peso total del copolímero:

- monómero de estireno: entre 25 y 55 % en peso,

- monómero de acrilato de butilo: entre 74,5 y 40 % en peso, y

- monómero de ácido acrílico: entre 0,5 y 5 % en peso.

3. Una composición lubricante según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizada porque** el agente reticulante (B) se elige entre los que poseen al menos un motivo de fórmula (II) y que están terminados por motivos de fórmula (III) o cíclicos constituidos por motivos de fórmula (II) representados a continuación:



en los cuales:

- los símbolos  $\text{R}^1$ , son idénticos o diferentes y representan:

un radical alquilo, lineal o ramificado, que contiene de 1 a 8 átomos de carbono, eventualmente sustituido con al menos un halógeno,

un radical cicloalquilo que contiene entre 5 y 8 átomos de carbono cíclicos, eventualmente sustituido, o un radical arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono eventualmente sustituido, una parte aralquilo que

tiene una parte alquilo que contiene entre 5 y 14 átomos de carbono y una parte arilo que contiene entre 6 y 12 átomos de carbono, sustituida eventualmente en la parte arilo con halógenos, alquilos y/o alcoxilos que contienen de 1 a 3 átomos de carbono,

- los símbolos  $\text{Z}'$ , son semejantes o diferentes y representan:

- un radical hidrógeno, o

- un grupo que responde a la misma definición indicada precedentemente para  $\text{R}^1$ , con al menos tres de los símbolos  $\text{Z}'$ , por molécula, que representan H.

4. Una composición lubricante según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizada porque** el poliorganosiloxano reactivo (A) comprende los motivos siloxilos siguientes:

$\text{M} = [(\text{OH})(\text{R}^2)_2\text{SiO}_{1/2}]$  y  $\text{D} = [\text{R}^3\text{R}^4\text{SiO}_{2/2}]$

en los cuales:

- R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup> y R<sup>4</sup> son radicales, idénticos o diferentes, elegidos del grupo constituido por: los radicales alquilo C<sub>1</sub>-C<sub>6</sub>, lineales o ramificados, (como por ejemplo metilo, etilo, propilo, isopropilo, butilo, isobutilo, t-butilo, n-pentilo, n-hexilo), los radicales cicloalquilo C<sub>3</sub>-C<sub>8</sub> (como por ejemplo ciclopentilo, ciclohexilo), los radicales arilo C<sub>6</sub>-C<sub>10</sub> (como por ejemplo fenilo, naftilo) y los radicales alquilarileno C<sub>6</sub>-C<sub>15</sub> (como por ejemplo toliilos, xililo).

- 5
5. Una composición lubricante según una de las reivindicaciones precedentes **caracterizada porque** el poliorganosiloxano reactivo (**A**) es un  $\alpha,\omega$ -dihidroxipolidimetilsiloxano.
- 10
6. Un artículo revestido con una composición según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5.
7. Una vejiga dilatante de caucho según la reivindicación 6, para el conformado y la vulcanización de bandajes neumáticos o semineumáticos.
- 15
8. Un bandaje neumático o semineumático crudo que incluye elementos que constituirán su banda de rodadura externa destinada a estar en contacto con el suelo, según la reivindicación 6.
9. Un artículo que se puede obtener por calentamiento de un artículo según la reivindicación 6.
- 20
10. Una vejiga dilatante de caucho según la reivindicación 9, que se puede obtener por calentamiento de una vejiga según la reivindicación 7 a una temperatura de 80 a 180 °C.
11. La utilización de una composición lubricante según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5 para la lubricación de un artículo.
- 25
12. La utilización de una composición lubricante según la reivindicación 11 para el conformado y la vulcanización de bandajes neumáticos o semineumáticos, para la lubricación de la vejiga de vulcanización dilatante de caucho.