

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 391 903**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/04** (2006.01)

**D06M 15/41** (2006.01)

**D06M 15/55** (2006.01)

**D06M 15/693** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06828869 .5**

96 Fecha de presentación: **26.10.2006**

97 Número de publicación de la solicitud: **1954745**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **13.08.2008**

54 Título: **Formulación de adhesivo, procedimiento para su preparación así como su uso**

30 Prioridad:  
**31.10.2005 DE 102005052025**

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:  
**30.11.2012**

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:  
**30.11.2012**

73 Titular/es:  
**EMS-CHEMIE AG (100.0%)  
VIA INNOVATIVA 1  
7013 DOMAT-EMS, CH**

72 Inventor/es:  
**KURZ, GÜNTER y  
SENN, MANUEL**

74 Agente/Representante:  
**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 391 903 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

Formulación de adhesivo, procedimiento para su preparación así como su uso.

La invención se refiere a una formulación de adhesivo para el tratamiento de inserciones de refuerzo que están previstas para la fabricación de productos poliméricos reforzados, conteniendo la formulación de adhesivo epóxido disuelto.

En la fabricación de productos de goma reforzados con fibra se ha demostrado como favorable que se use un adhesivo para la mejora de la adherencia entre las inserciones de refuerzo textiles y el caucho. Es importante el uso del adhesivo de este tipo particularmente en el ámbito de los cables para neumáticos y otros materiales compuestos de gran carga con fibras de refuerzo. De forma particular se conoce del estado de la técnica para este campo de aplicación el uso de sistemas de látex de resorcina-formaldehído (RFL) para la unión de fibras sintéticas dando productos de goma.

A este respecto se puede proceder bien en un procedimiento de una etapa o bien en un procedimiento de dos etapas. En la práctica se ha demostrado que esencialmente en particular con fibras de poliéster no activadas el procedimiento en dos etapas conduce a resultados favorables. Con el procedimiento de dos etapas se realiza en una primera etapa una activación de las fibras de forma que estas se recubren con epóxido y/o con isocianato. Esto se consigue en el caso general con una dispersión acuosa, en la que está contenido el isocianato y/o el epóxido con un determinado contenido de partículas sólidas en la dispersión acuosa. Después de esta primera etapa se lleva a cabo en una segunda etapa el recubrimiento con un sistema de látex de resorcina-formaldehído. Mediante este procedimiento en dos etapas se asegura que en la primera etapa se realice una activación completa de las fibras de modo que el recubrimiento con epóxido y/o con isocianato conduzca a la formación de grupos que puedan funcionar activos en la superficie de la fibra, de modo que luego puede realizarse con la segunda etapa el tratamiento con el látex. El tratamiento con RFL se realiza igualmente con una dispersión acuosa.

Sin embargo el procedimiento en dos etapas es técnicamente costoso y también la preparación de dos dispersiones separadas y su manipulación es difícil.

Por tanto no han faltado tentativas para llevar a cabo el tratamiento en forma de un procedimiento de una fase. Se describen sistemas de una fase, por ejemplo, en los documentos 2002/0122938 así como en el documento US 3.419.450. El sistema de una fase, es decir, el uso de una dispersión acuosa con RFL así como epóxido e isocianato, no se podría realizar en la práctica para el tratamiento de fibras ya activadas. Las fibras activadas son fibras que se ha provisto tras la preparación con un recubrimiento, por ejemplo, un recubrimiento con epóxido. En los procedimientos de una fase se tratan estas fibras previamente activadas de nuevo con una dispersión. En la patente de Estados Unidos 2002/0122938 se propone a este respecto usar un sistema de una fase, que contiene además de RFL e isocianato también epóxidos especiales. El epóxido está también en el documento US 2002/0122938 en forma de una partícula sólida en la dispersión. Es desventajoso en este sistema de una fase que no se pueda usar fibras no activadas y que también los resultados con fibras ya activadas sean insatisfactorias de forma particular en lo relativo al uso y a la adherencia.

Partiendo de esto se propone el objetivo de la presente invención de poder aplicar una formulación de adhesivo en forma de un sistema de una fase, debiendo presentar la formulación de adhesivo una buena humectación y buena adherencia como también una alta velocidad de reacción sobre fibras no activadas, de forma particular fibras PET. Otro objetivo de la presente invención es proponer un procedimiento correspondiente para la producción de una formulación de este tipo y explicar el uso.

El objetivo en relación a la formulación de adhesivo se consigue con las características de la reivindicación de patente 1, en lo referente al procedimiento con las características de la reivindicación de patente 11 Las reivindicaciones subordinadas muestran perfeccionamientos ventajosos.

De acuerdo con la invención se propone por tanto una dispersión de adhesivo para un sistema de una fase para el tratamiento de inserciones de refuerzo para la fabricación de productos poliméricos reforzados, en los que está contenido el epóxido en forma disuelta con una concentración de 0,001 a 5 moles referido a 1000 g de formulación total, presentándose el isocianato y el RFL además como partículas sólidas. Los solicitantes pudieron demostrar que es posible trabajar con una formulación tal que el epóxido se presenta en forma disuelta, con un sistema de una fase y al mismo tiempo conseguir las ventajas del sistema en dos fases actual, a saber, la selectividad en relación al recubrimiento. Sin embargo la formulación de adhesivo de acuerdo con la invención no solo conduce a una humectación selectiva, es decir, tiene lugar en primer lugar una activación de las fibras y luego a continuación un recubrimiento con partículas sólidas contenidas en la dispersión, sino que con la formulación de adhesivo según la invención se consigue además una adherencia extraordinaria de cables de poliéster no tratados dando gomas. Se ha demostrado adicionalmente que con la formulación de acuerdo con la invención tiene lugar una reducción en la profundidad de penetración, de modo que se pudo reducir la concentración en adhesivo. Esto tiene como consecuencia que los cables recubiertos presentan menos rigidez y por tanto poseen una mejor estabilidad.

En la formulación de adhesivo según la invención se prefiere a este respecto que la concentración de epóxido sea de 0,002 a 0,2 mol/1000 g de formulación total. Epóxidos adecuados que se disuelven en la dispersión son

particularmente aquellos que presentan un peso molecular de 50 a 290. Son particularmente preferidos poliglicidiléteres solubles en agua, resinas de epoxi-novolaca, epóxidos de alquileno polifuncionales, diglicidéteres y resinas basadas en bisfenol A. El documento EP 1 221 456 A1 describe epóxidos.

5 La formulación de adhesivo según la invención presenta un contenido de partículas sólidas del 1 al 50 % en peso, preferiblemente del 1 al 30 % en peso. El tamaño de partícula de las partículas presentes en la dispersión, es decir, del isocianato es  $< 5 \mu\text{m}$ .

La proporción de partículas sólidas de la dispersión se compone a este respecto del 0,1 al 20 % en peso del isocianato y del 0,1 a 40 % en peso del RFL. Preferiblemente la formulación contiene del 0,1 al 10 % en peso de isocianato y del 10 al 25 % en peso de RFL como porción de partículas sólidas.

10 En la formulación de adhesivo se ha evidenciado adicionalmente como ventajoso que se usen como isocianatos 4-4-di-isocianatodifenil-metano (MDI) y/o toluendiisocianato (TDI) y/o naftilisocianato (MDI). La invención comprende evidentemente todos los demás isocianatos conocidos que se pueden usar para tales formulaciones de adhesivo. A tal efecto se hace referencia a modo de ejemplo al documento US 2002/0122938 A1 y los diisocianatos ahí descritos.

15 Como agentes de bloqueo favorables en los isocianatos se hace referencia en la presente invención de forma particular a isocianatos bloqueados con lactama. Ejemplos de estos son:  $\epsilon$ -copralactama, d-valerolactama. La invención comprende evidentemente también otros agentes de bloqueo conocidos. Estos son: oximas, por ejemplo, metiltilcetoxima (butanona-oxima), metilamiltcetoxima y ciclohexanonaoxima. Monofenoles, por ejemplo, fenol, resorcina, cresol, trimetilfenoles, terc-butilfenoles. Alcoholes primarios, secundarios y terciarios, glicoléteres, 20 compuestos que forman enoles ligeros como, por ejemplo, éster acetoacético, acetilacetona, derivados de ácido malónico. Aminas aromáticas secundarias. Imidas, mercaptanos, triazoles.

Aún se puede conseguir un aumento adicional de la velocidad de reacción en la formulación de adhesivo de acuerdo con la invención, añadiendo un catalizador en forma de un compuesto metálico. Como catalizadores son adecuados a este respecto compuestos metálicos de los metales sodio, potasio, cesio, estroncio, plata, cadmio, bario, cerio, 25 urano, titanio, cromo, estaño, antimonio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, plomo, calcio y/o circonio. Se prefieren en los compuestos metálicos los de cinc. A este respecto son compuestos adecuados acetato de cinc, sulfato de cinc, carbonato de cinc, óxido de cinc, acetilacetato de cinc y/o cloruro de cinc. Es muy especialmente preferido acetato de cinc. El catalizador se encuentra en forma disuelta en la dispersión siendo la concentración de 0,0001 a 0,1 mol/1000 g de formulación.

30 El sistema de látex de resorcina-formaldehído (RFL) usado según la presente invención es conocido del estado de la técnica.

La invención se refiere adicionalmente a un procedimiento para el tratamiento de inserciones de refuerzo para la fabricación de productos poliméricos reforzados (reivindicación de patente 11). En el procedimiento de acuerdo con la invención se usa una formulación de adhesivo como se describe previamente. En el procedimiento se puede 35 preparar también a este respecto la formulación de adhesivo poco antes de la aplicación prevista mediante mezcla de los componentes individuales. En qué forma se presenten los componentes individuales no juega papel alguno a este respecto, es decir, se pueden premezclar también dos o varios componentes.

En la presente invención es esencial sin embargo que la formulación de adhesivo se use en forma de un sistema de una fase, es decir, todos los componentes deben estar presentes antes del tratamiento ya en forma de una dispersión y/o solución acuosa. El que se prepare la dispersión acuosa bastante antes de la aplicación como una formulación propiamente, o si se mezclan los componentes individuales poco antes de la aplicación no es esencial para el éxito pretendido. 40

Los solicitantes pudieron demostrar además que la formulación de adhesivo de acuerdo con la invención es especialmente adecuada para el tratamiento de fibras de poliéster no tratadas. A este respecto se podrían conseguir 45 velocidades de reacción extraordinarias que superan claramente las conocidas hasta ahora por sistemas comparables, consiguiendo al mismo tiempo una buena tasa de humectación.

La invención se aclara a continuación más detalladamente en función de un ejemplo de realización.

#### **Ejemplo:**

Se preparó un baño de acuerdo con la invención con la composición indicada en la tabla 1.

50

Tabla 1: formulación de un baño de una fase

Componente del baño	Cantidad	Partículas sólidas	
MDI bloqueado con lactama	29,35 g	29,35 g	5,87 %
Poliglicidiléter <sup>1</sup>	10,65 g	10,65 g	2,13 %
RFL	260,87 g	60,00 g	12,00 %
Agua desionizada	199,13 g	-	-
<b>Total</b>	<b>500,00 g</b>	<b>1100,00 g</b>	<b>20,00 %</b>
<sup>1</sup> se encuentra en forma disuelta			
<sup>2</sup> 23 % en agua desionizada			

5 Se trató un cable de PET no activado una vez con un baño de dos fases del estado de la técnica y con un baño de acuerdo con la invención con la composición indicada en la tabla 1. Con el baño de dos fases se usó un baño del estado de la técnica. En el primer baño se usó como isocianato bloqueado Grilbond® IL-6 50 %F y como epóxido Grilbond® G1701 de la compañía EMS-Primid AG, Suiza. La dispersión para la 2ª fase se trata de un producto de condensación de una resina de resorcina-formaldehído y de un látex de butadienestirenvilpiridina.

En la tabla 2 se representan los resultados para los dos baños.

**Tabla 2:**

		Baño de dos fases	Baño de una fase
Formulación	IL + G1701	2,7 % <sup>1</sup>	1,7 % <sup>1</sup>
	RFL	6,3 % <sup>1</sup>	5,8 % <sup>1</sup>
Propiedades	Adherencia <sup>2</sup>	5	5
1 DPU: cantidad de adhesivo sobre el PET tras recubrimiento			
Cubrimiento de la cuerda de goma: 1 = 0-20 %, 2 = 20-40 %, 3 = 40-60 %			
4 = 60-80 %, 5=80-100 %			

**REIVINDICACIONES**

1. Formulaci3n de adhesivo en forma de una dispersi3n acuosa con un contenido de part3culas s3lidas del 1 al 50 % referido a toda la formulaci3n de adhesivo para el tratamiento de inserciones de refuerzo, para la fabricaci3n de productos polim3ricos reforzados, que contiene:
- 5 a) de 0,001 a 5 moles de un ep3xido con un peso molecular de 50 a 290 en forma disuelta, referido a 1000 g de una formulaci3n total
- b) del 0,1 al 20 % en peso de un isocianato total o parcialmente bloqueado, como part3culas s3lidas as3 como
- c) del 0,1 al 40 % en peso de un l3tex de resorcina-formaldeh3do (RFL) como part3culas s3lidas,
- 10 componi3ndose la porci3n de part3culas s3lidas de los componentes b) y c) y ascendiendo la suma de los componentes b) y c) como m3ximo al 50 % en peso.
2. Formulaci3n de adhesivo seg3n la reivindicaci3n 1, caracterizada porque el contenido de part3culas s3lidas es del 5 al 30 % en peso.
3. Formulaci3n de adhesivo seg3n la reivindicaci3n 1 3 2, caracterizada porque contiene de 0,002 a 0,20 moles de ep3xido en forma disuelta, referido a 1000 g de la formulaci3n total.
- 15 4. Formulaci3n de adhesivo seg3n una de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizada porque el ep3xido se selecciona del grupo de poliglicidil3teres, resinas de epoxi-novolaca, ep3xidos de alquileo polifuncionales, diglicid3teres y resinas a base de bisfenol A.
5. Formulaci3n de adhesivo seg3n una de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizada porque la formulaci3n contiene de 0,0001 a 0,1 mol de un compuesto met3lico como catalizador en forma disuelta, referido a 1000 g de la formulaci3n total, seleccion3ndose el catalizador de los metales cinc, estroncio, cadmio, sodio, cesio, potasio, plata, bario, titanio, cromo, esta3o, antimonio, manganeso, hierro, cobalto, n3quel, cerio, urano, cobre, calcio, cinc, plomo y circonio.
- 20 6. Formulaci3n de adhesivo seg3n la reivindicaci3n 5, caracterizada porque el catalizador es un compuesto de cinc seleccionado de acetato de cinc, acetilacetato de cinc, 3xido de cinc, cloruro de cinc, carbonato de cinc y/o sulfato de cinc.
- 25 7. Formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizada porque el isocianato est3 bloqueado con lactama.
8. Formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizada porque el isocianato se selecciona de 4,4-diisocianato-difenilmetano (MDI) y/o toluenodiisocianato (TDI) y/o naftildiisocianato (MDI).
- 30 9. Formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizada porque contiene adicionalmente aditivos y dispersantes.
10. Formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizada porque contiene del 0,1 al 10 % en peso de isocianato bloqueado o parcialmente bloqueado como part3culas s3lidas y del 10 al 25 % en peso de RFL, como part3culas s3lidas.
- 35 11. Procedimiento para el tratamiento de inserciones de refuerzo, de forma particular cables de neum3ticos, para la fabricaci3n de productos polim3ricos reforzados, caracterizado porque el tratamiento con una formulaci3n de adhesivo se lleva a cabo seg3n al menos una de las reivindicaciones de patente 1 a 10.
12. Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 11 caracterizado porque la formulaci3n de adhesivo se prepara inmediatamente antes del tratamiento mediante la mezcla de los componentes individuales.
- 40 13. Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 11, caracterizado porque la formulaci3n de adhesivo se prepara inmediatamente antes de la aplicaci3n mediante la mezcla del componente c) (RFL) con la formulaci3n ya presente como mezcla con los componentes a) y b).
14. Procedimiento seg3n al menos una de las reivindicaciones 11 a 13, caracterizado porque se trata cable para neum3ticos no activado.