

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 399 077**

51 Int. Cl.:

**C08J 5/06** (2006.01)

**C09J 161/12** (2006.01)

**C09J 163/04** (2006.01)

12

## TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **14.04.2008** **E 08007332 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **05.12.2012** **EP 2110402**

54 Título: **Formulación de adhesivo y procedimiento para el tratamiento de insertos de refuerzo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:  
**25.03.2013**

73 Titular/es:

**EMS-PATENT AG (100.0%)**  
**Reichenauerstrasse**  
**7013 Domat/Ems, CH**

72 Inventor/es:

**KURZ, GÜNTER**

74 Agente/Representante:

**CARPINTERO LÓPEZ, Mario**

ES 2 399 077 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 y procedimiento para el tratamiento de insertos de refuerzo

5 La invención se refiere a formulaciones adhesivas de tipo novedoso para el tratamiento de insertos de refuerzo que están previstos para la fabricación de productos poliméricos reforzados, conteniendo la formulación de adhesivo una novolaca de bisfenol A-epoxi.

Los insertos de refuerzo se usan, por ejemplo, en forma de fibras, hilos, cuerdas, tejidos o tejidos de punto.

10 En la fabricación de productos de goma reforzados con fibras o de productos de caucho termoplástico reforzado con fibras se ha demostrado que es favorable usar un adhesivo para mejorar la adherencia entre el inserto de refuerzo textil y el caucho. Es importante el uso de un adhesivo de este tipo en particular en el sector de las cuerdas de neumáticos y otros materiales compuestos muy cargados con fibras de refuerzo. En particular, para este sector de aplicación, se conoce el uso según el estado de la técnica de sistemas de látex de resorcina-formaldehído (RFL) para unir fibras sintéticas a productos de goma.

A este respecto, se realiza en un procedimiento bien de una etapa o bien de dos etapas. En la práctica se ha demostrado que esencialmente, en particular en el caso de fibras de poliéster no activadas, solo da resultados satisfactorios el procedimiento en dos etapas. En el procedimiento en dos etapas se realiza en una primera etapa, primeramente, una activación de las fibras recubriendo estas con epoxi y/o isocianato. Esto se logra habitualmente con una dispersión acuosa en la que está contenido el isocianato y/o el epoxi con un contenido en sólidos determinado en la dispersión acuosa. Después de esta primera etapa se realiza, subsiguientemente, en una segunda etapa, se realiza el recubrimiento con un sistema de látex de resorcina-formaldehído. Mediante este procedimiento de dos etapas se asegura que en la primera etapa se realice una activación total de las fibras causando el recubrimiento con epóxido y/o con isocianato la formación de grupos funcionales activos en la superficie de la fibra, de tal modo que después pueda realizarse en la segunda etapa el tratamiento con el látex. El tratamiento con RFL se realiza también con una dispersión acuosa.

30 No obstante, el procedimiento de dos etapas es técnicamente caro y también es difícil la preparación de dos dispersiones separadas y su manejo.

Por lo tanto, no ha habido una carencia de intentos para realizar el tratamiento en forma de un procedimiento en una etapa. Se describen sistemas de una etapa, por ejemplo, en el documento US 2002/0122938, así como en el documento US 3.419.450.

40 Sin embargo, los sistemas de una etapa, es decir, el uso de una dispersión acuosa con RFL, así como epóxido e isocianato, no han podido establecerse aún en la práctica. Como desventaja de los sistemas de una etapa de este tipo, tal como se describen, por ejemplo, también en la patente de Estados Unidos 2002/0122938, se puede mencionar que la dispersión después de pocas horas se vuelve no homogénea, por ejemplo mediante sedimentación o floculación, lo que conduce un cambio en la composición. Con ello se producen una disminución de los coeficientes de adherencia, manchas en los insertos de refuerzo, obstrucción de los labios de aspiración al vacío o formación de deposición en los rodillos de transporte del inserto de refuerzo, de modo que los sistemas de una etapa únicamente presentan una vida útil insuficiente. Por vida útil se designa al período de tiempo en el que la formulación de adhesivo permanece homogénea y se logra una buena adherencia y, por lo tanto, puede usarse sin problemas y con una productividad mejorada.

Dependiendo del tamaño de la carga de la capa de recubrimiento se obtienen unos tiempos de vida útil para el usuario de al menos de 6 a 12 horas.

50 Por el documento EP 1 221 456 A1 se conoce una composición de recubrimiento de un único baño con aproximadamente del 2 al 12 % en peso de resina de epóxido y, opcionalmente, del 1 al 12 % en peso de isocianato, que está basada en un látex de resorcinol-formaldehído.

55 El documento EP 1 270 799 A1 describe un agente para el tratamiento de fibras y productos de fibra de vidrio y de goma que se pueden fabricar usando este agente.

60 Por lo tanto, partiendo de esto, el objetivo de la presente invención es proponer una formulación de adhesivo que pueda aplicarse en forma de un sistema de una etapa, debiendo presentar la formulación de adhesivo una vida útil de al menos de 6 horas. La formulación de adhesivo debe presentar adicionalmente una buena humectación y buena adherencia a los insertos de refuerzo, preferentemente a los insertos de refuerzo de poliéster, en particular a los insertos de refuerzo de PET, pudiendo estar los insertos de refuerzo activados o no activados. Otro objetivo de la presente invención es especificar un procedimiento para el tratamiento de insertos de refuerzo, en particular cuerdas de neumáticos, cuerdas de transporte o cuerdas de correas trapezoidales para la fabricación de productos poliméricos de refuerzo. Los productos poliméricos reforzados poseen una buena adherencia entre el inserto de refuerzo y la matriz, por ejemplo goma o caucho termoplástico o elastómeros termoplásticos.

Este objetivo se logra con respecto a la formulación de adhesivo mediante las características de la reivindicación 1 y con respecto al procedimiento con las características de la reivindicación 12.

Según la invención, se propone, por lo tanto, una dispersión adhesiva para un sistema de una etapa para el tratamiento de insertos de refuerzo para la fabricación de productos poliméricos reforzados, en la que además del isocianato y del látex de resorcina-formaldehído (RFL) esté contenido como epóxido en la formulación un epóxido seleccionado, es decir, novolaca de bisfenol A-epoxi en forma de un sólido.

La solicitante pudo demostrar que con una formulación seleccionada específicamente de este tipo es posible prolongar la vida útil a al menos 6 horas, preferentemente a al menos 24 horas, de modo particularmente preferente a al menos 48 horas, de modo muy particularmente preferente a al menos 70 horas, en particular a al menos 100 horas. Sorprendentemente, se determinó que también en el caso de una vida útil prolongada de este tipo se logran buenos coeficientes de adherencia.

Otras ventajas de las formulaciones adhesivas según la invención son su carencia de sedimentación y floculación, una densidad de recubrimiento uniforme, carencia de manchas en el inserto de refuerzo y que no hay formación de deposición en los rodillos de transporte del inserto de refuerzo. Con las formulaciones adhesivas según la invención se logra además una penetración en cuerdas retardada (RCP), es decir una penetración retardada de la formulación de adhesivo en el inserto de refuerzo, lo que conduce a una reducción en la pérdida de formulación de adhesivo y un inserto de refuerzo más flexible.

La formulación de adhesivo según la invención es adecuada para aplicar una cantidad de recubrimiento del 2 al 8 % en peso con respecto al inserto de refuerzo. Y concretamente es posible aplicar esta cantidad en una única etapa de recubrimiento. Por debajo del 2 % en peso, el recubrimiento es fino, lo que no asegura ya un recubrimiento continuo. Por encima del 8 % en peso, se producen como consecuencia del elevado espesor del recubrimiento variaciones en su uniformidad.

Se recubren preferentemente cuerdas, de modo particularmente preferente cuerdas de poliéster, de modo muy particularmente preferente cuerdas de PET, pudiendo estar la cuerda activada o no activada.

El elemento esencial de la presente invención es, por lo tanto, la elección del epóxido específico en forma de novolaca de bisfenol A-epoxi con la cantidad en peso indicada. Las novolacas son productos de policondensación producidos mediante catálisis ácida de formaldehído y fenoles, es decir, en el presente documento en el caso presente de formaldehído y bisfenol A. La introducción del grupo epoxi se logra mediante reacción con epiclorhidrina.

Preferentemente, se usan novolacas de bisfenol A-epoxi que presentan un equivalente de epoxi de 190 a 240 g/eq, de modo particularmente preferente de 195 a 230 g/eq, una funcionalidad epoxi de 3 a 10, de modo particularmente preferente de 8 y un punto de ablandamiento de 70 a 90 °C, de modo particularmente de 80 °C.

El equivalente de epóxido se determina según la norma DIN EN ISO 3001. La medición del punto de ablandamiento se realiza en un banco de Kofler o determinando la temperatura de ablandamiento Vicat según la norma DIN 53 462.

Además de la elección de la novolaca de bisfenol A-epoxi es esencial para la presente invención que esta se use en una cantidad del 1 al 20 % en peso con respecto al 100 % en peso de sólidos. Sorprendentemente, pudo demostrarse también, a este respecto, que también pueden lograrse muy buenos resultados, es decir, vidas útiles de al menos 6 horas, usando la novolaca de bisfenol A-epoxi en una cantidad del 4 al 19 % en peso, de modo particularmente preferente en una cantidad del 12,5 al 18 % en peso, con respecto al 100 % de sólidos. El isocianato, que también está presente en la dispersión como sólido, se usa preferentemente en una cantidad del 4 al 20 % en peso, preferentemente del 4 al 19 % en peso, de modo particularmente preferente del 12,5 - 18 % en peso con respecto al 100 % de sólidos. El látex de resorcina-formaldehído se usa de modo que contribuya a los sólidos con una cantidad del 60 al 92 % en peso, preferentemente del 62 - 92, de modo particularmente preferente del 64 - 75 % en peso, con respecto al 100 % en peso de sólidos.

En una forma de realización preferente de la formulación de adhesivo según la invención, la proporción en peso del componente a) novolaca de bisfenol A-epoxi con respecto al componente b) isocianato se encuentra en el intervalo de 60 a 40 hasta 40 a 60. De modo particularmente preferente esta proporción en peso es de 50 a 50

La formulación de adhesivo según la invención presenta un contenido en sólidos del 10 al 40 % en peso, preferentemente del 10 al 30 % en peso, de modo particularmente preferente del 15 al 30 % en peso, de modo muy particularmente preferente del 18 al 27 % en peso. Según la presente invención, el tamaño de particular promedio de las partículas presentes en la dispersión es < 5 µm.

En la formulación de adhesivo se ha demostrado que también es ventajoso usar como isocianato 4-4-diisocianatodifenilmetano (MDI) y/o toluenodisocianato (TDI) y/o naftilisocianato (NDI). No obstante, la invención comprende, naturalmente, también, todos los otros isocianatos conocidos que se pueden usar para formulaciones

adhesivas de este tipo. Para ello remítase, por ejemplo, al documento US 2002/0122938 A1 y a los isocianatos descritos en el mismo.

Se ha demostrado que son agentes de bloqueo adecuados en el caso de isocianatos, en la presente invención, en particular isocianatos bloqueados con lactama. Ejemplos de la misma son  $\epsilon$ -coprolactama, d-valerolactama. No obstante, la invención comprende, por supuesto, también otros agentes de bloqueo conocidos. Éstos son: oximas, por ejemplo metil-etil-cetoxima (butanona-oxima), metil-amil-cetoxima y ciclohexanona-oxima. Monofenoles,

por ejemplo fenol, resorcina, cresol, trimetilfenoles, terc-butilfenoles. Alcoholes primarios, secundarios y terciarios, glicoléter, compuestos ligeros formadores de enol tales como, por ejemplo, éster acetoacético, acetilacetona, derivados de ácido malónico. Aminas aromáticas secundarias. Imidas, mercaptanos, triazoles.

Todavía puede lograrse otro aumento en la velocidad de reacción en la formulación de adhesivo según 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, uranio, titanio, cromo, estaño, antimonio, manganeso, hierro, cobalto, níquel, cobre, cinc, plomo, calcio y/o circonio. Son preferentes los compuestos metálicos de cinc. Compuestos adecuados son, a este respecto, acetato de cinc, sulfato de cinc, carbonato de cinc, óxido de cinc, acetilacetato de cinc y/o cloruro de cinc. Es muy particularmente preferente el acetato de cinc.

El catalizador se encuentra en forma disuelta en la dispersión, siendo la concentración de 0,0001 a 0,1 mol/kg de la formulación.

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

La invención se refiere además a un procedimiento para el tratamiento de insertos de refuerzo para la fabricación de productos poliméricos reforzados (reivindicación 12). En el uso según la invención se usa una formulación de adhesivo tal como se ha descrito anteriormente. A este respecto, la formulación de adhesivo puede prepararse poco antes de su uso previsto mezclando los componentes individuales. No obstante, los componentes a) novolaca de bisfenol-A-epoxi y b) isocianato también pueden mezclarse ya bastante antes de su uso.

Es esencial en la presente invención, no obstante, que la formulación de adhesivo se use en forma de un sistema de una etapa, es decir, todos los componentes deben estar presentes antes del recubrimiento de los insertos de refuerzo en una única dispersión acuosa.

La solicitante pudo demostrar también que la formulación de adhesivo según la invención es particularmente adecuada para el recubrimiento de insertos de refuerzo de cuerdas de poliéster no activadas, en particular cuerdas de PET no activadas. A este respecto pudieron lograrse tiempos de vida útil de al menos 6 horas y simultáneamente velocidades de reacción sobresalientes, que superan claramente las conocidas hasta la fecha de sistemas comparables.

La invención se explicará con más detalle a continuación mediante un ejemplo y un ejemplo comparativo.

A este respecto se usan los materiales siguientes:

Novolaca de cresol-epoxi:

ECN-1400 de la empresa Ciba

Novolaca de bisfenol-A-epoxi con un equivalente epoxi de 210 g/eq, una funcionalidad de 8 y un punto de ablandamiento de 80 °C.

Isocianato bloqueado:

Grilbond IL-6 de la empresa EMS-PRIMID

RFL:

Agua desionizada 434 partes

Látex de estireno-butadieno-vinilpiridina (proporción de sólidos 41 % en peso) 483 partes,

Resorcina 22 partes,

Formaldehído (37 % en peso) 32 partes,

Hidróxido de sodio 0,6 partes,

Hidróxido de amonio (25 % en peso) 25 partes.

En un recipiente se dispone agua desionizada y después se añaden con agitación hidróxido de sodio, resorcina y formaldehído. Esta mezcla se agita durante 6 horas a 25 °C. En un segundo recipiente se dispone el látex de

estireno-butadieno-vinilpiridina, se añade el hidróxido de amonio y la mezcla se añade al primer recipiente. Se agita durante todo el tiempo y durante 17 horas adicionales. Se obtiene como resultado un RFL con aproximadamente el 23 % en peso de sólidos.

## 5 1) Ejemplo comparativo

Se preparó una dispersión con la composición siguiente en proporción de sólidos:

|    |      |           |               |
|----|------|-----------|---------------|
| 10 | 14,5 | % en peso | ECN-1400      |
|    | 14,5 | % en peso | Grilbond IL-6 |
|    | 71   | % en peso | RFL           |

Para ello se dispusieron en un recipiente 121 partes de agua desionizada y después se añadieron con agitación 805 partes de RFL y 37 partes de ECN-1400 y 37 partes de IL-6 y a continuación se agitó durante 15 minutos adicionales a 25 °C. .

## 15 2) Ejemplo según la invención

Se preparó una dispersión con la composición siguiente en proporción de sólidos: 14,5 % en peso de novolaca de bisfenol A-epoxi,  
14,5 % en peso de Grilbond IL-6,

71 % en peso de RFL Para ello se dispusieron en un recipiente 121 partes de agua desionizada y después se añadieron con agitación 805 partes de RFL y 37 partes de novolaca de bisfenol A-epoxi y 37 partes de IL-6 y a continuación se agitó durante 15 minutos adicionales a 25 °C.

Con las formulaciones 1) y 2) se recubrieron fibras de procesamiento de cuerdas de poliéster HMLS, 1100x1x2 dtex, ZS 470, 1X50 con un procedimiento de una etapa en una instalación de baño de laboratorio. Los resultados de adherencia se ofrecen en las figuras 1 (ejemplo comparativo) y 2 (ejemplo según la invención).

Tal como muestran los resultados de los experimentos, el baño en una etapa según el ejemplo comparativo, es decir con una novolaca de cresol-epoxi, presenta ahora claramente tiempos de vida útil peores, lo que se muestra en una disminución de la adherencia después de 5 horas tras el baño (figura 1). Además, se muestra después de 5 horas ya una deposición en el suelo de la cuba de recubrimiento

El índice de pelado relativo indicado en la figura 1 se midió, a este respecto, según la norma ASTM D 4393 con Continental B458 como goma de ensayo.

Por el contrario, se muestra que un baño de una etapa según la invención con una novolaca de bisfenil A-epoxi, después de un tiempo de vida útil de 70 horas e incluso aún después de 100 horas, presenta una adherencia sobresaliente. Para ello se demuestra en la figura 2, que a su vez muestra índices de pelado relativos, también como en la figura 1 medidos según la norma ASTM D 4393 con Continental B458 como goma de ensayo. Ni después de 70 horas ni después de 101 horas se observa deposición en el suelo de la cuba de recubrimiento.

## 45 Figura 1

| Duración del uso de la formulación de adhesivo | Índice de pelado relativo [%] |
|------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1                                              | 96                            |
| 2                                              | 94                            |
| 3                                              | 96                            |
| 4                                              | 96                            |
| 5                                              | 100                           |
| 6                                              | 85                            |
| 8                                              | 70                            |

## Figura 2

| Duración del uso de la formulación de adhesivo | Índice de pelado relativo [%] |
|------------------------------------------------|-------------------------------|
| 1                                              | 96                            |
| 6                                              | 94                            |
| 24                                             | 91                            |
| 48                                             | 93-96                         |
| 72                                             | 100                           |
| 80                                             | 100                           |
| 101                                            | 99                            |

50

## REIVINDICACIONES

- 5      **1.** Formulaci3n de adhesivo en forma de una dispersi3n acuosa con un tama1o de part3cula promedio de las part3culas presentes en la dispersi3n < 5 µm con un contenido en s3lidos del 10 al 40 % en peso con respecto a la formulaci3n de adhesivo para el tratamiento de insertos de refuerzo para la fabricaci3n de productos polim3ricos reforzados, conteniendo el 100 % en peso de los s3lidos a) del 1 al 20 % en peso de una novolaca de bisfenol A-epoxi b) del 4 al 20 % en peso de un isocianato total o parcialmente bloqueado c) del 60 al 92 % en peso de un l3tex de resorcinol-formaldeh3do (RFL).
- 10     **2.** Formulaci3n de adhesivo seg3n la reivindicaci3n 1, **caracterizada porque** el contenido en s3lidos es del 10 al 30 % en peso, preferentemente del 15 al 30 % en peso, de modo particularmente preferente del 18 al 27 % en peso.
- 15     **3.** Formulaci3n de adhesivo seg3n la reivindicaci3n 1 o 2, **caracterizada porque** la proporci3n de s3lidos a) de la novolaca de bisfenol A-epoxi es del 4 al 19 % en peso.
- 20     **4.** Formulaci3n de adhesivo seg3n la reivindicaci3n 3, **caracterizada porque** la proporci3n de s3lidos a) de la novolaca de bisfenol A-epoxi es del 12,5 al 18 % en peso.
- 25     **5.** Formulaci3n de adhesivo seg3n una de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizada porque** la formulaci3n contiene de 0,0001 a 0.1 mol/kg de un compuesto met3lico como catalizador seleccionado de entre los metales cinc, estroncio, cadmio, sodio, cesio, potasio, plata, bario, titanio, cromo, esta1o, antimonio, manganeso, hierro, cobalto, n3quel, cerio, uranio, cobre, calcio, cinc, plomo y circonio.
- 30     **6.** Formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizada porque** el isocianato est3 bloqueado con lactama.
- 35     **7.** Formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizada porque** el isocianato est3 seleccionado de entre 4,4-diisocianato-difenilmetano (MDI) y/o toluenodiisocianato (TDI) y/o naftildiisocianato (NDI).
- 40     **8.** Formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 7, **caracterizada porque** contiene adicionalmente aditivos y/o dispersantes.
- 45     **9.** Formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 8, **caracterizada porque** la proporci3n en s3lidos b) del isocianato bloqueado o bloqueado parcialmente es del 4 al 19 % en peso.
- 50     **10.** Formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 9, **caracterizada porque** la proporci3n en s3lidos c) del RFL es del 62 al 92 % en peso.
- 55     **11.** Formulaci3n seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 10, **caracterizada porque** la vida 3til de la formulaci3n de adhesivo es al menos de 6 horas, preferentemente de al menos 24 horas, de modo particularmente preferente de al menos 48 horas, de modo m3s particularmente preferente de al menos 70 horas, en particular de al menos 100 horas.
- 12.** Procedimiento para el tratamiento de insertos de refuerzo, en particular cuerdas de neum3ticos, cuerdas de transporte y/o cuerdas de correas trapeciales, **caracterizado porque** el tratamiento se realiza con una formulaci3n de adhesivo seg3n al menos una de las reivindicaciones 1 a 11.
- 13.** Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 12, **caracterizado porque** la formulaci3n de adhesivo se prepara inmediatamente antes del tratamiento mezclando los componentes individuales.
- 14.** Procedimiento seg3n la reivindicaci3n 12, **caracterizado porque** la formulaci3n de adhesivo se prepara inmediatamente antes de la aplicaci3n mezclando el componente c) (RFL) con la formulaci3n ya presente en forma de mezcla de los componentes a) y b).
- 15.** Procedimiento seg3n al menos una de las reivindicaciones 12 a 14, **caracterizado porque** se tratan insertos de refuerzo no activados, preferentemente de poli3ster.