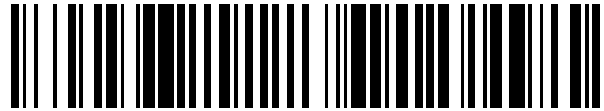


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 400 751**

51 Int. Cl.:

**C09J 175/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **12.07.2007 E 07787486 (5)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **12.12.2012 EP 2041233**

54 Título: **Mezcla de adhesivo a base de agua para producir neumáticos**

30 Prioridad:

**13.07.2006 IT TO20060512**

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

**12.04.2013**

73 Titular/es:

**BRIDGESTONE CORPORATION (100.0%)  
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU  
TOKYO 104-8340, JP**

72 Inventor/es:

**CANTONETTI, VERONICA**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

**ES 2 400 751 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**

Mezcla de adhesivo a base de agua para producir neumáticos

**5 Campo técnico**

La presente invención se refiere a una mezcla de adhesivo a base de agua para producir neumáticos

**Técnica anterior**

10 En la fabricación de neumáticos, las mezclas de adhesivos o los denominados cementos normalmente son mezclas a base de disolvente orgánico, que proporcionan un agarre extremadamente fuerte y son fáciles de usar, principalmente teniendo en cuenta la capacidad del caucho de disolverse en los disolventes orgánicos, por lo que se combinan con otro caucho para formar prácticamente una sola pieza cuando el disolvente orgánico se evapora.

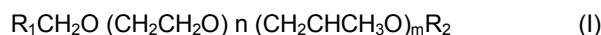
15 El principal inconveniente de las mezclas de adhesivo de este tipo es la gran cantidad de disolvente orgánico que contienen.

20 Las recientes normativas europeas han impuesto una reducción drástica en el uso de disolventes orgánicos en la industria de neumáticos, forzando de esta manera a los fabricantes de neumáticos a buscar soluciones alternativas para asegurar la adhesión firme de las diversas capas de caucho.

25 Existe por tanto una demanda de mezclas de adhesivos, para su uso en la industria de neumáticos, que no contengan disolventes orgánicos y que aseguren una adhesión adecuada de las diversas partes de caucho del neumático.

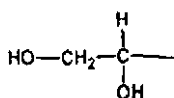
**Descripción de la invención**

30 Un objeto de la presente invención es proporcionar una mezcla de adhesivo a base de agua para producir neumáticos, caracterizado por que comprende, en peso, del 20 al 80% de agua, del 10 al 40% de una base de polímero de cadena insaturada, reticulable, del 0,2 al 1% de azufre, del 1 al 25% de una carga de refuerzo, del 1 al 10% de emulsionantes, del 2 al 8% de una resina que se reticula por reacción con poliisocianatos y del 0,5 al 5% de una dispersión acuosa que comprende poliisocianatos aromáticos bloqueados con una temperatura de activación de 120 a 160 °C; dichos poliisocianatos aromáticos bloqueados se producen por reacción de un poliisocianato (a), un agente de bloqueo (b) y un alcoxilato de diol no iónico (c) de fórmula general (I)



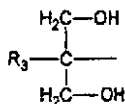
donde

40  $R_1$  es



o

45



50  $R_2$  y  $R_3$  son iguales o diferentes y se seleccionan entre metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo; n es un número entero de 0 a 40 m es un número entero de 0 a 40 n + m es un número entero de 20 a 80.

El poliisocianato (a) es preferentemente un poliisocianato aromático.

55 Dicha resina que se reticula por reacción con poliisocianato es preferentemente una resina de poliuretano.

El agente de bloqueo (b) es preferentemente metil etil cetoxima.

La dispersión acuosa contenida en la mezcla de adhesivo a base de agua de acuerdo con la presente invención se

describe en la Solicitud de Patente WO2004/050736 cuyo contenido se incluye en el presente documento como referencia.

5 La mezcla de adhesivo a base de agua de acuerdo con la presente invención preferentemente comprende una resina adhesiva basada en fenol.

La base de polímero de cadena insaturada, reticulable, preferentemente varía entre el 15 y el 30%.

10 La carga de refuerzo preferentemente comprende del 8 al 16% de negro de humo.

Los siguientes ejemplos no limitantes son puramente indicativos, para una comprensión clara de la invención.

**Ejemplos**

15 Se produjeron tres mezclas de adhesivo (A, B, C) de acuerdo con la presente invención que contenían diferentes cantidades de resina de poliuretano y dispersión acuosa.

20 Como queda claro para cualquier experto en la materia, además de caucho natural, las mezclas de adhesivo de acuerdo con la presente invención pueden comprender cualquier base de polímero de cadena reticulable obtenido por polimerización de dienos conjugados y/o monómeros de vinilo alifáticos o aromáticos. Por ejemplo, las posibles bases de polímero se seleccionan entre el grupo que comprende caucho natural; 1,4-cis poliisopreno; copolímeros de isopreno-isobuteno, posiblemente halogenados; butadieno-acrilonitrilo; estireno-butadieno; terpolímeros de estireno-butadieno-isopreno en solución o emulsión; y terpolímeros de etileno-propileno-dieno. Las bases de polímero anteriores pueden usarse individualmente o mezcladas.

25 Además de la resina de poliuretano, las mezclas de adhesivo de acuerdo con la presente invención pueden comprender otra resina capaz de reticularse con poliisocianatos.

30 Para evaluar mejor las ventajas de la invención, se produjeron dos mezclas de adhesivo de control: una primera mezcla de adhesivo de control (D) en forma de una mezcla de adhesivo a base de disolvente orgánico conocida; y una segunda mezcla de adhesivo de control (E) de la misma composición que la de la presente invención, pero sin la dispersión acuosa de poliisocianatos aromáticos bloqueados y la resina de poliuretano.

35 Las mezclas de adhesivo de acuerdo con la invención y las mezclas de adhesivo de control se ensayaron respecto a adhesión en relación tanto a caucho verde como curado.

La Tabla I muestra las composiciones, en porcentajes en peso, de las mezclas de adhesivo de acuerdo con la invención.

40 TABLA I

	A	B	C
AGUA	50,0	50,0	50,0
CAUCHO NATURAL	25,0	25,0	25,0
NEGRO DE HUMO	13,0	13,0	13,0
ÓXIDO DE CINC	1,0	1,0	1,0
RESINA ADHESIVA	2,5	2,5	2,5
RESINA DE POLIURETANO	0,5	5,0	5,0
DISPERSIÓN ACUOSA DE POLIISOCIANATOS AROMÁTICOS BLOQUEADOS	0,5	2,5	5,0
AZUFRE	0,5	0,5	0,5
SULFONAMIDA	0,5	0,5	0,5
EMULSIONANTES	5,0	5,0	4,8

La Tabla II muestra las composiciones, en porcentajes en peso, de las mezclas de adhesivo de control.

45

TABLA II

	D	E
AGUA	--	50,0
HEXANO	70	--
CAUCHO NATURAL	18,0	25,0
NEGRO DE HUMO	9,0	13,0
ACIDO ESTEARICO	0,6	--
ÓXIDO DE CINC	0,3	1,0
RESINA ADHESIVA	2,0	5,0
AZUFRE	0,3	0,5
SULFONAMIDA	0,3	0,5
EMULSIONANTES	--	5,0

La resina de poliuretano usada la fabrica BAYER y está comercializada con el nombre comercial DISPERCOLL U54.

5 La dispersión acuosa la fabrica CESALPINIA CHEMICALS y comercializada con el nombre comercial ROLFLEX BK8.

Las mezclas se produjeron usando procedimientos conocidos convencionales.

10 Ensayos de laboratorio

Cada una de las mezclas producida se ensayó sobre caucho tanto verde como curado. La Tabla III muestra los resultados del ensayo de adhesión de acuerdo con la Norma ASTM D1876.

15 Las propiedades reométricas y la viscosidad de cada mezcla se ensayaron de acuerdo con la Norma ASTM D5289 y la Norma ISO 1652 respectivamente. Los resultados se muestran en la Tabla III.

TABLA III

20

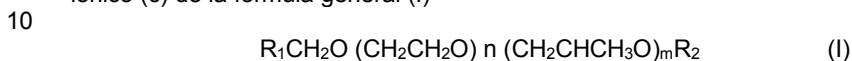
	A	B	C	D	E
Viscosidad (cps)	100	100	100	100	100
ML (dNm)	3,4	3,4	3,5	1,3	3,9
MH (dNm)	12,0	12,5	13,0	14,8	10,8
T10	0,3	0,3	0,3	0,5	0,3
T50	0,80	0,80	0,80	1,10	0,80
T90	2,20	2,30	2,30	3,00	2,30
Adhesión de caucho verde (N/mm)	1,50	1,50	1,50	2,00	0,50
Adhesión de caucho curado* (N/mm)	12,00	13,00	15,00	20,00	10,00
* El caucho curado se produjo de acuerdo con la Norma ASTM 1382, curando durante 10 minutos a una temperatura constante de 160 °C.					

Como se muestra en la Tabla III, las mezclas de adhesivo de acuerdo con la presente invención tienen buenas características de adhesión, mientras que no afectan a ninguna de las otras características, tales como viscosidad y geometría.

25

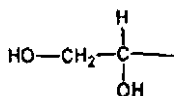
REIVINDICACIONES

1. Una mezcla de adhesivo a base de agua para producir neumáticos, **caracterizada por que** comprende, en peso, del 20 al 80% de agua, del 10 al 40% de una base de polímero de cadena insaturada, reticulable, del 0,2 al 1% de azufre, del 1 al 25% de una carga de refuerzo, del 1 al 10% de emulsionantes, del 2 al 8% de una resina que se reticula por reacción con poliisocianatos, y del 0,5 al 5% de una dispersión acuosa que comprende poliisocianatos aromáticos bloqueados con una temperatura de activación de 120 a 160 °C; dichos poliisocianatos aromáticos bloqueados se producen por reacción de un poliisocianato (a), un agente de bloqueo (b) y un alcoxilato de diol no iónico (c) de la fórmula general (I)

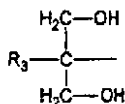


donde

15  $R_1$  es



o



20

$R_2$  y  $R_3$  son iguales o diferentes, y se seleccionan entre metilo, etilo, n-propilo, i-propilo, n-butilo, i-butilo;

n es un número entero de 0 a 40

m es un número entero de 0 a 40

25 n + m es un número entero de 20 a 80.

2. Una mezcla de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizada por que** dicho poliisocianato (a) es un poliisocianato aromático.

30 3. Una mezcla de adhesivo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, **caracterizada por que** dicha resina que se reticula por reacción con poliisocianatos es una resina de poliuretano.

4. Una mezcla de adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** el agente de bloqueo (b) es metil etil cetoxima.

35

5. Una mezcla de adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** comprende una resina de adhesivo basada en fenol.

6. Una mezcla de adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** contiene del 30 al 15% en peso de la base de polímero de cadena insaturada reticulable.

40

7. Una mezcla de adhesivo de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, **caracterizada por que** dicha carga de refuerzo comprende del 8 al 16% en peso de negro de humo.