

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 479**

51 Int. Cl.:

C09J 109/10 (2006.01)

C09J 11/04 (2006.01)

C09J 11/06 (2006.01)

C09J 161/12 (2006.01)

C09J 193/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **19.02.2014 PCT/JP2014/053852**

87 Fecha y número de publicación internacional: **25.09.2014 WO14148178**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **19.02.2014 E 14769098 (6)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **24.10.2018 EP 2977421**

54 Título: **Copolímero de látex para adhesivo y composición adhesiva**

30 Prioridad:

19.03.2013 JP 2013057098

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

29.03.2019

73 Titular/es:

**NIPPON A&L INC. (100.0%)
Sumitomo Bldg. 5-33 Kitahama 4-chome Chuo-ku
Osaka-shi, Osaka 541-8550, JP**

72 Inventor/es:

**TANEMURA, ATSUMI;
MISAKI, KIMIO y
MAKI, KOICHI**

74 Agente/Representante:

SUGRAÑES MOLINÉ, Pedro

ES 2 706 479 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

Copolímero de látex para adhesivo y composición adhesiva

5 **Campo técnico**

La presente invención se refiere a un látex de copolímero para adhesivos y una composición adhesiva, en particular, a un látex de copolímero para adhesivos y una composición adhesiva para permitir que el caucho se adhiera a la fibra.

10

Antecedentes

Hasta ahora, se han utilizado las fibras de nailon, poliéster o aramida como fibras de refuerzo de caucho que refuerzan productos de caucho como neumáticos, correas y mangueras.

15

Estas fibras de refuerzo de caucho generalmente se someten a un tratamiento de inmersión utilizando una composición adhesiva que contiene un látex de copolímero para adhesivos (generalmente, un látex de copolímero de butadieno-vinilpiridina, o una mezcla de un látex de copolímero de butadieno-vinilpiridina y otro látex de caucho) y una resina de resorcina-formalina para asegurar su adherencia a los productos de caucho. En este momento, cuando la composición adhesiva forma espuma, la capacidad de tratamiento de las fibras puede reducirse.

20

Como dicha composición adhesiva capaz de reducir la formación de espuma durante el tratamiento de inmersión, por ejemplo, se ha propuesto una composición adhesiva que contiene un látex de copolímero obtenido usando un oligómero específico como un emulsionante de polimerización y una resina de resorcina-formalina (ref: por ejemplo, el siguiente Documento de Patente 1).

25

Documento de la técnica anterior

Documento de patente

30

Documento de patente 1: publicación de patente examinada japonesa n.º H7-5870

Sumario de la invención

35

Problema a resolver por la invención

En la composición adhesiva descrita en el Documento de Patente 1 descrito anteriormente, sin embargo, el efecto de reducir la formación de espuma puede ser insuficiente.

40

Un objeto de la presente invención es proporcionar un látex de copolímero para adhesivos y una composición adhesiva capaz de reducir la formación de espuma en el momento del tratamiento de inmersión.

Medios para resolver el problema

45

Un látex de copolímero para adhesivos de la presente invención contiene un látex de copolímero obtenido por copolimerización de un monómero de dieno conjugado alifático con otro monómero copolimerizable con este, una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico y un carbonato de metal divalente como se especifica adicionalmente en la reivindicación 1.

50

En el látex de copolímero para adhesivos de la presente invención, es preferible que el carbonato de metal divalente sea carbonato de calcio.

En el látex de copolímero para adhesivos de la presente invención, la sal de metal alcalino del ácido carboxílico es una sal de metal alcalino de un ácido de colofonia y/o una sal de metal alcalino de un ácido graso que tiene un grupo alquilo C12 a C18.

55

Una composición adhesiva de la presente invención contiene un látex de copolímero obtenido por copolimerización de un monómero de dieno conjugado alifático con otro monómero copolimerizable con este, una resina de resorcina-formalina, una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico y un carbonato de metal divalente como se especifica más adelante en la reivindicación 3.

60

En la composición adhesiva de la presente invención, es preferible que el carbonato de metal divalente sea carbonato de calcio.

65

En la composición adhesiva de la presente invención, es preferible que la sal de metal alcalino del ácido carboxílico contenga una sal de metal alcalino de un ácido de colofonia y/o una sal de metal alcalino de un ácido graso.

Efectos de la invención

Con el látex de copolímero para adhesivos y la composición adhesiva de la presente invención, se puede reducir la formación de espuma en el momento del tratamiento de inmersión.

5

Realización de la invención

Un látex de copolímero para adhesivos de la presente invención contiene un látex de copolímero obtenido por copolimerización de un monómero de dieno conjugado alifático con otro monómero copolimerizable con este, una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico y un carbonato de metal divalente.

10

El látex de copolímero se obtiene sometiendo una composición de monómero que contiene un monómero de dieno conjugado alifático y otro monómero copolimerizable con este a la polimerización en emulsión.

15

Los ejemplos del monómero de dieno conjugado alifático incluyen monómeros de butadieno tales como 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y 2-cloro-1,3-butadieno.

De estos monómeros de dieno conjugado alifático, preferiblemente, se usa un monómero de butadieno, o más preferiblemente, se usa 1,3-butadieno.

20

Estos monómeros de dienos conjugados alifáticos se pueden usar individualmente (solo un tipo), o se pueden usar en combinación de dos o más.

25

El monómero de dieno conjugado alifático se mezcla en una proporción de, por ejemplo, 30 partes en masa o más, o preferiblemente 35 partes en masa o más, y, por ejemplo, 80 partes en masa o menos, o preferiblemente 75 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición de monómero.

30

Los ejemplos de otro monómero copolimerizable con el monómero de dieno conjugado alifático descrito anteriormente incluyen monómeros de vinilpiridina, monómeros de vinilo aromáticos, monómeros de cianuro de vinilo, monómeros de ácido carboxílico etilénicamente insaturados, monómeros de éster alquílico de ácido carboxílico etilénicamente insaturados, monómeros insaturados que contienen grupos hidroxialquilo y monómeros de amida de ácido carboxílico etilénicamente insaturados.

35

Los ejemplos del monómero de vinilpiridina incluyen 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina y 2-metil-5-vinilpiridina.

Los ejemplos del monómero de vinilo aromático incluyen estireno, α -metilestireno y monocloroestireno.

40

Los ejemplos del monómero de cianuro de vinilo incluyen acrilonitrilo y metacrilonitrilo.

Los ejemplos del monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado incluyen monómeros de ácido monocarboxílico etilénicamente insaturado tales como ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido crotónico y monómeros de ácido dicarboxílico etilénicamente insaturado (o sus anhídridos) como ácido maleico, ácido fumárico y ácido itacónico.

45

Los ejemplos del monómero de éster alquílico de ácido carboxílico etilénicamente insaturado incluyen monómeros de acrilato de alquilo tales como acrilato de metilo, acrilato de etilo, acrilato de butilo y acrilato de 2-etilhexilo y monómeros de metacrilato de alquilo tales como metacrilato de metilo, metacrilato de etilo, metacrilato de butilo y metacrilato de 2-etilhexilo.

50

Los ejemplos del monómero insaturado que contiene un grupo hidroxialquilo incluyen acrilato de β -hidroxietilo y metacrilato de β -hidroxietilo.

55

Los ejemplos del monómero de amida de ácido carboxílico etilénicamente insaturado incluyen acrilamida y metacrilamida.

Aparte de los monómeros descritos anteriormente, los ejemplos de otro monómero incluyen monómeros usados habitualmente en la polimerización en emulsión, tales como etileno, propileno, acetato de vinilo, propionato de vinilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno.

60

Estos otros monómeros pueden usarse individualmente (solo un tipo), o pueden usarse en combinación de dos o más.

65

De estos otros monómeros, preferiblemente, se usan uno o más tipos de monómeros seleccionados entre monómero de vinilpiridina, monómero de vinilo aromático, monómero de cianuro de vinilo, monómero de ácido carboxílico etilénicamente insaturado y monómero de éster alquílico de ácido carboxílico etilénicamente insaturado;

más preferiblemente, se usan uno o más tipos de monómeros seleccionados entre monómero de vinilpiridina y monómero de vinilo aromático; o, para ser específicos, se utilizan uno o más tipos seleccionados entre 2-vinilpiridina, estireno, acrilonitrilo, ácido acrílico y metacrilato de metilo.

5 Otro monómero se mezcla en una proporción de, por ejemplo, 20 partes en masa o más, o preferiblemente 25 partes en masa o más, y, por ejemplo, 80 partes en masa o menos, o preferiblemente 75 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición monomérica.

10 Para obtener el látex de copolímero para los adhesivos de la presente invención, primero, el monómero de dieno conjugado alifático se copolimeriza con otro monómero copolimerizable con este, obteniendo así el látex de copolímero.

15 Para obtener el látex de copolímero, la composición de monómero que contiene el monómero de dieno conjugado alifático y otro monómero copolimerizable con este se somete a polimerización en emulsión.

20 Para someter la composición de monómero a polimerización en emulsión, se añaden un emulsionante y un iniciador de la polimerización a la composición de monómero.

25 Los ejemplos de emulsionantes incluyen tensioactivos no iónicos tales como polietilenglicoles de tipo éster alquílico, tipo alquilfenil éter, y de tipo éter alquílico y tensioactivos aniónicos como sulfato de alcohol graso, sulfonato de alquilbenceno, sulfonato de éter alquildifenílico, sulfonato alifático, sulfatos de tensioactivos no iónicos y condensados de formalina de naftalensulfonato. Un ejemplo del tensioactivo aniónico también incluye una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico que se describirá más adelante, como el jabón de ácido de colofonia y el jabón de ácido graso.

30 Estos emulsionantes pueden usarse individualmente (solo un tipo), o pueden usarse en combinación de dos o más.

35 De estos emulsionantes, preferiblemente, se usa un tensioactivo aniónico, o más preferiblemente, se usa jabón de ácido de colofonia, un jabón de ácido graso o un condensado de formalina de naftalensulfonato.

40 El emulsionante se añade en una proporción de, por ejemplo, 0,5 partes en masa o más, o preferiblemente 1,0 parte en masa o más, y, por ejemplo, 7,0 partes en masa o menos, o preferiblemente 6,0 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición monomérica.

45 El iniciador de la polimerización es un iniciador de la polimerización por radicales. Sus ejemplos incluyen iniciadores de la polimerización solubles en agua tales como persulfato de potasio, persulfato de sodio y persulfato de amonio e iniciadores de la polimerización solubles en aceite tales como hidroperóxido de cumeno, peróxido de benzoilo, hidroperóxido de t-butilo, peróxido de acetilo, hidroperóxido de diisopropilbenceno y 1,1,3,3-tetrametilbutilhidroperóxido.

50 De estos iniciadores de la polimerización, preferiblemente, como iniciador de la polimerización soluble en agua, se usa persulfato de potasio, persulfato de sodio o persulfato de amonio y, como iniciador de la polimerización soluble en aceite, se usa hidroperóxido de cumeno.

55 El iniciador de la polimerización se añade en una proporción de, por ejemplo, 0,01 partes en masa o más, o preferiblemente 0,05 partes en masa o más, y, por ejemplo, 3,0 partes en masa o menos, o preferiblemente 2,0 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición monomérica.

60 Cuando la composición de monómero se somete a polimerización en emulsión, según sea necesario, se pueden añadir un agente reductor y un agente de transferencia de cadena.

65 Los ejemplos del agente reductor incluyen sulfito, bisulfito, piro-sulfito, ditionito, ditionato, tiosulfato, formaldehídosulfonato, benzaldehídosulfonato y sulfato ferroso; ácidos carboxílicos tales como ácido L-ascórbico, ácido eritórbito, ácido tartárico y ácido cítrico y sus sales; azúcares reductores tales como dextrosa y sacarosa; y aminas tales como dimetilaniolina y trietanol amina.

De estos agentes reductores, preferiblemente, se usan ácidos carboxílicos y sus sales, o más preferiblemente, se usa ácido L-ascórbico o ácido eritórbito.

El agente reductor se añade en una proporción de, por ejemplo, 0 partes en masa o más, y, por ejemplo, 1,0 partes en masa o menos, o preferiblemente 0,7 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del iniciador de la polimerización.

Los ejemplos del agente de transferencia de cadena incluyen alquil mercaptanos tales como n-hexil mercaptano, n-octil mercaptano, t-octil mercaptano, n-dodecil mercaptano, t-dodecil mercaptano y n-estearil mercaptano; compuestos de xantógeno tales como dimetilxantogenodisulfuro y diisopropilxantogenodisulfuro; compuestos de

- tiuram, tales como disulfuro de tetrametiltiuram, disulfuro de tetraetiltiuram y monosulfuro de tetrametiltiuram; compuestos de fenol tales como 2,6-di-t-butil-4-metilfenol y fenol estirenado; compuestos alílicos tales como alcohol alílico; compuestos de hidrocarburos halogenados tales como diclorometano, dibromometano y tetrabromuro de carbono; éteres de vinilo tales como α -benciloxiestireno, α -benciloxiacrilonitrilo y α -benciloxiacrilamida; trifeniletano, pentafeniletano, acroleína, metacroleína, ácido tioglicólico, ácido tiómico, tioglicolato de 2-etilhexilo y dímero de α -metilestireno.
- Estos agentes de transferencia de cadena pueden usarse individualmente (solo un tipo), o pueden usarse en combinación de dos o más.
- De estos agentes de transferencia de cadena, preferiblemente, se usa alquil mercaptano, o más preferiblemente, se usa n-octil mercaptano o t-dodecil mercaptano.
- El agente de transferencia de cadena se añade en una proporción de, por ejemplo, 0 partes en masa o más, o preferiblemente 0,05 partes en masa o más, y, por ejemplo, 10 partes en masa o menos, o preferiblemente 7 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición monomérica.
- En la polimerización en emulsión, según sea necesario, se pueden añadir hidrocarburos.
- Los ejemplos del hidrocarburo incluyen hidrocarburos saturados tales como pentano, hexano, heptano, octano, ciclohexano y cicloheptano; hidrocarburos insaturados tales como penteno, hexeno, hepteno, ciclopenteno, ciclohexeno, ciclohepteno, 4-metilciclohexeno y 1-metilciclohexeno; e hidrocarburos aromáticos tales como benceno, tolueno y xileno.
- De estos hidrocarburos, preferiblemente, se usa ciclohexeno o tolueno. Cuando el hidrocarburo es ciclohexeno o tolueno, tiene un punto de ebullición bajo y puede recogerse y reutilizarse fácilmente por destilación con vapor o similar después de completar la polimerización y, por lo tanto, es preferible en vista de la carga ambiental.
- Además, para someter la composición de monómero a polimerización en emulsión, según sea necesario, por ejemplo, se pueden añadir electrolitos tales como hidróxido de sodio y carbonato de sodio; un acelerador de polimerización; y un agente quelante.
- La composición de monómero se somete a polimerización en emulsión de modo que su tasa de conversión de la polimerización es, por ejemplo, del 90 % o más.
- A continuación, por ejemplo, se añade un inhibidor de la polimerización, como la hidroquinona, para terminar la reacción de polimerización y a continuación se elimina un monómero sin reaccionar mediante, por ejemplo, destilación a presión reducida.
- De esta manera, se prepara un látex de copolímero.
- El látex de copolímero obtenido tiene un tamaño de partícula de, por ejemplo, 0,07 μm o más, o preferiblemente 0,09 μm o más, y, por ejemplo, 0,3 μm o menos, o preferiblemente 0,25 μm o menos.
- El látex de copolímero obtenido tiene una concentración de contenido sólido de, por ejemplo, el 35 % en masa o más, o preferiblemente del 40 % en masa o más, y, por ejemplo, del 55 % en masa o menos, o preferiblemente del 50 % en masa o menos.
- A continuación, para obtener el látex de copolímero para los adhesivos de la presente invención, se mezclan el látex de copolímero, la sal de metal alcalino del ácido carboxílico y un carbonato de metal divalente.
- Los ejemplos de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico incluyen jabón de ácido de colofonia (sal de metal alcalino de un ácido de colofonia) y/o jabón de ácido graso (sal de metal alcalino de un ácido graso).
- Los ejemplos del jabón ácido de colofonia incluyen rosinato de sodio y rosinato de potasio. Del jabón ácido de colofonia, preferiblemente, se usa rosinato de sodio.
- Los ejemplos de jabón de ácido graso incluyen jabón de ácido graso saturado que tiene un grupo alquilo C12 a C18 tal como laurato de sodio, laurato de potasio, miristato de sodio, miristato de potasio, estearato de sodio, estearato de potasio, palmitato de sodio y palmitato de potasio y jabón de ácido graso insaturado con un grupo alquilo C12 a C18 tal como ácido hexadecenoico de sodio, ácido hexadecenoico de potasio, oleato de sodio y oleato de potasio.
- Del jabón de ácido graso, preferiblemente, se usa jabón de ácido graso insaturado, o más preferiblemente se usa oleato de potasio.
- La sal de metal alcalino del ácido carboxílico se mezcla en una proporción de, por ejemplo, 0,3 partes en masa o

más, o preferiblemente 0,5 partes en masa o más, y, por ejemplo, 8,0 partes en masa o menos, o preferiblemente 7,0 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición de monómero (es decir, el contenido sólido del látex de copolímero para adhesivos).

- 5 La sal de metal alcalino del ácido carboxílico se mezcla en una proporción de, por ejemplo, 0,3 partes en masa o más, o preferiblemente 0,5 partes en masa o más, y, por ejemplo, 8,0 partes en masa o menos, o preferiblemente 7,0 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del copolímero de látex para adhesivos.

- 10 Cuando la sal de metal alcalino del ácido carboxílico se mezcla en el látex de copolímero para adhesivos dentro del rango descrito anteriormente, se puede asegurar la estabilidad de una composición adhesiva que se obtiene al mezclar el látex de copolímero para adhesivos con una resina de resorcina-formalina que se describirá más adelante. Cuando la proporción de mezcla de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico con respecto al látex de copolímero para adhesivos es menor que el rango descrito anteriormente, puede haber un caso en el que la estabilidad del látex de copolímero para adhesivos sea pobre y se produzca la agregación o similar en el látex de copolímero y la composición adhesiva. Cuando la proporción de mezcla de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico con respecto al látex de copolímero para adhesivos está por encima del rango descrito anteriormente, pueden reducirse la resistencia inicial del adhesivo y la resistencia del adhesivo resistente al calor.

- 20 Los ejemplos del carbonato de metal divalente incluyen carbonato de calcio y carbonato de magnesio. De estos carbonatos metálicos divalentes, preferiblemente, se usa carbonato de calcio.

- 25 El carbonato metálico divalente se mezcla en una proporción de, por ejemplo, 0,005 partes en masa o más, o preferiblemente 0,01 partes en masa o más, y, por ejemplo, 0,5 partes en masa o menos, o preferiblemente 0,1 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la composición de monómero (es decir, el contenido sólido del látex de copolímero para adhesivos).

- 30 El carbonato de metal divalente se mezcla en una proporción de, por ejemplo, 0,005 partes en masa o más, preferiblemente 0,01 partes en masa o más, o más preferiblemente 0,05 partes en masa o más, y, por ejemplo, 0,5 partes en masa o menos, o preferiblemente 0,1 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa del copolímero de látex para adhesivos.

- 35 El carbonato de metal divalente se mezcla en una proporción de 0,05 partes en masa o más, o preferiblemente 0,1 partes en masa o más, y 30 partes en masa o menos, o preferiblemente 20 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico.

- 40 Cuando el carbonato de metal divalente se mezcla en el látex de copolímero para adhesivos dentro del rango descrito anteriormente, se puede reducir la espumación de una composición adhesiva que se obtiene mezclando el látex de copolímero para adhesivos con una resina de resorcina-formalina que se describirá más adelante. Cuando la proporción de mezcla del carbonato de metal divalente con respecto al látex de copolímero para adhesivos es menor que el intervalo descrito anteriormente, la supresión de la formación de espuma de la composición adhesiva puede ser insuficiente. Cuando la proporción de mezcla del carbonato de metal divalente con respecto al látex de copolímero para adhesivos está por encima del intervalo descrito anteriormente, se puede producir la precipitación o agregación del carbonato.

- 45 Para mezclar el látex de copolímero con la sal de metal alcalino del ácido carboxílico, por ejemplo, la sal de metal alcalino del ácido carboxílico se disuelve en agua y la solución obtenida se mezcla con el látex de copolímero.

- 50 Para mezclar el látex de copolímero con el carbonato de metal divalente, el carbonato de metal divalente se dispersa en agua, preparando así un líquido de dispersión (suspensión). El líquido de dispersión obtenido (suspensión) se mezcla con el látex de copolímero.

- 55 Cuando la sal de metal alcalino del ácido carboxílico, como un emulsionante, se usa en la polimerización del látex de copolímero, la sal de metal alcalino del ácido carboxílico no puede mezclarse con el látex de copolímero obtenido. Cuando la sal de metal alcalino del ácido carboxílico, como un emulsionante, se usa en la polimerización del látex de copolímero, la sal de metal alcalino del ácido carboxílico se puede mezclar adicionalmente con el látex de copolímero obtenido.

De esta manera, se prepara el látex de copolímero para adhesivos.

- 60 El látex de copolímero obtenido para adhesivos se mezcla con una composición adhesiva para permitir que el caucho se adhiera a una fibra de refuerzo de caucho.

- 65 El caucho no está particularmente limitado y sus ejemplos incluyen caucho natural, SBR, NBR, caucho de cloropreno, caucho de polibutadieno, caucho de poliisopreno y cauchos modificados de estos. Al caucho, por ejemplo, se le puede añadir una carga, un suavizante, un agente de vulcanización y un acelerador de vulcanización.

Los ejemplos de la fibra de refuerzo de caucho incluyen fibra de nailon, fibra de poliéster, fibra de aramida y fibra de vidrio. La forma de estas fibras no está particularmente limitada y sus ejemplos incluyen cordones, cables, telas, lonas y fibras cortas.

- 5 La composición adhesiva se obtiene mezclando el látex de copolímero para los adhesivos con una resina de resorcina-formalina y agitándolos.

10 Para preparar la composición adhesiva, por ejemplo, se mezclan 5 partes en masa o más, y, por ejemplo, 100 partes en masa o menos, o preferiblemente 90 partes en masa o menos de la resina de resorcina-formalina con respecto a 100 partes en masa (contenido sólido) del látex de copolímero para adhesivos.

15 Además, con la composición adhesiva, según sea necesario, se pueden mezclar adyuvantes de adhesión tales como isocianato, isocianato bloqueado, etilenurea, 2,6-bis (2,4-dihidroxifenilmetil)-4-clorofenol, resinas modificadas con resorcina-formalina tales como una mezcla de monocloruro de azufre y condensado de resorcina y condensado de resorcina-formalina, poliepóxido, poli (cloruro de vinilo) modificado y negro de humo; agentes de ajuste del pH tales como agua amoniacal; cargas; agentes de reticulación; agentes de vulcanización; y aceleradores de vulcanización.

20 La composición adhesiva tiene una concentración de contenido sólido de, por ejemplo, el 10 % en masa o más, o preferiblemente del 13 % en masa o más, y, por ejemplo, del 25 % en masa o menos, o preferiblemente del 20 % en masa o menos.

25 En la composición adhesiva descrita anteriormente, el látex de copolímero para adhesivos que contienen la sal de metal alcalino del ácido carboxílico y el carbonato de metal divalente se mezcla con la resina de resorcina-formalina. Alternativamente, por ejemplo, el látex de copolímero para adhesivos que no contiene la sal de metal alcalino del ácido carboxílico y el carbonato de metal divalente se mezcla con la resina de resorcina-formalina, la sal de metal alcalino del ácido carboxílico y el carbonato de metal divalente, de modo que también se puede preparar una composición adhesiva.

30 Para permitir que el caucho se adhiera a una fibra de refuerzo de caucho, primero, la fibra de refuerzo de caucho se trata con la composición adhesiva.

35 Para tratar la fibra de refuerzo de caucho con la composición adhesiva, por ejemplo, la fibra de refuerzo de caucho se sumerge en la composición adhesiva utilizando una máquina de inmersión, etc.

En este momento, la composición adhesiva de la presente invención contiene el carbonato de metal divalente, por lo que se reduce la formación de espuma.

40 Después, la fibra de refuerzo de caucho se seca, por ejemplo, a 100 °C o más, o preferiblemente a 110 °C o más, y, por ejemplo, a 180 °C o menos, o preferiblemente a 160 °C o menos, por ejemplo, durante 80 segundos o más, o preferiblemente 100 segundos o más, y, por ejemplo, 200 segundos o menos, o preferiblemente 150 segundos o menos, y posteriormente se calienta a, por ejemplo, 180 °C o más, o preferiblemente 200 °C o más, y, por ejemplo, 300 °C o menos, o preferiblemente 260 °C o menos, por ejemplo, durante 30 segundos o más, o preferiblemente 50 segundos o más, y, por ejemplo, 100 segundos o menos, o preferiblemente 80 segundos o menos para su cocción.

45 A continuación, después del tratamiento descrito anteriormente, el caucho se pone en contacto con la fibra de refuerzo de caucho tratada con la composición adhesiva, y el caucho y la fibra de refuerzo de caucho se calientan y se presionan, permitiendo así que el caucho se adhiera a la fibra de refuerzo de caucho.

50 Ejemplos

Aunque a continuación se describe la presente invención con más detalle con referencia a los Ejemplos, la presente invención no se limita a ninguno de ellos de ninguna manera. En los ejemplos, "partes" y "%" que indican la relación de mezcla se basan en la masa. Los valores tales como una proporción de mezcla en los Ejemplos pueden reemplazarse con el valor límite superior o el valor límite inferior del rango de valores numéricos descrito en la realización descrita anteriormente.

1. Síntesis de látex de copolímero

60 Un autoclave equipado con un mezclador se cargó con 120 partes en masa de agua y un emulsionante mostrado en la Tabla 1 y el emulsionante se disolvió en el agua.

A continuación, una composición de monómero mostrada en la Tabla 1 y 0,62 partes en masa de t-dodecil mercaptano se añadieron al autoclave y la mezcla se emulsionó.

65 A continuación, se añadieron 0,24 partes en masa de persulfato de potasio al autoclave y la temperatura interna se

mantuvo a 60 °C, polimerizando así la composición de monómero.

En el momento en que la tasa de conversión de polimerización alcanzó el 93 %, se añadieron 0,09 partes en masa de hidroquinona, terminando así la polimerización. Posteriormente, se eliminó un monómero sin reaccionar mediante destilación a presión reducida, produciendo así un látex de copolímero.

Se añadió un aditivo que se muestra en la Tabla 1 al látex de copolímero obtenido, obteniendo así cada uno de los látex de copolímero para adhesivos en los Ejemplos de síntesis.

2. Preparación de la composición adhesiva

Después de que se añadieran 4 partes en masa de hidróxido de sodio al 10 % a 260 partes en masa de agua para agitar, se añadieron a la mezcla 7,9 partes en masa de resorcina y 8,6 partes en masa de formalina al 37 % para agitar y mezclar. La mezcla se envejeció a 30 °C durante seis horas, sintetizando así una resina de resorcina-formalina.

A continuación, después de que se añadiera agua a 100 partes en masa de cada uno de los látex de copolímero para adhesivos en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos, la concentración de contenido sólido de la composición adhesiva era del 16,5 % en masa y la mezcla se agitará, se añadieron la resina de resorcina-formalina y 11,4 partes en masa de agua amoniacal al 28 % para agitar y mezclar.

Posteriormente, se añadieron 46,3 partes en masa de líquido de dispersión de isocianato bloqueado al 27 % (fabricado por Meisei Chemical Works, Ltd., SU-125F) para envejecer a 30 °C durante 48 horas, obteniendo así una composición adhesiva.

3. Ensayo de propiedades antiespumantes de la composición adhesiva

Se cargó una probeta graduada (1000 ml) con 200 g (200 ml) de cada una de las composiciones adhesivas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos que se muestran en la Tabla 2 y se soplaron 800 ml de aire en la composición adhesiva para permitir la formación de espuma.

El extremo superior (volumen de formación de espuma) de la composición adhesiva inmediatamente después de la formación de espuma se confirmó con graduaciones de la probeta. Además, se midió el tiempo hasta que desapareció la espuma (tiempo de desespumado). Los resultados se muestran en la Tabla 2.

4. Evaluación de la adherencia de la composición adhesiva

(1) Tratamiento de inmersión del cordón de neumático

Se sumergió un cordón de poliéster tratado previamente (1670 dtex/2) en cada una de las composiciones adhesivas obtenidas en los Ejemplos y en los Ejemplos Comparativos utilizando una máquina de inmersión de cordón único para probar que a continuación se secase a 120 °C durante 120 segundos. A continuación, el cordón de poliéster del neumático se coció a 240 °C durante 60 segundos.

(2) Caucho

El caucho se preparó basándose en la siguiente formulación de mezcla.

<Formulación de caucho>

Caucho natural	70 partes en masa
SBR Caucho	30 partes en masa
Carbono FEF	40 partes en masa
Aceite de proceso	4 partes en masa
ANTIGENE® RD (* 1)	2 partes en masa
Ácido esteárico	1,5 partes en masa
Blanco de zinc	5 partes en masa
Acelerador de vulcanización DM (* 2)	0,9 partes en masa
Azufre	2,7 partes en masa
* 1: Polímero de 2,2,4-trimetil-1,2-dihidroquinolina (fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.)	
2: Disulfuro de dibenzotiazilo	

(3) Medición de la fuerza adhesiva inicial y la fuerza adhesiva resistente al calor

El cordón de poliéster de neumático tratado con cada una de las composiciones adhesivas de los Ejemplos y los Ejemplos Comparativos mostrados en la Tabla 3 se emparedó con caucho y se sometió a una prensa de

ES 2 706 479 T3

vulcanización en las siguientes condiciones: a 160 °C durante 20 minutos (condiciones de evaluación de la fuerza adhesiva inicial) o a 170 °C durante 50 minutos (condiciones de evaluación de la fuerza adhesiva resistente al calor).

- 5 La fuerza adhesiva inicial y la fuerza adhesiva resistente al calor del caucho y la fibra de refuerzo de caucho se midieron de acuerdo con la norma ASTM D2138-67 (Prueba H Pull). Los resultados se muestran en la Tabla 3. Como se muestra en el Ejemplo Comparativo 2, los resultados mostraron que la composición adhesiva que contenía un agente desespumante de silicona tenía una fuerza adhesiva inicial pobre y una fuerza adhesiva resistente al calor pobre.

10 [Tabla 1]

Tabla 1

Copolímero de látex para adhesivos		Ejemplos de síntesis							
		a	b	c	d	e	f	g	h
Composición del monómero (partes en masa)	1,3-butadieno	70	70	70	43	50	25	60	65
	2-vinilpiridina	15	15	15	18				
	Estireno	15	15	15	39	50	59		
	Acilonitrilo							35	35
	Metacrilato de metilo						5		
	Ácido acrílico						1	5	
Emulsionante (partes en masa)	Rosinato de sodio	3,5	5	5	6	5			
	Oleato de potasio	1,5	2	2					6
	Dodecibenceno sulfonato de sodio							4	
	Polioxialquilen alquil éter	1					4		
Aditivo (partes en masa)	Carbonato de calcio	0,03				0,05			0,05
	Carbonato de magnesio				0,03				
	Caolín								
	Negro de humo								
	Agente antiespumante de silicona			0,02					

[Tabla 2]

Tabla 2

Composición adhesiva		Ejemplos						Ejemplos comparativos					
		1	2	3	4	5	6	1	2	3	4	5	6
Copolímero de látex para adhesivos (100 partes en masa)	Ejemplos de síntesis	a	b	d	e	g	h	b	c	f	g	f	g
	Resina de resorcina-formalina (partes en masa)	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3	17,3
Tensioactivo (partes en masa)	Líquido de amoniaco (partes en masa)	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2	3,2
	Rosinato de sodio					1							
Aditivo (partes en masa)	Oleato de potasio					0,5							
	Dodecibenceno sulfonato sódico												
	Polioxialquilen alquil éter												
	Carbonato de calcio	0,03				0,05							
Prueba de propiedades desespumantes	Carbonato de magnesio												
	Caolín											0,1	
	Negro de humo												0,1
Prueba de propiedades desespumantes	Agente antiespumante de sílica												
	Volumen de espuma (ml)	750	800	900	550	680	530	1010	550	950	980	920	950
	Tiempo de espuma (segundos)	67	70	82	48	52	51	350	38	420	480	410	490

[Tabla 3]

Tabla 3

Composición adhesiva		Ejemplos		Ejemplos comparativos	
		1	2	1	2
Prueba de fuerza adhesiva	Fuerza adhesiva inicial (N/9 mm)	178	175	172	148
	Fuerza adhesiva resistente al calor (N/9 mm)	80	83	78	65

5 Si bien las realizaciones ilustrativas de la presente invención se proporcionan en la descripción anterior, esta tiene un propósito ilustrativo solamente y no debe interpretarse como limitante de ninguna manera. La modificación y la variación de la presente invención que serán obvias para los expertos en la materia deben ser cubiertas por las siguientes reivindicaciones.

10 **Aplicabilidad industrial**

Se utiliza un látex de copolímero para adhesivos y una composición adhesiva de la presente invención para permitir que el caucho se adhiera a una fibra de refuerzo de caucho.

15

REIVINDICACIONES

1. Un látex de copolímero para adhesivos que comprende:

5 un látex de copolímero obtenido por copolimerización de un monómero de dieno conjugado alifático con otro monómero copolimerizable con este,
una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico, y
un carbonato de metal divalente, en el que
10 la sal de metal alcalino del ácido carboxílico es una sal de metal alcalino de un ácido de colofonia y/o una sal de metal alcalino de un ácido graso que tiene un grupo alquilo C12 a C18, y
el carbonato de metal divalente se mezcla en una proporción de 0,05 partes en masa o más y 30 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico.

15 2. El látex de copolímero para adhesivos según la reivindicación 1, en el que el carbonato de metal divalente es carbonato de calcio.

3. Una composición adhesiva que comprende:

20 un látex de copolímero obtenido por copolimerización de un monómero de dieno conjugado alifático con otro monómero copolimerizable con este,
una resina de resorcina-formalina,
una sal de metal alcalino de un ácido carboxílico, y
un carbonato de metal divalente, en el que
25 el carbonato de metal divalente se mezcla en una proporción de 0,05 partes en masa o más y 30 partes en masa o menos con respecto a 100 partes en masa de la sal de metal alcalino del ácido carboxílico.

4. La composición adhesiva según la reivindicación 3, en la que el carbonato de metal divalente es carbonato de calcio.

30 5. La composición adhesiva según la reivindicación 3, en la que la sal de metal alcalino del ácido carboxílico contiene una sal de metal alcalino de un ácido de colofonia y/o una sal de metal alcalino de un ácido graso.