

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **3 027 484**

51 Int. Cl.:

|                    |                             |           |
|--------------------|-----------------------------|-----------|
| <b>D06M 15/693</b> | (2006.01) <b>B29D 29/00</b> | (2006.01) |
| <b>D06M 11/44</b>  | (2006.01) <b>B60C 9/00</b>  | (2006.01) |
| <b>D06M 11/45</b>  | (2006.01) <b>C08J 5/06</b>  | (2006.01) |
| <b>D06M 11/46</b>  | (2006.01) <b>F16G 1/10</b>  | (2006.01) |
| <b>D06M 11/74</b>  | (2006.01) <b>B29D 30/40</b> | (2006.01) |
| <b>D06M 11/76</b>  | (2006.01) <b>B29B 15/12</b> | (2006.01) |
| <b>D06M 11/79</b>  | (2006.01) <b>B29D 30/38</b> | (2006.01) |
| <b>D06M 13/395</b> | (2006.01)                   |           |
| <b>D06M 13/11</b>  | (2006.01)                   |           |
| <b>D06M 15/263</b> | (2006.01)                   |           |

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **28.02.2020** **PCT/EP2020/055328**

87 Fecha y número de publicación internacional: **10.09.2020** **WO20178190**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **28.02.2020** **E 20706341 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **09.04.2025** **EP 3931391**

54 Título: **Composición de inmersión acuosa**

30 Prioridad:

**01.03.2019 EP 19160363**

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

**16.06.2025**

73 Titular/es:

**CONTINENTAL REIFEN DEUTSCHLAND GMBH**  
**(50.00%)**  
**Continental-Plaza 1**  
**30175 Hannover, DE y**  
**KORDSA TEKNİK TEKSTİL ANONİM ŞİRKETİ**  
**(50.00%)**

72 Inventor/es:

**SCHMAUNZ-HIRSCH, CORNELIA;**  
**KRAMER, THOMAS;**  
**SCHUNACK, MICHAEL;**  
**PINTO, DIANA;**  
**ACAR, ALI ERSIN;**  
**SEN, MUSTAFA YASIN;**  
**CEVAHIR, NURCIN y**  
**KOLDEMİR, UNSAL**

74 Agente/Representante:

**ISERN JARA, Jorge**

ES 3 027 484 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 de inmersión acuosa

La presente invención se refiere a una composición acuosa de inmersión para recubrir un material textil de refuerzo, que comprende de 4,5 % a 25 % en peso (peso seco) de por lo menos un látex de caucho, de 0,2 % a 4,5 % en peso (peso seco) de por lo menos un isocianato bloqueado, de 1 % a 10 % en peso (peso seco) de por lo menos un agente de carga, de 0,2 % a 4 % en peso (peso seco) de por lo menos un compuesto que contiene grupos epoxi seleccionado del grupo que consiste en glicerol basado en glicidilo, compuestos epoxi basados en sorbitol, compuestos epoxi novolac basados en fenol, compuestos epoxi novolac basados en cresol y combinaciones de los mismos, y de 0,1 % a 2 % en peso (peso seco) de por lo menos un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico basado en monómeros seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, en donde las cantidades en % en peso son respecto al peso total de la composición acuosa de inmersión, en donde la composición está esencialmente libre de resorcinol, precondensados de resorcinol, formaldehído y sustancias liberadoras de formaldehído, y en donde la composición presenta un contenido de sólidos de 7 % a 27 % en peso seco. La presente invención se refiere, además, a la utilización de dicha composición, a un procedimiento para recubrir un material de refuerzo textil con dicha composición, a un material de refuerzo textil recubierto y a un artículo elastomérico respectivo que comprende el material de refuerzo textil recubierto.

Es conocido que diversos componentes de los neumáticos de vehículos de motor incluyen elementos de refuerzo textil (en lo sucesivo también denominados "material de refuerzo textil") para su refuerzo. Estos elementos de refuerzo textil generalmente están basados en cordones textiles multifilamento o construcciones planas tales como cintas también basadas en hilados multifilamento. Otros artículos industriales de elastómero, tales como cintas y mangueras, también pueden incluir tales elementos de refuerzo. En neumáticos u otros artículos industriales de elastómeros, los elementos de refuerzo se proporcionan típicamente junto con un compuesto elastomérico o mezcla de caucho. Un problema es que el elemento de refuerzo y el compuesto elastomérico normalmente presentan diferentes resistencias. Especialmente bajo estrés mecánico y dinámico continuo, tal como durante el funcionamiento motriz de un neumático de vehículo de motor, por lo tanto resulta necesaria una unión adecuada entre el elemento de refuerzo y el compuesto elastomérico circundante.

La activación de los elementos de refuerzo antes de la vulcanización para una adecuada unión (activación de la unión) es conocida del estado de la técnica. Lo anterior se consigue normalmente mediante el tratamiento del elemento de refuerzo con una composición de inmersión que facilita la posterior unión entre el elemento de refuerzo y el compuesto elastomérico. Dicha composición de inmersión debe cumplir con diversos requisitos. Lo más importante es que la composición de inmersión debe proporcionar la activación del elemento de refuerzo para permitir una buena unión entre el elemento de refuerzo y el compuesto elastomérico. Los elementos de refuerzo tratados con la composición de inmersión también deben proporcionar una buena estabilidad de almacenamiento (en lo sucesivo también denominada "estabilidad durante la vida útil") para que no resulte necesario procesar adicionalmente de inmediato los elementos de refuerzo tratados. Finalmente, la composición de inmersión debe resultar fácil de manejar y de procesar adecuadamente.

Tradicionalmente, se han utilizado composiciones de inmersión que contienen RFL (látex de resorcinol-formaldehído) para este propósito, y el elemento de refuerzo se ha tratado con dicha composición antes de la unión al compuesto elastomérico. Además, se conocen compuestos de isocianato y/o epoxi bloqueados para la utilización en combinación con baños de RFL con el fin de preactivar o activar adicionalmente los elementos de refuerzo. El documento n.º WO 2005/026239 A1 da a conocer, por ejemplo, la utilización de poliisocianatos y RFL.

Sin embargo, el resorcinol y los formaldehídos están clasificados como perjudiciales para el medio ambiente y la salud, por lo que se han realizado esfuerzos para ofrecer alternativas a los mismos. Se han propuesto composiciones de inmersión libres de RF, tal como se describe, por ejemplo, en los documentos n.º WO 2015/188939 A1, n.º WO 2014/175844 A2 y n.º WO 2014/91376 A1. Estas composiciones están basadas en una resina de polímero acrílico, una resina epoxi, un poliisocianato bloqueado y un látex de estireno-butadieno (SBR, por sus siglas en inglés) y/o un látex de vinil-piridina (VP), y los cordones tratados con estas composiciones muestran una buena adherencia a las mezclas de engomado. Sin embargo, dichas solicitudes de patente no mencionan nada respecto a la estabilidad de almacenamiento del material textil de refuerzo tratado con las composiciones mencionadas. Se describe otra composición de inmersión libre de RF en el documento n.º CN 106084362. Dicha composición consiste en un isocianato bloqueado, un compuesto epoxi, un látex de caucho, un modificador de caucho y agua. Sin embargo, las proporciones en peso propuestas para los diversos componentes no están del todo claras en dicha solicitud de patente. Además, dicha solicitud de patente no menciona nada respecto a la estabilidad de almacenamiento del material textil de refuerzo tratado con las composiciones mencionadas.

El documento n.º EP 3 323 936 A1 da a conocer un cordón de refuerzo de caucho para reforzar un producto de caucho, en donde el cordón de refuerzo de caucho que comprende: una fibra de refuerzo o un haz de fibras de refuerzo; un primer recubrimiento proporcionado para cubrir la fibra de refuerzo o el haz de fibras de refuerzo; y un segundo recubrimiento proporcionado para cubrir el primer recubrimiento y estar ubicado en una superficie externa del cordón

de refuerzo de caucho, en donde el primer recubrimiento comprende: un primer caucho que comprende caucho a base de nitrilo como un componente principal, y un primer agente de entrecruzamiento, en donde el segundo recubrimiento es un recubrimiento diferente del primer recubrimiento y comprende: un segundo caucho que consiste esencialmente en caucho a base de nitrilo, y un segundo agente de entrecruzamiento, y el caucho a base de nitrilo es por lo menos uno seleccionado de caucho de nitrilo, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de nitrilo carboxilado y caucho de nitrilo hidrogenado y carboxilado. El documento n.º JP 6 445748 B1 da a conocer un cordón reforzado de caucho para reforzar un producto de caucho que comprende por lo menos una hebra que comprende por lo menos un haz de filamentos y un recubrimiento proporcionado para cubrir por lo menos una parte de la superficie del haz de filamentos, en el que el recubrimiento comprende un componente de caucho que comprende por lo menos uno seleccionado del grupo que consiste en caucho de nitrilo modificado con carboxilo y caucho de nitrilo hidrogenado y modificado con carboxilo, un compuesto isocianato, un compuesto bismaleimida, negro de carbón y una resina epoxi modificada con caucho, y en el recubrimiento, el contenido del compuesto isocianato es de 10 a 50 partes en masa, el contenido del compuesto bismaleimida es de 5 a 25 partes en masa, el contenido del negro de carbón es de 2 a 18 partes en masa y el contenido de la resina epoxi modificada con caucho es de 5 a 30 partes en masa, respecto a 100 partes en masa de los componentes de caucho. El documento n.º LU 93 348 B1 da a conocer una solución de inmersión libre de formaldehído y resorcinol para tejidos de cordones y un método de producción de la misma que comprende las etapas de añadir resina de polímero acrílico a agua, ajustar el valor de pH, añadir epoxi a la composición, añadir poliisocianato a la composición, añadir látex a la composición, obteniendo el material de inmersión; que permite que la fibra sintética y el caucho utilizados en la producción de materiales de caucho reforzados con tejido de cordones se unan entre sí al proporcionar una interfaz entre dichos dos materiales.

En vista de lo anterior, un objetivo de la presente invención es proporcionar una composición de inmersión libre de RF para recubrir un material de refuerzo textil que proporciona una unión adicionalmente mejorada entre un elemento de refuerzo y un compuesto elastomérico, y que al mismo tiempo resulta fácil de manejar y permite que los materiales de refuerzo textil tratados se almacenen durante un período de tiempo prolongado.

Este problema técnico se resuelve mediante las realizaciones caracterizadas en las reivindicaciones.

En particular, la presente invención se refiere a una composición acuosa de inmersión para recubrir un material textil de refuerzo, que comprende de 4,5 % a 25 % en peso (peso seco) de por lo menos un látex de caucho, de 0,2 % a 4,5 % en peso (peso seco) de por lo menos un isocianato bloqueado, de 1 % a 10 % en peso (peso seco) de por lo menos un agente de carga, de 0,2 % a 4 % en peso (peso seco) de por lo menos un compuesto que contiene grupos epoxi seleccionado del grupo que consiste en glicerol basado en glicidilo, compuestos epoxi basados en sorbitol, compuestos epoxi novolac basados en fenol, compuestos epoxi novolac basados en cresol y combinaciones de los mismos, y de 0,1 % a 2 % en peso (peso seco) de por lo menos un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico basado en monómeros seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, en donde las cantidades en % en peso son respecto al peso total de la composición acuosa de inmersión, en donde la composición está esencialmente libre de resorcinol, precondensados de resorcinol, formaldehído y sustancias liberadoras de formaldehído, y en donde la composición presenta un contenido de sólidos de 7 % a 27 % en peso seco.

Se señala que la expresión "% por peso (peso seco)" utilizada en la presente especificación corresponde y presenta el mismo significado que "% en peso seco". Esta terminología se utiliza para aclarar que se refiere al peso seco de cada componente (y no al peso de una dispersión acuosa del componente, por ejemplo). Cuando se indica en la presente especificación que las cantidades en % en peso son respecto al peso total de la composición de inmersión acuosa, se entiende nuevamente que las cantidades en % en peso seco son respecto al peso total de la composición de inmersión acuosa.

La presente invención proporciona una composición acuosa de inmersión libre de RF que se puede utilizar para recubrir un material textil de refuerzo. La combinación específica de componentes de la composición acuosa de inmersión reivindicada permite una multitud de reacciones químicas mediante las cuales el material textil de refuerzo experimenta su activación, lo que lleva a una unión mejorada entre el material textil de refuerzo y un compuesto elastomérico en comparación con las composiciones de inmersión de la técnica anterior. Además, se ha encontrado inesperadamente que la estabilidad de almacenamiento de un material textil de refuerzo tratado con la composición reivindicada ha sido mejorado en comparación con las composiciones de inmersión libres de RF de la técnica anterior. Además, la composición de inmersión acuosa de la presente invención resulta fácil de manipular y se puede utilizar para una amplia variedad de materiales textiles de refuerzo.

Según la presente invención, el látex de caucho puede ser cualquier látex de caucho adecuado. Por ejemplo, por lo menos un látex de caucho puede seleccionarse de látex de caucho natural (NR, por sus siglas en inglés), látex de caucho estireno-butadieno (SBR), látex de caucho etileno-propileno-dieno (EPDM), látex de caucho butílico (IIR), látex de caucho estireno-butadieno-vinilpiridina (VP), látex de caucho nitrilo-butadieno (NBR), látex de caucho de cloropreno (CR), látex de caucho de isopreno (IR), látex de caucho butadieno (BR), látex de caucho etileno-acetato de vinilo (EVM), látex de caucho nitrilo-butadieno hidrogenado (HNBR), látex de caucho de poliácrlato (ACM), látex de caucho de cloropolietileno (CM), látex de caucho de polietileno clorosulfonado (CSM), látex de caucho etileno-propileno (EPM),

látex de caucho fluorado (FKM), látex de caucho epiclorhidrina (CO), látex de caucho de copolímero de epiclorhidrina (ECO), látex de caucho de copolímero de óxido de propileno (GPO), látex de caucho bromobutílico (BIIR), látex de caucho clorobutílico (CIIR), látex de caucho de silicona, látex de caucho funcionalizado o combinaciones de los mismos. Según una realización preferente, por lo menos un látex de caucho se selecciona del grupo que consiste en látex de caucho natural (NR), látex de caucho estireno-butadieno (SBR), látex de caucho etileno-propileno-dieno (EPDM), látex de caucho butílico (IIR), látex de caucho estireno-butadieno-vinilpiridina (VP), látex de caucho nitrilo-butadieno (NBR), látex de caucho de cloropreno (CR), látex de caucho de isopreno (IR), látex de caucho de butadieno (BR), látex de caucho funcionalizado y combinaciones de los mismos. La funcionalización puede ser cualquier funcionalización adecuada, excepto la carboxilación. Según una realización particularmente preferente de la presente invención, el látex de caucho se selecciona de látex de caucho de estireno-butadieno-vinilpiridina (VP), látex de caucho de estireno-butadieno (SBR) y combinaciones de los mismos.

El látex de caucho de estireno-butadieno-vinilpiridina (VP) puede ser cualquier látex de caucho de estireno-butadieno-vinilpiridina adecuado. Un ejemplo preferente de un látex de caucho estireno-butadieno-vinilpiridina es un látex que comprende entre 10 % y 20 % de vinilpiridina, entre 10 % y 20 % de estireno y entre 60 % y 80 % de monómeros de butadieno. Preferentemente, el componente de butadieno se selecciona del grupo que consiste en 1,3-butadieno y 2-metil-1,3-butadieno. El componente de estireno se selecciona preferentemente del grupo que consiste en estireno,  $\alpha$ -metilestireno, 2-metilestireno, 3-metilestireno, 4-metilestireno, 2,4-diisopropilestireno, 2,4-dimetilestireno, 4-*t*-butilestireno e hidroximetilestireno. El monómero de vinilpiridina se selecciona preferentemente del grupo que consiste en 2-vinilpiridina, 3-vinilpiridina, 4-vinilpiridina, 2-metil-5-vinilpiridina y 5-etil-2-vinilpiridina.

Según una realización particularmente preferente de la presente invención, el látex de caucho de la composición acuosa de inmersión reivindicada es una mezcla de diversos látex. Por ejemplo, el látex de caucho puede comprender un látex de caucho de estireno-butadieno-vinilpiridina y un látex de estireno-butadieno. Especialmente mediante un látex de estireno-butadieno como látex adicional, es posible optimizar la composición sin pérdidas en las propiedades.

La composición acuosa de inmersión reivindicada comprende de 4,5 % a 25 % en peso (peso seco) de por lo menos un látex de caucho, preferentemente de 5 % a 20 % en peso (peso seco), respecto al peso total de la composición acuosa de inmersión. El peso total de la composición de inmersión acuosa incluye, además, el peso del agua de la composición acuosa.

La composición acuosa de inmersión reivindicada comprende, además, por lo menos un isocianato bloqueado. El isocianato o isocianatos bloqueados pueden ser cualquier isocianato bloqueado adecuado. Según la presente invención, el isocianato bloqueado es un compuesto de isocianato en el que el grupo isocianato está bloqueado ya sea por un agente bloqueador o por una dimerización o asociación a un homólogo superior ("autobloqueo"). Preferentemente, por lo menos un isocianato bloqueado es un poliisocianato que contiene grupos de isocianato bloqueados que se disocian térmicamente. Según una realización preferente de la presente invención, el grupo isocianato está bloqueado con un agente de bloqueo seleccionado del grupo que consiste en fenol, tiophenol, clorfenol, cresol, resorcinol, *p*-sec-butilfenol, *p*-terc-butilfenol, *p*-sec-amilfenol, *p*-octilfenol, *p*-nonilfenol, alcohol terc-butílico, difenilamina, dimetilnilina, ftalimida,  $\delta$ -valerolactama,  $\epsilon$ -caprolactama, malonato de dialquilo, acetilacetona, acetoacetato de alquilo, acetoxima, metil-etil-cetoxima, 3,5-dimetilpirazol, oxima de ciclohexanona, 3-hidroxipiridina, sulfito sódico ácido y combinaciones de los mismos.

Según una realización preferente de la presente invención, el isocianato o isocianatos bloqueados comprenden unidades seleccionadas del grupo que consiste en diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, diisocianato de difenilmetano 4,4', diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianatos aromáticos que comprenden 2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de *p*-xileno, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,3- o 1,4-diisocianato de fenilo y combinaciones de los mismos.

La composición acuosa de inmersión reivindicada comprende de 0,2 % a 4,0 % en peso (peso seco) de por lo menos un isocianato bloqueado, preferentemente de 0,5 % a 3,5 % en peso (peso seco), respecto al peso total de la composición acuosa de inmersión. El peso total de la composición de inmersión acuosa incluye, además, el peso del agua de la composición acuosa.

La composición acuosa de inmersión reivindicada comprende, además, por lo menos un agente de carga. El agente o agentes de carga pueden ser cualquier material adecuado que sea conocido de la técnica para la utilización como agente de carga. Preferentemente, el agente de carga que se utilizará en las composiciones de la presente invención es dispersable en agua. Son ejemplos adecuados de agentes de carga, en particular, agentes de carga inorgánicos dispersables en agua, tales como óxidos, hidróxidos, carbonatos, sulfatos, sulfuros, negro de carbón, grafito, grafeno, fullerenos, nanotubos de carbono y combinaciones de los mismos.

Entre los óxidos adecuados se incluyen, por ejemplo, sílice, silicato, óxidos de alcalino-térreos, tales como óxido de calcio y óxido de magnesio, óxido de zinc, dióxido de titanio, óxido de aluminio y combinaciones de los mismos. Los óxidos preferentes son sílice, silicato, óxido de aluminio (por ejemplo, el comercialmente disponible Aerodisp W440, Evonik), dióxido de titanio (por ejemplo, el comercialmente disponible Aerodisp W740X, Evonik) y óxido de zinc. Entre

las sílices adecuadas se incluyen, por ejemplo, sílice precipitada, sílice pirogénica, sílice dispersa, sílice coloidal, sílice funcionalizada y combinaciones de las mismas. La sílice puede presentar cualquier superficie específica adecuada. Preferentemente, la sílice que se va a utilizar presenta una superficie específica BET (determinado según la norma ISO 9277:2010) de 30 a 450 m<sup>2</sup>/g, más preferentemente de 120 a 410 m<sup>2</sup>/g. Entre las sílices adecuadas comercialmente disponibles se incluyen, por ejemplo, Aerosil 300 (Evonik; una sílice pirogénica con una superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g), Aerodisp W7520 (Evonik; una dispersión acuosa de sílice pirogénica hidrofílica con una superficie específica de 200 m<sup>2</sup>/g), Levasil CT 16APL (Nouryon; una sílice coloidal estabilizada con sodio con una superficie específica de 160 m<sup>2</sup>/g), Levasil CT16 PNL (Nouryon, una sílice coloidal estabilizada con amoníaco, superficie específica de 160 m<sup>2</sup>/g) o Dispercoll S3030/1 (Covestro, una solución coloidal aniónica acuosa de sílice amorfa, estabilizada con sodio, superficie específica de 300 m<sup>2</sup>/g). Entre los silicatos adecuados se incluyen, por ejemplo, silicato alcalino, aluminosilicato, silicato polimérico y combinaciones de los mismos. El silicato alcalino es preferentemente silicato sódico.

Entre los hidróxidos adecuados se incluyen, por ejemplo, hidróxidos de alcalino-térreo, tales como óxido de magnesio, hidróxido de aluminio y combinaciones de los mismos. Entre los carbonatos adecuados se incluyen, por ejemplo, carbonatos de alcalino-térreo, tales como carbonato de calcio, carbonato de magnesio y combinaciones de los mismos. Entre los sulfatos adecuados se incluyen, por ejemplo, sulfatos de alcalino-térreo, tales como sulfato de bario. Entre los sulfuros adecuados se incluyen, por ejemplo, sulfuro de hierro. Entre los negros de carbón adecuados se incluyen, por ejemplo, negro de acetileno, negro térmico, negro de canal, negro de gas, negro de horno, negro de lámpara, negro de carbón pirolítico y combinaciones de los mismos. Además, los grafitos, grafenos, fullerenos y nanotubos de carbono que se utilizarán como un agente de carga según la presente invención pueden ser cualesquiera grafitos, grafenos, fullerenos y nanotubos de carbono adecuados, respectivamente.

Se señala que los agentes de carga anteriormente indicados pueden utilizarse en forma sintética o pura, o alternativamente en forma natural. Por ejemplo, también los minerales naturales, que contienen uno o más de los compuestos mencionados anteriormente como uno o más componentes principales, pueden utilizarse como agente de carga. De acuerdo con lo anterior, si el agente de carga es carbonato de calcio, este también puede utilizarse en forma de yeso, dolomita o calcita. Si el agente de carga es silicato, también puede utilizarse en forma de arcilla, polvo de talco, polvo de mica o caolín.

Según una realización particularmente preferente de la presente invención, el agente o agentes de carga se seleccionan del grupo que consiste en sílice, silicato, negro de carbón, grafito, grafeno, fullerenos, nanotubos de carbono, carbonatos de alcalino-térreo, óxidos de alcalino-térreo, óxido de zinc, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxidos de alcalino-térreo, hidróxido de aluminio y combinaciones de los mismos. Los agentes de carga más preferentes según la presente invención son sílice, silicato, negro de carbón, óxido de zinc y combinaciones de los mismos.

La composición acuosa de inmersión reivindicada comprende de 1 % a 10 % en peso (peso seco) de por lo menos un agente de carga, respecto al peso total de la composición acuosa de inmersión. El peso total de la composición de inmersión acuosa incluye, además, el peso del agua de la composición acuosa.

La composición acuosa de inmersión según la presente invención comprende, además, por lo menos un compuesto que contiene grupos epoxi seleccionado del grupo que consiste en glicerol basado en glicidilo, compuestos epoxi basados en sorbitol, compuestos epoxi novolak basados en fenol, compuestos epoxi novolak basados en cresol y combinaciones de los mismos. Son ejemplos de glicerol basado en glicidilo, tal como resina epoxi de éter glicidílico de poliglicerol, compuestos epoxi basados en sorbitol, tales como la resina epoxi de sorbitol, compuestos epoxi novolak basados en fenol, tales como la resina epoxi de bisfenol A, compuestos epoxi novolak basados en cresol, tales como la resina epoxi de m-cresol y combinaciones de los mismos. Un ejemplo particularmente adecuado es un éter poliglicidílico basado en glicerol, por ejemplo Denacol™ EX-313, que se describe, entre otros, en el documento n.º DE 69 722 388 T2.

La composición acuosa de inmersión reivindicada comprende por lo menos un compuesto que contiene grupos epoxi, en una cantidad de 0,2 % a 4 % en peso (peso seco), más preferentemente en una cantidad de 0,5 % a 2,5 % en peso (peso seco), respecto al peso total de la composición acuosa de inmersión. El peso total de la composición de inmersión acuosa incluye, además, el peso del agua de la composición acuosa. La adición de dicha cantidad de compuesto que contiene grupos epoxi mejora adicionalmente la adherencia del material textil de refuerzo al compuesto elastomérico.

La composición de inmersión acuosa según la presente invención comprende, además, por lo menos un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico. Dicho polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico puede mejorar adicionalmente la unión del material textil de refuerzo al compuesto elastomérico. El polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico preferentemente contiene de 50 % a 100 % en moles de monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico. Según una realización preferente, el polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico contiene entre 70 % y 100 % en moles, siendo particularmente preferente entre 90 % y 100 % en moles de monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico. En una realización particularmente preferente de la invención, el polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico se basa en 100 % en moles en monómeros que contienen grupos de ácido

carboxílico, sin excluir grupos funcionales adicionales. El polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico puede presentar cualquier peso molecular adecuado. Preferentemente, el polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico presenta un peso molecular medio en peso (Pm) según la cromatografía de permeación en gel (GPC, por sus siglas en inglés) de 1.000 a 500.000 g/mol, preferentemente de 3.000 a 100.000 g/mol.

El polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico está basado en monómeros seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido maleico y combinaciones de los mismos. En una realización particularmente preferente, el polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico es una resina acrílica.

Además, también resulta posible utilizar un látex de caucho carboxilado como el polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico, en donde "carboxilado" significa que dicho látex porta grupos de ácido carboxílico como grupos funcionales. El látex de caucho puede ser cualquiera de los látex de caucho mencionados anteriormente, siempre que incluya grupos funcionales adicionales de ácido carboxílico. En otras palabras, tan pronto como uno de los látex de caucho mencionados anteriormente contenga grupos funcionales de ácido carboxílico, se considera un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico dentro del significado de la presente invención, y no como uno de los látex de caucho definidos anteriormente. Por ejemplo, se puede utilizar un látex de caucho de etileno-acrilato, un látex de caucho de nitrilo carboxilado, un látex de caucho de estireno-butadieno-vinilpiridina carboxilado y/o un látex de caucho de estireno-butadieno carboxilado como el polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico. Si el polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico es un látex de caucho carboxilado, el látex preferentemente contiene de 1 % a 15 % en moles de monómeros que contienen grupos de ácido carboxílico.

El polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico puede incluir un polialcohol como agente de entrecruzamiento, y se encuentran disponibles polímeros adecuados con grupos funcionales de ácido carboxílico y polialcoholes a modo de agentes de entrecruzamiento, por ejemplo bajo los nombres comerciales Acrodur 950 L y Acrodur DS 3530 de BASF Corp.

La composición acuosa de inmersión reivindicada comprende por lo menos un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico en una cantidad de 0,1 % a 2 % en peso (peso seco), más preferentemente en una cantidad de 0,2 % a 0,4 % en peso (peso seco), respecto al peso total de la composición acuosa de inmersión. El peso total de la composición de inmersión acuosa incluye, además, el peso del agua de la composición acuosa.

Según la presente invención, la composición de inmersión reivindicada puede ser una composición que comprende de 4,5 % a 25 % en peso (peso seco) de por lo menos un látex de caucho, de 0,2 % a 4,0 % en peso (peso seco) de por lo menos un isocianato bloqueado, de 1 % a 10 % en peso (peso seco) de por lo menos un agente de carga, de 0,2 % a 4 % en peso (peso seco) de por lo menos un compuesto que contiene grupos epoxi seleccionado del grupo que consiste en glicerol basado en glicidilo, compuestos epoxi basados en sorbitol, compuestos epoxi novolac basados en fenol, compuestos epoxi novolac basados en cresol y combinaciones de los mismos, y de 0,1 % a 2 % en peso (peso seco) de por lo menos un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico basado en monómeros seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, en donde las cantidades en % en peso son respecto al peso total de la composición acuosa de inmersión. El agente de carga se selecciona preferentemente de sílice, silicato, negro de carbón, óxido de zinc y combinaciones de los mismos.

Según una realización preferente, la composición de inmersión reivindicada puede ser una composición que comprende de 5 % a 20 % en peso (peso seco) de por lo menos un látex de caucho, de 0,5 % a 3,5 % en peso (peso seco) de por lo menos un isocianato bloqueado, de 1 % a 10 % en peso (peso seco) de por lo menos un agente de carga, de 0,2 % a 4 % en peso (peso seco) de por lo menos un compuesto que contiene grupos epoxi seleccionado del grupo que consiste en glicerol basado en glicidilo, compuestos epoxi basados en sorbitol, compuestos epoxi novolac basados en fenol, compuestos epoxi novolac basados en cresol y combinaciones de los mismos, y de 0,1 % a 2 % en peso (peso seco) de por lo menos un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico basado en monómeros seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotónico, ácido cinámico, ácido maleico y combinaciones de los mismos, en donde las cantidades en % en peso son respecto al peso total de la composición acuosa de inmersión. El agente de carga se selecciona preferentemente de sílice, silicato, negro de carbón, óxido de zinc y combinaciones de los mismos.

La composición de inmersión según la presente invención puede comprender adicionalmente una base. Más específicamente, se puede añadir la base para establecer el pH de la composición de inmersión en un intervalo de 5 a 11, preferentemente en un intervalo de 7 a 10. Un pH de por lo menos 5 evita ventajosamente la formación de cualquier aglomerado. Preferentemente, la base se selecciona del grupo que consiste en hidróxido amónico (es decir, una solución acuosa de amoníaco), hidróxido de álcali (en particular hidróxido sódico) y combinaciones de los mismos. La base es preferentemente una base volátil que se evapora, o cuyos constituyentes se evaporan, durante una etapa de tratamiento térmico. La adición de la base puede contribuir adicionalmente la estabilidad de la composición de inmersión.

La composición de inmersión acuosa de la presente invención puede comprender, además, aditivos adicionales. Por

ejemplo, la composición puede comprender un aditivo seleccionado del grupo que consiste en ceras, colorantes, catalizadores de reacciones de desbloqueo o trimerización de isocianatos, catalizadores de reacciones entre isocianato y un compuesto que contiene grupos epoxi y/o grupos hidroxilo o un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico, catalizadores de reacciones entre un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico y un compuesto que contiene grupos epoxi y/o grupos hidroxilo, y combinaciones de los mismos. Entre los colorantes se incluyen pigmentos y tintes. Los catalizadores adecuados para las reacciones de desbloqueo o de trimerización de isocianato y los catalizadores de reacciones entre isocianato y un compuesto que contiene un grupo epoxi y/o un grupo hidroxilo o un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico, son bien conocidos por el experto en la materia y están descritos en diversas referencias de la literatura, p. ej., en (1) Blank, W. J., He, Z. A., Hessel, E. T. (1999): Catalysis of the Isocyanate-Hydroxyl Reaction by Non-Tin Catalysts. *Progress in Organic Coatings*, 35 (1-4), 19-29; (2) documento n.º US 2010/0151138 A1; (3) Ward, B.D. et al. (2019): Aluminium-catalysed isocyanate trimerization, enhanced by exploiting a dynamic coordination sphere. *Chem. Commun.*, 55, 7679-7682; (4) Gürtler, C., Danielmeier, K. (2004): catalyst system for the reaction of carboxylic acids with aliphatic isocyanates. *Tetrahedron Letters*, 45, 2515-2521; (5) Libni, G., Nasar, A. S. (2017): Catalysis of Forward and Reverse Reactions of  $\epsilon$ -Caprolactam-Blocked Polyisocyanate: Double Arrhenius Plots and Equilibrium Temperatures of a Thermally Reversible Reaction.

*Chemistry Select*, 2, 9586-9594. Los catalizadores adecuados para reacciones entre un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico y un compuesto que contiene un grupo epoxi y/o un grupo hidroxilo son conocidos por el experto en la materia y se describen en diversas referencias de la literatura, p. ej. en (1) Blank, W. J., He, Z.A., Picci, M. (2002): Catalysis of the epoxy-carboxyl reaction. *Journal of Coatings Technology*, 74, 33-41; (2) Matsumoto, K., Yanagi, R., Oe, Y.: Chapter 2: Recent Advances in the Synthesis of Carboxylic Acid Esters. en: Badea, G.-I., Radu, G. L. (Eds), *Carboxylic Acid Key Role in Life Sciences*, 2018. Entre las ceras adecuadas se incluyen, por ejemplo, cera de parafina, cera microcristalina, cera sintética, cera de origen natural, tal como la de abeja, o combinaciones de las mismas. Más específicamente, las ceras pueden incluir hidrocarburos ramificados y/o no ramificados, que presentan la fracción principal (es decir, la fracción del 80 % intermedio) con una longitud de cadena de carbono de C15 a C100. La composición puede comprender, además, aditivos de pegajosidad y/o agentes antiespumantes y/o agentes humectantes. Estos aditivos se pueden utilizar en cantidades adecuadas que generalmente dependen del material textil de refuerzo tratado con la composición de inmersión acuosa y de los parámetros de tratamiento.

En comparación con las composiciones de inmersión de la técnica anterior, la composición de inmersión según la presente invención está esencialmente libre de resorcinol, precondensados de resorcinol, formaldehído y sustancias que liberan formaldehído. En el contexto de la presente invención, la expresión "esencialmente libre de" debe entenderse en el sentido de que estas sustancias solo se permiten en cantidades que no afectan materialmente a las características esenciales de la composición reivindicada. Por ejemplo, la cantidad de estas sustancias no debe exceder los límites de trazas que resultan de alguna contaminación. Normalmente, no más de 0,1 % en peso (peso seco), respecto al peso total de la composición acuosa, de cada uno de resorcinol, precondensados de resorcinol, formaldehído y sustancias liberadoras de formaldehído está contenido en la composición de inmersión reivindicada, es decir, 0,1 % en peso es la cantidad máxima individual para cada uno de los componentes mencionados anteriormente. Preferentemente, el contenido de resorcinol, precondensados de resorcinol, formaldehído y sustancias que liberan formaldehído en la composición de inmersión reivindicada es de 0 % en peso. La composición reivindicada, que está esencialmente libre de resorcinol, precondensados de resorcinol, formaldehído y sustancias que liberan formaldehído, resulta ventajosa, ya que evita el uso de estos compuestos que son perjudiciales para el medio ambiente y la salud.

La composición de inmersión según la presente invención puede presentar cualquier proporción adecuada entre el peso de látex de caucho y la suma de pesos de isocianato bloqueado, compuesto que contiene grupos epoxi y polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico. Según una realización preferente de la presente invención, dicha proporción es de por lo menos 2. Según una realización particularmente preferente de la presente invención, la proporción entre el peso de látex de caucho y la suma de pesos de isocianato bloqueado, compuesto que contiene grupos epoxi y polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico está comprendida en el intervalo de 3 a 20, o todavía más preferentemente, en el intervalo de 3,5 a 8.

El isocianato bloqueado, el compuesto que contiene grupos epoxi y el polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico son componentes formadores de resina. Ahora se ha encontrado inesperadamente que una proporción en peso del látex de caucho y estos componentes formadores de resina de por lo menos 2 resulta ventajosa desde una perspectiva de tratamiento, es decir, las composiciones resultan fáciles de manipular y se pueden tratar adecuadamente. En particular, la reducción de las cantidades de los componentes formadores de resina mencionados anteriormente (mediante el incremento de la proporción anterior hasta un valor de por lo menos 2) conduce a una reducción del ensuciamiento durante la producción y a una reducción de la pegajosidad en los rodillos. Todas estas ventajas mejoran el procedimiento de producción. Además, la interacción con la fase de caucho se mejora al usar una proporción de por lo menos 2. Finalmente, la utilización de una proporción de por lo menos 2 conduce a una reducción de la rigidez y a mejores propiedades de flexión en comparación con composiciones de la técnica anterior mediante la aplicación de proporciones inferiores a 2.

La composición de inmersión acuosa de la presente invención presenta un contenido de sólidos de 7 % a 27 % en peso (peso seco).

La composición de inmersión acuosa de la presente invención puede producirse mediante cualquier método adecuado. Generalmente, los diversos componentes de la composición de inmersión (en forma sólida o en forma de soluciones acuosas) se combinan simplemente para proporcionar la composición. Los diversos componentes se pueden combinar simultáneamente o añadir posteriormente uno tras otro, o pueden añadirse diversos componentes en grupos o de cualquier forma adecuada conocida por el experto en la materia. Según una realización preferente, se añade el agente o agentes de carga como el primer componente al agua, y los demás componentes se añaden (simultáneamente o uno tras otro o agrupados) posteriormente. Según una realización preferente diferente, todos los componentes, excepto por como mínimo un agente de carga, se añaden en primer lugar (simultáneamente o uno tras otro, o agrupados), y después se añade por lo menos un agente de carga como el último componente. Para todos los métodos de preparación de la composición de inmersión reivindicada, generalmente resulta ventajoso mezclar los diversos componentes bajo agitación. Además, también resulta preferente que por lo menos un látex de caucho se añada a un pH comprendido en el intervalo de 5 a 11 para evitar la formación de aglomerados. La preparación de la composición de inmersión reivindicada generalmente se lleva a cabo a temperatura ambiente, es decir, en el intervalo de 20 °C a 25 °C. Sin embargo, también resulta posible la preparación (es decir, la mezcla de los diversos componentes) a temperaturas más bajas, preferentemente en un intervalo de entre 5 °C y una temperatura inferior a 20 °C, o a temperaturas más altas, preferentemente comprendidas en el intervalo de entre una temperatura superior a 25 °C y 45 °C.

Según una realización particularmente preferente de la presente invención, el método de preparación de la composición de inmersión reivindicada comprende las etapas siguientes: (i) proporcionar agua, (ii) opcionalmente añadir una base, (iii) opcionalmente añadir por lo menos un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico, (iv) opcionalmente añadir por lo menos un compuesto que contiene grupos epoxi, (v) añadir el isocianato o isocianatos bloqueados, (vi) añadir por lo menos el o los látex de caucho a la composición, y (vii) opcionalmente añadir el colorante y/o la cera, en donde el agente o agentes de carga se añaden ya sea antes de la etapa (ii) o después de la etapa (vi).

La presente invención se refiere, además, a la utilización de la composición de inmersión acuosa de la presente invención para el recubrimiento de un material textil de refuerzo. Este material textil de refuerzo puede ser cualquier elemento textil de refuerzo adecuado. Según una realización preferente de la presente invención, el material textil de refuerzo está basado en un material seleccionado del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas, poliuretanos, vidrio, carbono, celulosa, policarbonatos, policetonas y combinaciones de los mismos. Entre los poliésteres adecuados se incluyen, por ejemplo, tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés), naftalato de polietileno (PEN, por sus siglas en inglés), tereftalato de polibutileno (PBT, por sus siglas en inglés), y furanoato de polietileno (PEF, por sus siglas en inglés). Entre los ejemplos de poliamidas se incluyen nilón-4,6 (PA 4.6), nilón-4,10 (PA 4.10), nilón-6 (PA 6), nilón-6,6 (PA 6.6 polihexametileno adipamida), nilón-6,12 (PA 6.12), nilón-10,10 (PA 10.10) y nilón-12,12 (PA 12.12). Entre las poliamidas adecuadas se incluyen, además, poliamidas aromáticas, tales como aramidas, en particular m-aramida, p-aramida y mezclas de m-aramida y p-aramida. Entre las celulosas adecuadas se incluyen, por ejemplo, celulosas regeneradas (en particular, viscosa o rayón) y ésteres de celulosa. Los materiales más preferentes para el material de refuerzo textil son poliéster, rayón, aramida, nilón y combinaciones de los mismos.

También resulta posible utilizar un material de refuerzo textil que ha sido activado por medio de un adhesivo. Los materiales de refuerzo activados por adhesivo adecuados (aa) son conocidos por el experto en la materia. Por ejemplo, el material textil de refuerzo puede ser una aramida activada por adhesivo.

El material textil de refuerzo puede ser de cualquier forma adecuada. Por ejemplo, el material de refuerzo textil puede presentar la forma de cordones textiles monofilamento o multifilamento, o la forma de construcciones de filamentos planos como cintas, basadas en hilados de monofilamento o multifilamento. Según una realización preferente de la presente invención, el material de refuerzo textil comprende cordones que presentan por lo menos un hilado torsionado. Se conocen finuras adecuadas (título en unidades de dtex) y son conocidos de la técnica anterior modos de torsión de los cordones e hilados. Por ejemplo, el título de cada hilado puede estar comprendido entre 200 y 5000 dtex y la torsión de los hilados y cordones puede estar comprendida entre 100 y 800 t/m. El material de refuerzo textil también puede estar hecho de cordones, cada uno de los cuales está constituido de un hilo, lo que significa que cada cordón está constituido por un hilado torsionado. Alternativamente, también resulta posible que los cordones estén hechos de por lo menos dos hilos, preferentemente exactamente de dos hilos. Según otra realización preferente de la presente invención, el material textil de refuerzo presenta la forma de construcciones de filamento plano, tales como cintas. La forma de los filamentos puede variar, y también puede variar la forma final del hilado en sí. El número dtex del filamento puede estar comprendido en cualquier intervalo adecuado y preferentemente es de entre 1 y 30 dtex.

La presente invención se refiere, además, a un procedimiento para recubrir un material textil de refuerzo, que comprende las etapas de tratar un material textil de refuerzo con la composición de inmersión según la presente invención; y tratar térmicamente la composición. El material textil de refuerzo que se utilizará en este procedimiento puede ser cualquier material textil de refuerzo adecuado. Preferentemente, el material textil de refuerzo es uno ya descrito anteriormente. El tratamiento con la composición de inmersión se puede llevar a cabo de cualquier manera adecuada conocida por el experto en la materia. Por ejemplo, el tratamiento se puede llevar a cabo mediante inmersión, pulverización o aplicación de la composición de inmersión en el material textil de refuerzo con un dispositivo adecuado, tal como un cepillo o un dispositivo similar. Preferentemente, el tratamiento se lleva a cabo mediante

inmersión, por ejemplo, mediante la preparación de un baño con la composición de inmersión y sumergiendo el material textil de refuerzo en este baño. También es posible llevar a cabo dos o más etapas de tratamiento del material textil de refuerzo con la composición de inmersión según la presente invención. Según una realización particularmente preferente de la presente invención, el material textil de refuerzo se sumerge dos veces en la composición de inmersión según la presente invención.

La etapa de tratamiento térmico de la composición se refiere a tratar térmicamente el material textil de refuerzo que ha sido tratado con la composición en la etapa anterior. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo a cualquier temperatura adecuada. Según una realización preferente, el tratamiento térmico se lleva a cabo a una temperatura comprendida en el intervalo de 60 °C a 260 °C, más preferentemente en el intervalo de 160 °C a 250 °C. El tratamiento térmico se puede llevar a cabo mediante cualquier medio adecuado. Resulta particularmente preferente llevar a cabo el tratamiento térmico mediante estirado en caliente. Lo anterior se puede llevar a cabo utilizando dispositivos conocidos, tales como especialmente hornos de 1 o 2 zonas, a través de los cuales preferentemente se hace pasar el material de refuerzo textil. Según una realización preferente del procedimiento de la presente invención, se llevan a cabo sucesivamente dos o más tratamientos térmicos a la misma temperatura o a diferentes temperaturas.

En general, resulta suficiente llevar a cabo únicamente una etapa de recubrimiento. Sin embargo, dependiendo del material de refuerzo textil utilizado y de las propiedades deseadas, se puede llevar a cabo opcionalmente una etapa adicional de activación antes del tratamiento descrito anteriormente con la composición de inmersión reivindicada. Especialmente en el caso de materiales textiles no preactivados, resulta preferente tratar el material textil de refuerzo en un baño que comprende uno o más compuestos epoxi y/o uno o más compuestos de poliisocianato antes del tratamiento con la composición de inmersión según la presente invención. Lo anterior resulta en una etapa adicional de inmersión, pero al mismo tiempo se optimiza adicionalmente la activación de la unión del material textil de refuerzo para su unión a una mezcla de caucho/vulcanización. Según una realización particularmente preferente de la presente invención, el material textil de refuerzo se preactiva mediante una etapa de preinmersión en un baño que comprende uno o más compuestos epoxi y/o uno o más compuestos de poliisocianato, seguido de una única inmersión con la composición según la presente invención.

La presente invención se refiere, además, a un material de refuerzo textil recubierto obtenido a partir del procedimiento anterior.

Una ventaja adicional de la invención es que el material textil de refuerzo recubierto, especialmente cordón, se puede proporcionar en diversos colores mediante la adición de colorantes, en particular pigmentos (que son dispersables en agua) y/o tintes (que son solubles en agua). Lo anterior puede utilizarse, por ejemplo, para una mejor comercialización de productos o en el tratamiento adicional del material de refuerzo textil recubierto. Por ejemplo, la coloración del material textil de refuerzo recubierto se puede utilizar para una mejor diferenciación en el tratamiento posterior, manteniendo todavía la posibilidad de verificar la calidad del recubrimiento, p. ej., que no haya daños en la superficie, si el recubrimiento está bien distribuido.

La presente invención se refiere además a un artículo elastomérico que comprende: (i) por lo menos un compuesto elastomérico y (ii) el material textil de refuerzo recubierto obtenido mediante el método anterior o un material textil de refuerzo que está recubierto con la composición de inmersión tratada térmicamente reivindicada. El artículo elastomérico puede ser cualquier artículo elastomérico adecuado. Preferentemente, el artículo elastomérico es un neumático o un artículo de caucho, tal como una cinta, una cinta transportadora, una correa de transmisión, una correa motriz, una manguera, una correa de tira, una correa de transporte y un fuelle de aire.

El artículo elastomérico según la presente invención puede obtenerse mediante cualquier método adecuado. Por ejemplo, este artículo elastomérico puede obtenerse mediante un método que comprende las etapas de: (i) proporcionar un material de refuerzo textil recubierto tal como se ha descrito anteriormente, (ii) combinar el material de refuerzo textil recubierto con una mezcla de vulcanización para obtener un artículo elastomérico verde, y (iii) vulcanizar el artículo elastomérico verde para resultar en el artículo elastomérico que comprende el material de refuerzo textil recubierto y el compuesto elastomérico.

Según la etapa (ii) de este procedimiento, el material textil de refuerzo recubierto se combina con una mezcla de vulcanización. Dicha combinación se puede llevar a cabo, por ejemplo, mediante recubrimiento del material textil de refuerzo recubierto con la mezcla de vulcanización, o mediante calandrado del material textil de refuerzo recubierto junto con la mezcla de vulcanización. También es posible prensar el material textil reforzado recubierto dentro de la mezcla de vulcanización. La mezcla de vulcanización puede ser cualquier mezcla de vulcanización adecuada.

Preferentemente, la mezcla de vulcanización contiene por lo menos un caucho dieno. El caucho dieno puede ser cualquier caucho dieno adecuado conocido por el experto en la materia. Preferentemente, la mezcla de vulcanización comprende por lo menos un caucho dieno seleccionado del grupo que consiste en poliisopreno natural (NR), poliisopreno sintético (IR), caucho butadieno (BR), caucho estireno-butadieno (SBR) y combinaciones de los mismos. Por ejemplo, el poliisopreno (IR, NR) puede ser cis-1,4-poliisopreno o 3,4-poliisopreno. Sin embargo, se da preferencia a la utilización de cis-1,4-poliisoprenos con un contenido de cis-1,4 >90 % en peso. En primer lugar, resulta posible obtener dicho poliisopreno mediante polimerización estereoespecífica en solución con catalizadores de Ziegler-Natta

o utilizando alquillos de litio finamente divididos. En segundo lugar, el caucho natural (NR) es un cis-1,4-poliisopreno; el contenido de cis-1,4 en el caucho natural es superior a 99 % en peso. El polibutadieno (BR) puede ser cis-1,4-polibutadieno o vinil-polibutadieno (contenido de vinilo de aproximadamente 10 % a 90 % en peso). Resulta preferente la utilización de cis-1,4-poliisobutileno con un contenido de cis-1,4 superior a 90 % en peso, que puede prepararse, por ejemplo, mediante polimerización en solución en presencia de catalizadores del tipo tierras raras. Los copolímeros de estireno-butadieno (SBR) pueden ser copolímeros de estireno-butadieno policondensados en solución (S-SBR, por sus siglas en inglés) que presentan un contenido de estireno, respecto al polímero, de aproximadamente 10 % a 45 % en peso y un contenido de vinilo (contenido de butadieno unido en posición 1,2, respecto al polímero globalmente) de 10 % a 70 % en peso, que se pueden preparar, por ejemplo, utilizando alquillos de litio en solvente orgánico. El S-SBR también puede acoplarse y modificarse en los grupo terminales. También es posible utilizar copolímeros de estireno-butadieno polimerizados en emulsión (E-SBR, por sus siglas en inglés) y mezclas de E-SBR y S-SBR. El contenido de estireno del E-SBR es de aproximadamente 15 % a 50 % en peso, y es posible utilizar los productos conocidos de la técnica anterior que se han obtenido mediante copolimerización de estireno y 1,3-butadieno en emulsión acuosa.

Los cauchos dienos utilizados en la mezcla, especialmente los copolímeros de estireno-butadieno, también pueden utilizarse en forma parcial o totalmente funcionalizada. La funcionalización se puede llevar a cabo con grupos que pueden interactuar con los agentes de carga utilizados, especialmente con agentes de carga portadores de grupos OH. Las funcionalizaciones pueden, por ejemplo, ser aquellas con grupos hidroxilo y/o grupos epoxi y/o grupos siloxano y/o grupos amino y/o grupos ftalocianina y/o grupos carboxilo y/o grupos sulfuro de silano.

La mezcla de caucho preferentemente contiene de 25 a 100 phr, más preferentemente de 50 a 100 phr, todavía más preferentemente de 70 a 100 phr, de caucho dieno. Según una realización particularmente preferente, la mezcla de vulcanización contiene 100 phr de por lo menos un poliisopreno natural (NR) y/o poliisopreno sintético (IR), lo que significa que también es concebible una mezcla de NR e IR. Según otra realización particularmente preferente, la mezcla de vulcanización contiene de 25 a 85 phr de por lo menos un poliisopreno natural y/o sintético, de 15 a 50 phr de por lo menos un caucho de butadieno y/o de 15 a 50 phr de por lo menos un caucho de estireno-butadieno. Especialmente con estos cauchos, y especialmente en las capas de elemento de refuerzo de neumáticos de vehículos de motor, se encuentran muy buenas propiedades físicas de la mezcla de vulcanización en términos de procesabilidad, vida útil y propiedades de desgarrar, a la vez que se consigue un nivel adecuado de unión.

La mezcla de vulcanización preferentemente comprende, además, por lo menos un agente de carga seleccionado del grupo que consiste en negro de carbón, sílice y combinaciones de los mismos. Este agente de carga está preferentemente contenido en la mezcla de vulcanización en una cantidad de 20 a 90 phr, más preferentemente en una cantidad de 40 a 80 phr. La expresión phr (por sus siglas en inglés, partes por cada cien partes de caucho en peso) utilizada en el presente contexto es la unidad estándar de cantidades para las recetas de mezclas en la industria del caucho. La dosificación de las partes en peso de las sustancias individuales en todo momento en la presente memoria es respecto a 100 partes por peso de la masa total de todos los cauchos presentes en la mezcla. La masa de todos los cauchos presentes en la mezcla suma 100. La mezcla de caucho puede comprender, además, de 0,1 a 10 phr de aditivos adicionales, tales como aluminosilicatos, yeso, almidón, óxido de magnesio, dióxido de titanio, geles de caucho, nanotubos de carbono (NTC), grafito y grafenos y combinaciones de los mismos. Preferentemente, sin embargo, la mezcla de vulcanización está libre de dichos agentes de carga adicionales, es decir, contiene preferentemente de 0 a 0,001 phr de estos agentes de carga adicionales.

La mezcla de vulcanización preferentemente comprende, además, por lo menos un aditivo. Entre los aditivos adecuados se incluyen estabilizadores de envejecimiento, activadores, ceras, resinas, especialmente resinas adhesivas que no son resinas plastificantes, agentes de masticación, auxiliares de tratamiento, plastificantes y combinaciones de los mismos.

El método para producir el artículo elastomérico comprende, además, la etapa de vulcanización (iii). La vulcanización puede llevarse a cabo en presencia de azufre y/o donantes de azufre, y algunos donantes de azufre pueden actuar simultáneamente como acelerantes de la vulcanización. Se pueden añadir azufre o donantes de azufre a la mezcla de vulcanización en las cantidades que comúnmente utiliza el experto en la materia (0,4 a 8 phr, con el azufre preferentemente en cantidades de 0,4 a 4 phr). La vulcanización también puede llevarse a cabo en presencia de cantidades muy pequeñas de azufre en combinación con sustancias donantes de azufre. La vulcanización se puede llevar a cabo a cualquier temperatura adecuada, preferentemente en un intervalo de temperatura de 100 °C a 250 °C, preferentemente en un intervalo de temperatura de 130 °C a 180 °C, en donde opcionalmente se puede aplicar una presión comprendida en el intervalo de 10 a 200 bares.

La presente invención se describe adicionalmente a continuación en referencia a ejemplos que, sin embargo, no son limitativos del alcance de la invención.

## Ejemplos

*Ejemplos 1 a 12:*

Se utilizaron cordones de poliéster (tereftalato de polietileno (PET, por sus siglas en inglés), de dos capas, 1440 dtex, 375x375 torsionados, no activados con adhesivo) que se pretrataron mediante inmersión del cordón en una composición de preinmersión que contenía 95,26 % en peso de agua, 0,90 % en peso de Denacol EX313 (un compuesto epoxi) y 3,84 % en peso de Grilbond IL-6 (un compuesto de poliisocianato) y se sometieron a un tratamiento térmico a una temperatura entre 210 °C y 250 °C. Después del tratamiento con la composición de preinmersión, los cordones se sumergieron en la composición acuosa de inmersión según los Ejemplos 1 a 3 y 6 (ejemplos de referencia) y los Ejemplos 4, 5 y 7 a 12 (según la presente invención), respectivamente. Las composiciones de inmersión de los Ejemplos 1 a 12 se prepararon mediante la adición de los diversos componentes bajo agitación a temperatura ambiente en las cantidades indicadas en la Tabla 1, posteriormente, en el siguiente orden de adición (si un compuesto químico no formaba parte de la receta según la Tabla 1, se añadió el componente siguiente, y de esta manera sucesivamente):

a) *Ejemplos 1 a 6 y 9 a 12:*

Agua → sílice → amoníaco → resina carboxílica → compuesto epoxi - isocianato → látex SBR → látex VP → pigmento o negro de carbón u óxido de zinc → cera

b) *Ejemplos 6 a 8:*

Agua → amoníaco → resina carboxílica → compuesto epoxi → isocianato → látex SBR → látex VP → sílice

Los cordones sumergidos se pasaron a continuación a través de dos hornos adicionales. La temperatura del primer horno se mantuvo entre 170 °C y 220 °C; la temperatura del segundo horno se mantuvo entre 200 °C y 250 °C. Se observó que la Tabla 1 proporcionaba la cantidad total (en partes en peso) de los componentes añadidos y no el peso seco.

Tabla 1:

|                                  | Ej. 1 (ref.) | Ej. 2 (ref.) | Ej. 3 (ref.) | Ej. 4 | Ej. 5 | Ej. 6 (ref.) |
|----------------------------------|--------------|--------------|--------------|-------|-------|--------------|
| Látex VP <sup>a)</sup>           | 37,32        | 35,17        | 35,18        | 35,18 | 34,18 | 37,17        |
| Látex SBR <sup>b)</sup>          | 6,59         | 6,21         | 6,21         | 6,21  | 6,03  | 6,56         |
| Isocianato <sup>c)</sup>         | 4,71         | 4,44         | 6,64         | 4,26  | 4,14  | 4,50         |
| Aerosil <sup>d)</sup>            | -            | -            | -            | -     | -     | -            |
| Dispercoll <sup>e)</sup>         | -            | 5,73         | 5,73         | 5,73  | 5,57  | -            |
| Levasil <sup>f)</sup>            | -            | -            | -            | -     | -     | 0,38         |
| Negro de carbono <sup>g)</sup>   | -            | -            | -            | -     | -     | -            |
| Óxido de zinc <sup>h)</sup>      | -            | -            | -            | -     | -     | -            |
| Amoníaco <sup>i)</sup>           | -            | -            | 0,20         | 0,12  | 0,12  | 0,13         |
| Resina carboxílica <sup>j)</sup> | -            | -            | 0,52         | 0,34  | 0,33  | 0,36         |
| Compuesto epoxi <sup>k)</sup>    | 1,67         | 1,57         | -            | 1,52  | 1,47  | 1,60         |
| Cera <sup>l)</sup>               | -            | -            | -            | -     | -     | -            |
| Pigmento <sup>m)</sup>           | -            | -            | -            | -     | 2,83  | -            |
| Agua                             | 49,71        | 46,85        | 45,53        | 46,63 | 45,30 | 49,27        |
| Total                            | 100          | 100          | 100          | 100   | 100   | 100          |
| Látex/resina                     | 4,0          | 4,0          | 4,0          | 4,0   | 4,0   | 4,0          |
| % sólidos del baño               | 22,5         | 22,9         | 22,9         | 22,9  | 22,6  | 22,5         |

Tabla 1 (continuación):

|                                  | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 | Ej. 11 | Ej. 12 |
|----------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Látex VP <sup>a)</sup>           | 35,92 | 35,23 | 33,73 | 34,08  | 34,67  | 36,45  |
| Látex SBR <sup>b)</sup>          | 6,34  | 6,22  | 5,95  | 6,01   | 6,12   | 6,43   |
| Isocianato <sup>c)</sup>         | 4,35  | 4,27  | 4,09  | 4,13   | 4,20   | 4,42   |
| Aerosil <sup>d)</sup>            | -     | 5,59  | -     | -      | -      | -      |
| Dispercoll <sup>e)</sup>         | -     | -     | -     | 3,81   | -      | -      |
| Levasil <sup>f)</sup>            | 3,80  | -     | -     | -      | -      | -      |
| Negro de carbono <sup>g)</sup>   | -     | -     | 9,62  | 4,86   | 4,94   | -      |
| Óxido de zinc <sup>h)</sup>      | -     | -     | -     | -      | -      | 2,31   |
| Amoníaco <sup>i)</sup>           | 0,13  | 0,13  | 0,12  | 0,12   | 0,12   | 0,13   |
| Resina carboxílica <sup>j)</sup> | 0,35  | 0,34  | 0,32  | 0,33   | 0,33   | 0,35   |
| Compuesto epoxi <sup>k)</sup>    | 1,55  | 1,52  | 1,45  | 1,47   | 1,49   | 1,57   |
| Cera <sup>l)</sup>               | -     | -     | -     | -      | 2,14   | -      |
| Pigmento <sup>m)</sup>           | -     | -     | -     | -      | -      | -      |
| Agua                             | 47,61 | 46,71 | 44,72 | 45,19  | 45,97  | 48,33  |

(continuación)

|                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     | Ej. 7 | Ej. 8 | Ej. 9 | Ej. 10 | Ej. 11 | Ej. 12 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-------|-------|-------|--------|--------|--------|
| Total                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 100   | 100   | 100   | 100    | 100    | 100    |
| Látex/resina                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                        | 4,0   | 4,0   | 4,0   | 4,0    | 4,0    | 4,0    |
| % sólidos del baño                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                  | 22,8  | 22,4  | 22,6  | 22,8   | 23,2   | 23,1   |
| a) Copolímero de butadieno, estireno y 2-vinilpiridina, que contenía aproximadamente 15 % en peso de vinilpiridina unida en el polímero, dispersión acuosa, 41 % en peso;<br>b) Copolímero de estireno-butadieno, dispersión acuosa, 41 % en peso;<br>c) Grilbond IL-6: difenildisocianato de 4,4'-metileno bloqueado con caprolactama, dispersión acuosa, al 60 % en peso (EMS-GRILTECH);<br>d) Aerosil 300: sílice pirogénica (superficie específica de 300 m <sup>2</sup> /g, Evonik), dispersada en agua utilizando un dispositivo de ultrasonidos, sin adición de agente estabilizante, dispersión acuosa, al 20 % en peso;<br>e) Dispercoll S3030/1: dispersión acuosa de sílice, estabilizada con Na, al 30 % en peso (superficie específica de 300 m <sup>2</sup> /g, Covestro);<br>f) Levasil CT16APL: dispersión acuosa de sílice, estabilizada con Na, al 30 % en peso (superficie específica de 160 m <sup>2</sup> /g, Nouryon);<br>g) dispersión acuosa de negro de carbón preparada a partir de negro de carbón tipo N330 mediante molienda con bolas (tamaño de partícula: 0,2 a 0,35 micras), al 23,5 % en peso;<br>h) Octocure ZNO50, dispersión acuosa de ZnO, al 50 % en peso (Tiarco Chemical Europe GmbH);<br>i) Hidróxido amónico, solución acuosa, al 25 % en peso;<br>j) Acrodur 950L: poliácrlato, solución acuosa, al 50 % en peso en agua (BASF);<br>k) Denacol EX313: éter poliglicidílico a base de glicerol (Nagase Chemtex);<br>l) Hydrowax-Q: dispersión acuosa de parafina, al 54 % en peso (Sasol);<br>m) Luconyl Green 8730, pasta de pigmento con un nivel de pigmentación de 50 %, naturaleza química: ftalocianina de cobre, halogenada (BASF); se utilizó una solución acuosa al 10 % de Luconyl Green 8730. |       |       |       |        |        |        |

Después de la inmersión y el posterior estirado en caliente, cada uno de los elementos de refuerzo se cubrió con una mezcla de vulcanización de acuerdo con la Tabla 2. Se produjo un espécimen que incluía dos capas de tejido unidas con caucho, con el fin de medir la fuerza de despegue necesaria para separar estas dos capas de tejido unidas con caucho. La densidad del cordón era de 90 epdm (por sus siglas en inglés, extremos por decímetro). A continuación, este material compuesto se curó a 170 °C bajo presión (7,5 bar) durante 10 minutos para obtener el material reforzado/elemento de refuerzo final.

Tabla 2

| Constituyentes de la mezcla de vulcanización | Cantidad, phr |
|----------------------------------------------|---------------|
| Caucho natural                               | 70            |
| SBR                                          | 30            |
| Negro de carbono N660                        | 50            |
| Óxido de zinc                                | 4             |
| Ácido esteárico                              | 2             |
| Aceite                                       | 5             |
| Penacolite (resorcinol-formaldehído)         | 3             |
| Hexametoximetil melamina                     | 2             |
| 2,2,4-Trimetil-1,2-dihidroquinolina (TMQ)    | 1,8           |
| Azufre                                       | 2,5           |
| Disulfuro de 2,2'-dibenzotiazilo (MBTS)      | 0,8           |

Para todos los elementos de refuerzo descritos, se llevó a cabo un ensayo de unión con la mezcla de vulcanización mencionada anteriormente de acuerdo con la norma ISO 36:2011. Las muestras vulcanizadas se calentaron a 120 °C durante 30 minutos y se llevó a cabo el ensayo de unión dentro de los 30 segundos posteriores a la extracción del horno. Los resultados se presentan en la Tabla 3, en la que los valores de fuerza resultante se proporcionan en % respecto al valor de la fuerza inicial del Ejemplo de referencia 1, que ha sido normalizado respecto al 100 %.

La evaluación de la fuerza de unión se llevó a cabo de acuerdo con la norma DIN ISO 6133:2004-05, procedimiento B. Además, las zonas separadas de las muestras de ensayo se evaluaron visualmente en una escala de 1 a 5 utilizando la siguiente evaluación de la cobertura.

|   |       |                                      |
|---|-------|--------------------------------------|
| 1 | 0 %   | completamente libre de caucho        |
| 2 | 25 %  | mayoritariamente libre de caucho     |
| 3 | 50 %  | cubierto a medias con caucho         |
| 4 | 75 %  | mayoritariamente cubierto con caucho |
| 5 | 100 % | completamente cubierto de caucho     |

Para la evaluación se utilizó la cara con la peor cobertura. Al determinar la evaluación de cobertura, también se permitieron calificaciones intermedias (por ejemplo, 3,5). Para cada ejemplo, la fuerza de unión informada y la cobertura informada son el valor medio de tres mediciones en cada caso. Se proporcionan los resultados en la Tabla 3.

Además, también se evaluó la estabilidad de almacenamiento/vida útil del material textil de refuerzo bajo tratamiento con la composición de inmersión según la presente invención. Como ensayo de la estabilidad de almacenamiento del material textil de refuerzo tratado en condiciones reales, se aplicó un ensayo de envejecimiento acelerado mediante envejecimiento del material textil de refuerzo tratado a 60 °C durante 24 horas y 72 horas, en un horno de circulación de aire. Para el ensayo de envejecimiento acelerado, las muestras se introdujeron en el horno enrolladas sobre soportes apropiados, evitando estiramientos, torsiones, desenrollados o la formación de bucles. El enrollado era lo suficientemente laxo como para que pudiera ocurrir un posible encogimiento durante el secado sin causar tensión en la muestra. El material de refuerzo textil tratado envejecido seguidamente se sometió a ensayo de la misma manera que el material de refuerzo textil nuevo tratado con la composición de inmersión según la presente invención. Se proporcionan los resultados en la Tabla 3. Nuevamente, los valores de la fuerza resultante se proporcionan en % respecto al valor de fuerza inicial del Ejemplo de referencia 1 (establecido en 100 %).

Tabla 3:

|                                                  | Ej. 1<br>(ref.) | Ej. 2<br>(ref.) | Ej. 3<br>(ref.) | Ej. 4  | Ej. 5  | Ej. 6<br>(ref.) |
|--------------------------------------------------|-----------------|-----------------|-----------------|--------|--------|-----------------|
| Fuerza de adhesión inicial [%]                   | 100,0           | 102,3           | 121,1           | 109,5  | 116,5  | 107,6           |
| Cobertura inicial                                | 3,5             | 3,5             | 3,5             | 5,0    | 5,0    | 5,0             |
| Fuerza de adhesión tras el envejecimiento (24 h) | 90,1            | n.d.            | n.d.            | n.d.   | n.d.   | 111,1           |
| Cobertura tras envejecimiento (24 h)             | 2,5             | n.d.            | n.d.            | n.d.   | n.d.   | 5,0             |
| Fuerza de adhesión tras el envejecimiento (72 h) | 64,8            | 98,0            | 96,6            | 117,1  | 110,1  | 68,9            |
| Cobertura envejecimiento (72 h)                  | 1,5             | 3,0             | 2,8             | 4,0    | 5,0    | 1,5             |
|                                                  | Ej. 7           | Ej. 8           | Ej. 9           | Ej. 10 | Ej. 11 | Ej. 12          |
| Fuerza de adhesión inicial                       | 121,8           | 130,4           | 121,2           | 105,7  | 123,0  | 115,7           |
| Cobertura inicial                                | 5,0             | 5,0             | 4,5             | 4,5    | 5,0    | 4,5             |
| Fuerza de adhesión tras el envejecimiento (24 h) | 111,4           | n.d.            | n.d.            | n.d.   | n.d.   | n.d.            |
| Cobertura tras envejecimiento (24 h)             | 5,0             | n.d.            | n.d.            | n.d.   | n.d.   | n.d.            |
| Fuerza de adhesión tras envejecimiento (72 h)    | 101,3           | 109,1           | 120,7           | 109,2  | 114,5  | n.d.            |
| Cobertura tras envejecimiento (72 h)             | 4,0             | 4,5             | 4,5             | 4,5    | 4,5    | n.d.            |
| n.d.: no determinado                             |                 |                 |                 |        |        |                 |

Tal como se puede observar en la Tabla 3, el material textil de refuerzo tratado con la composición de inmersión según la presente invención muestra una unión inicial mejorada y una cobertura inicial idéntica o mejorada (comparar el Ejemplo de referencia 1 con los Ejemplos 2 a 12). La adición de una base (amoníaco) y un polímero funcionalizado con ácido carboxílico (resina carboxílica) conduce a una mejora adicional de la unión inicial y de la cobertura (comparar, por ejemplo, los Ejemplos 2 y 4). La Tabla 3 también demuestra que las composiciones de inmersión reivindicadas muestran una estabilidad de almacenamiento mejorada en comparación con la composición de la técnica anterior según el Ejemplo de referencia 1. Más específicamente, incluso después de un envejecimiento/almacenamiento de 24 horas y/o 72 horas, los Ejemplos 2 a 12 según la presente invención muestran una adherencia y cobertura mejoradas en comparación con el Ejemplo de referencia 1 envejecido.

#### Ejemplos 13 a 15:

Se sumergieron cordones constituidos de rayón (de 2 capas, 2440 dtex, torsión 340x340) en la composición de inmersión acuosa según los Ejemplos 13 y 14 (ejemplos de referencia) y el Ejemplo 15 (según la presente invención), respectivamente (ver la Tabla 4) y se pasaron por cuatro hornos. Las composiciones de inmersión de los Ejemplos 13 a 15 se prepararon mediante la adición de los diversos componentes bajo agitación a temperatura ambiente en las cantidades indicadas en la Tabla 4, a continuación, en el siguiente orden de adición (si un compuesto químico no formaba parte de la receta según la Tabla 4, se añadió el componente siguiente, y de esta manera sucesivamente):

Agua → amoníaco → resina carboxílica → compuesto epoxi → isocianato → látex SBR → látex VP → látex NR → sílice

## ES 3 027 484 T3

La temperatura del primer horno se mantuvo entre 170 °C y 220 °C; las temperaturas del segundo, tercer y cuarto horno se mantuvieron independientemente entre 200 °C y 250 °C. Se señala que la Tabla 4 proporciona la cantidad total (en partes en peso) de los componentes añadidos y no el peso seco.

Tabla 4:

|                                  | Ej. 13 (ref.) | Ej. 14 (ref.) | Ej. 15 |
|----------------------------------|---------------|---------------|--------|
| Látex VP <sup>a)</sup>           | 29,00         | 17,55         | 29,00  |
| Látex SBR <sup>a)</sup>          | 5,12          | 7,27          | 5,12   |
| Látex NR <sup>o)</sup>           | -             | 6,36          | -      |
| Isocianato <sup>c)</sup>         | 3,40          | 3,40          | 3,40   |
| Levasil <sup>f)</sup>            | -             | 3,30          | 3,30   |
| Amoníaco <sup>l)</sup>           | 0,60          | -             | 0,60   |
| Resina carboxilica <sup>j)</sup> | 0,40          | -             | 0,40   |
| Compuesto epoxi <sup>p)</sup>    | 1,20          | 1,20          | 1,20   |
| Agua                             | 60,28         | 60,92         | 56,98  |
| Total                            | 100           | 100           | 100    |
| Látex/resina                     | 4,5           | 4,9           | 4,5    |
| % sólidos del baño               | 18,8          | 20,1          | 19,7   |

a) c) f) i) j) Ver anteriormente para los Ejemplos 1 a 12;  
n) Copolímero de estireno-butadieno, dispersión acuosa, al 67 % en peso;  
o) Látex de caucho natural, alto en amoníaco, dispersión acuosa, al 60 % en peso (Neoquímica);  
p) Grilbond G1701: éter poliglicidílico basado en glicerol (EMS-GRILTECH).

Después de la inmersión y el posterior estirado en caliente, cada uno de los elementos de refuerzo se cubrió con una mezcla de vulcanización de acuerdo con la Tabla 2. El material de rayón se secó en horno de acuerdo con la norma ASTM D885 (1 h, 105 °C) antes de la preparación de las muestras. Se produjo un espécimen que incluía dos capas de tejido unidas con caucho, con el fin de medir la fuerza de despegue necesaria para separar estas dos capas de tejido unidas con caucho. La densidad del cordón era de 90 epdm (por sus siglas en inglés, extremos por decímetro). A continuación, este material compuesto se curó a 170 °C bajo presión (7,5 bar) durante 10 minutos para obtener el material reforzado/elemento de refuerzo final.

Los elementos de refuerzo obtenidos se sometieron a ensayo tal como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos 1 a 12. Los resultados se presentan en la Tabla 5, en la que los valores de fuerza resultante se proporcionan en % respecto al valor de la fuerza inicial del Ejemplo de referencia 13, que ha sido normalizado respecto al 100 %.

Tabla 5:

|                                                  | Ej. 13 (ref.) | Ej. 14 (ref.) | Ej. 15 |
|--------------------------------------------------|---------------|---------------|--------|
| Fuerza de adhesión inicial [%]                   | 100,0         | 103,8         | 123,1  |
| Cobertura inicial                                | 4,3           | 4,5           | 5,0    |
| Fuerza de adhesión tras el envejecimiento (72 h) | 72,9          | 102,7         | 114,4  |
| Cobertura tras envejecimiento (72 h)             | 1,0           | 4,5           | 4,3    |

Tal como se puede observar en la Tabla 5, el material textil de refuerzo tratado con la composición de inmersión según la presente invención muestra una unión inicial y cobertura mejoradas (comparar el Ejemplo de referencia 13 con los Ejemplos 14 y 15). La Tabla 5 también demuestra que las composiciones de inmersión reivindicadas muestran una estabilidad de almacenamiento mejorada en comparación con la composición de la técnica anterior según el Ejemplo de referencia 1. Más específicamente, incluso después de un envejecimiento/almacenamiento de 72 horas, los Ejemplos 14 y 15 según la presente invención mostraban una adherencia y cobertura mejoradas en comparación con el Ejemplo 13 de referencia envejecido.

### Ejemplos 16 a 19:

Se pretrataron cordones constituidos de aramida (p-aramida, de 2 capas, 1680 dtex, torsión 330x330, activadas con adhesivo) mediante inmersión en una composición de preinmersión que contenía 95,26 % en peso de agua, 0,90 % en peso de Grilbond G1701 (un compuesto epoxi) y 3,84 % en peso de Grilbond IL-6 (un compuesto de poliisocianato) y tratadas térmicamente a una temperatura entre 210 °C y 250 °C. Después del tratamiento con la composición de preinmersión, los cordones se sumergieron en la composición de inmersión acuosa de acuerdo con los Ejemplos 16 a 18 (ejemplos de referencia) y el Ejemplo 19 (según la presente invención), respectivamente (ver la Tabla 6) y se pasaron por tres hornos adicionales. Las composiciones de inmersión de los Ejemplos 16 a 19 se prepararon mediante la adición de los diversos componentes bajo agitación a temperatura ambiente en las cantidades indicadas en la Tabla 6, a continuación, en el siguiente orden de adición (si un compuesto químico no formaba parte de la receta según la Tabla 6, se añadió el componente siguiente, y de esta manera sucesivamente):

Agua → amoníaco → resina carboxílica → compuesto epoxi → isocianato → látex SBR → látex VP → sílice

Las temperaturas de los hornos se mantuvieron de forma independiente entre 200 °C y 250 °C. Se señala que la Tabla 6 proporciona la cantidad total (en partes por peso) de los componentes añadidos y no el peso seco.

Tabla 6:

|                                                                                                                                                                                   | Ej. 16 (ref.) | Ej. 17 (ref.) | Ej. 18 (ref.) | Ej. 19 |
|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| Látex VP <sup>a)</sup>                                                                                                                                                            | 29,00         | 29,00         | 29,00         | 29,00  |
| Látex SBR <sup>b)</sup>                                                                                                                                                           | 5,12          | 5,12          | 5,12          | 5,12   |
| Isocianato <sup>c)</sup>                                                                                                                                                          | 3,40          | 3,40          | 3,40          | 3,40   |
| Aerosil <sup>q)</sup>                                                                                                                                                             | -             | 2,00          | 2,00          | -      |
| Levasil <sup>f)</sup>                                                                                                                                                             | -             | -             | -             | 6,60   |
| Amoníaco <sup>i)</sup>                                                                                                                                                            | 0,60          | 0,60          | 0,60          | 0,60   |
| Resina carboxílica <sup>l)</sup>                                                                                                                                                  | -             | -             | 0,40          | 0,40   |
| Compuesto epoxi <sup>p)</sup>                                                                                                                                                     | 0,30          | 0,30          | 0,30          | 0,30   |
| Agua                                                                                                                                                                              | 61,58         | 59,54         | 59,15         | 54,58  |
| Total                                                                                                                                                                             | 100           | 100           | 100           | 100    |
| Látex/resina                                                                                                                                                                      | 6,5           | 6,5           | 6,0           | 6,0    |
| % sólidos del baño                                                                                                                                                                | 17,7          | 17,7          | 17,9          | 19,8   |
| a) b) c) f) i) j) p) Ver anteriormente para los Ejemplos 1 a 12;                                                                                                                  |               |               |               |        |
| q) Aerosil300: sílice pirogénica (superficie específica de 300 m <sup>2</sup> /g, Evonik), dispersada en agua utilizando un agitador mecánico, dispersión acuosa, al 2 % en peso. |               |               |               |        |

Después de la inmersión y el posterior estirado en caliente, cada uno de los elementos de refuerzo se cubrió con una mezcla de vulcanización de acuerdo con la Tabla 2. Se produjo un espécimen que incluía dos capas de tejido unidas con caucho, con el fin de medir la fuerza de despegue necesaria para separar estas dos capas de tejido unidas con caucho. La densidad del cordón era de 90 epdm (por sus siglas en inglés, extremos por decímetro). A continuación, este material compuesto se curó a 170 °C bajo presión (7,5 bar) durante 10 minutos para obtener el material reforzado/elemento de refuerzo final.

Los elementos de refuerzo obtenidos se sometieron a ensayo tal como se ha descrito anteriormente para los Ejemplos 1 a 12. Los resultados se presentan en la Tabla 7, en la que los valores de fuerza resultante se proporcionan en % respecto al valor de la fuerza inicial del Ejemplo de referencia 16, que ha sido normalizado respecto al 100 %.

Tabla 7:

|                                                  | Ej. 16 (ref.) | Ej. 17 (ref.) | Ej. 18 (ref.) | Ej. 19 |
|--------------------------------------------------|---------------|---------------|---------------|--------|
| Fuerza de adhesión inicial [%]                   | 100,0         | 105,9         | 117,1         | 127,0  |
| Cobertura inicial                                | 2,0           | 2,8           | 4,3           | 4,5    |
| Fuerza de adhesión tras el envejecimiento (72 h) | 88,8          | 90,8          | 95,4          | 111,2  |
| Cobertura tras envejecimiento (72 h)             | 1,0           | 1,0           | 1,0           | 2,8    |

Tal como se puede observar en la Tabla 7, el material textil de refuerzo tratado con la composición de inmersión según la presente invención muestra una unión inicial y cobertura mejoradas, además de una adhesión mejorada tras el envejecimiento (comparar el Ejemplo de referencia 16 con los Ejemplos 17 a 19). La adición de un polímero funcionalizado con ácido carboxílico (resina carboxílica) conduce a una mejora adicional de la unión inicial y la cobertura, así como de la adhesión después del envejecimiento (comparar los Ejemplos 17 y 18).

## REIVINDICACIONES

1. Composición acuosa de inmersión para recubrir un material textil de refuerzo, que comprende:
  - 4,5 % a 25 % en peso seco de por lo menos un látex de caucho,
  - 0,2 % a 4 % en peso seco de por lo menos un isocianato bloqueado,
  - 1 % a 10 % en peso seco de por lo menos un agente de carga,
  - 0,2 % a 4 % en peso seco del por lo menos un compuesto que contiene grupo epoxi seleccionado del grupo que consiste en glicerol basado en glicidilo, compuestos epoxi basados en sorbitol, compuestos epoxi novolak basados en fenol, compuestos epoxi novolak basados en cresol y combinaciones de los mismos, y
  - 0,1 % a 2 % en peso seco de por lo menos un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico basado en monómeros seleccionados de ácido acrílico, ácido metacrílico, ésteres de ácido acrílico, ésteres de ácido metacrílico, ácido itacónico, ácido crotonico, ácido cinámico, ácido maleico y combinaciones de los mismos,
  - en donde las cantidades en % por peso seco son respecto al peso total de la composición de inmersión acuosa,
  - en la que la composición está esencialmente libre de resorcinol, precondensados de resorcinol, formaldehído y sustancias que liberan formaldehído, y
  - en la que la composición presenta un contenido de sólidos de 7 % a 27 % en peso seco.
2. Composición de inmersión según la reivindicación 1, en la que por lo menos un látex de caucho se selecciona del grupo que consiste en látex de caucho natural, látex de caucho de estireno-butadieno, látex de caucho de etileno-propileno-dieno, látex de caucho butílico, látex de caucho de estireno-butadieno-vinilpiridina, látex de caucho de nitrilo-butadieno, látex de caucho de cloropreno, látex de caucho de isopreno, látex de caucho de butadieno, látex de caucho funcionalizado y combinaciones de los mismos.
3. Composición de inmersión según la reivindicación 1 o 2, en la que por lo menos un isocianato bloqueado comprende unidades seleccionadas del grupo que consiste en diisocianato de tetrametileno, diisocianato de hexametileno, 4,4'-diisocianato de difenilmetano, diisocianato de octametileno, diisocianato de decametileno, diisocianato de dodecametileno, diisocianatos aromáticos que comprenden 2,4- o 2,6-diisocianato de tolueno, diisocianato de tetrametilxilileno, diisocianato de p-xileno, 2,4'- o 4,4'-diisocianatodifenilmetano, 1,3- o 1,4-diisocianato de fenilo, y combinaciones de los mismos.
4. Composición de inmersión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el agente o agentes de carga se seleccionan del grupo que consiste en sílice, silicato, negro de carbón, grafito, grafeno, fullerenos, nanotubos de carbono, carbonatos de alcalino-térreo, óxidos de alcalino-térreo, óxido de zinc, dióxido de titanio, óxido de aluminio, hidróxidos de alcalino-térreo, hidróxido de aluminio y combinaciones de los mismos.
5. Composición de inmersión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, que comprende, además, una base, preferentemente seleccionada del grupo que consiste en hidróxido amónico, hidróxido sódico y combinaciones de los mismos.
6. Composición de inmersión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, que comprende, además, un aditivo seleccionado del grupo que consiste en ceras, colorantes, catalizadores de reacciones de desbloqueo o de trimerización de isocianatos, catalizadores de reacciones entre isocianato y un compuesto que contiene grupos epoxi y/o grupos hidroxilo o un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico, catalizadores de reacciones entre un polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico y un compuesto que contiene grupos epoxi y/o grupos hidroxilo, y combinaciones de los mismos.
7. Composición de inmersión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en la que la proporción entre el peso de látex de caucho y de la suma de isocianato bloqueado, compuesto que contiene grupo epoxi y polímero con grupos funcionales de ácido carboxílico es por lo menos 2.
8. Utilización de la composición de inmersión acuosa según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7 para el recubrimiento de un material textil de refuerzo, preferentemente seleccionado del grupo que consiste en poliésteres, poliamidas, poliuretanos, vidrio, carbono, celulosas, policarbonatos, policetonas y combinaciones de los mismos.
9. Procedimiento para recubrir un material textil de refuerzo, que comprende las etapas de:
  - tratar un material textil de refuerzo con la composición de inmersión según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, preferentemente mediante inmersión, y
  - tratamiento térmico de la composición, preferentemente a una temperatura en el intervalo de 60 °C a 260°C.

10. Material textil de refuerzo recubierto obtenido a partir del procedimiento según la reivindicación 9.
11. Artículo elastomérico que comprende (i) por lo menos un compuesto elastomérico y (ii) el material textil de refuerzo recubierto según la reivindicación 10 o un material textil de refuerzo que está recubierto con una composición de inmersión tratada térmicamente según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.
12. Artículo elastomérico según la reivindicación 11, que es un neumático o un artículo de caucho, tal como un cinturón, una cinta transportadora, una correa de transmisión, una correa motriz, una manguera, una correa de tira, una correa de transporte y un fuelle de aire.