

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 843 488**

51 Int. Cl.:

D06M 13/395 (2006.01)
D06M 15/41 (2006.01)
D06M 15/693 (2006.01)
D06M 15/227 (2006.01)
D06M 15/55 (2006.01)
D06M 101/32 (2006.01)
C08J 5/06 (2006.01)
D02G 3/04 (2006.01)
D02G 3/36 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **18.12.2013 PCT/JP2013/083833**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **25.06.2015 WO15092874**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **18.12.2013 E 13899812 (5)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **04.11.2020 EP 3085831**

54 Título: **Cordón de fibra de refuerzo y método para fabricar el mismo**

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
19.07.2021

73 Titular/es:
TEIJIN FRONTIER CO., LTD. (100.0%)
2-4 Nakanoshima 3-chome, Kita-ku
Osaka-shi, Osaka 530-0005, JP

72 Inventor/es:
SHIMADA, SHINTARO y
OKAMURA, SHUHEI

74 Agente/Representante:
IZQUIERDO BLANCO, María Alicia

ES 2 843 488 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

Cordón de fibra de refuerzo y método para fabricar el mismo

5 Campo técnico

La presente invención se refiere a un cordón de fibra para refuerzo. Se refiere más específicamente a un cordón de fibra para refuerzo que tiene una resistencia al deshilachado significativamente mejorada, y también a un método para producir el mismo.

10 Antecedentes de la técnica

En los últimos años, para hacer frente a la destrucción ambiental global, el agotamiento de los recursos petrolíferos y problemas similares, se ha prestado una gran atención al ahorro de energía y la sustitución de energía para automóviles, electrodomésticos, etc. En particular, con la reducción de peso automotriz para mejorar la eficiencia del combustible, aumenta rápidamente la necesidad en la reducción del peso y el tamaño de los componentes. Como tales componentes, se han usado ampliamente materiales compuestos reforzados con fibras.

15 Sin embargo, tales materiales compuestos que contienen fibras para refuerzo tienen el problema de que cuando el material se moldea una vez y luego se corta, las fibras se deshilachan en la cara cortada. Este fenómeno es especialmente prominente en materiales compuestos de caucho reforzado con fibra, como correas. Como el caucho que forma la matriz del material compuesto es propenso a deformarse, las fibras de alta resistencia para refuerzo, que apenas siguen la deformación, quedan expuestas en la cara del extremo del material compuesto, y es probable que esto provoque el deshilachado problemático.

20 Como técnica para reducir tal deshilachado, se conoce un método que trata una fibra con un adhesivo a base de solventes (por ejemplo, PTL 1 y PTL 2). Sin embargo, tales tratamientos adhesivos basados en solventes orgánicos tienen problemas ya que se coloca una carga pesada sobre el entorno de trabajo o de seguridad, y también los costes de las instalaciones de tratamiento del adhesivo, recuperación/eliminación de líquidos residuales e instalaciones periféricas de los mismos son extremadamente altos.

25 Por tanto, para tratar con los problemas anteriores, se ha probado un método para producir una fibra tratada con adhesivo usando un adhesivo a base de agua. Por ejemplo, la PTL 3 propone un cordón de fibra para refuerzo, en el que una primera capa del cordón de fibra se trata con un adhesivo a base de agua que incluye una resina de uretano a base de agua, un compuesto epoxi, un poliisocianato bloqueado y un látex de caucho, y una segunda capa se trata con un adhesivo a base de resorcina-formalina-látex (RFL).

30 Sin embargo, con estas técnicas a base de agua, en las presentes circunstancias, el alto nivel de adherencia, resistencia al deshilachado y resistencia a la fatiga requeridos para las correas de transmisión de automóviles, etc., no se han alcanzado a los niveles de las técnicas a base de solventes.

- PTL 1: JP-A-9-158989
- PTL 2: JP-A-11-81152
- PTL 3: JP-A-2003-221787

45 Sumario de la invención

Problema técnico

50 La invención se ha logrado en vista de los problemas de fondo y de la técnica anteriores. Un objeto de la invención es proporcionar un cordón de fibra para refuerzo que tenga una resistencia al deshilachado significativamente mejorada y que sea excelente en adherencia a la matriz y resistencia a la fatiga (durabilidad), y también un método para producir el mismo.

55 Solución al problema

60 El cordón de fibra para refuerzo de la invención es un cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con la reivindicación 1, que tiene un agente de tratamiento adhesivo unido a la superficie del mismo, caracterizado porque el cordón de fibra incluye, en una parte de la capa interna del mismo, un compuesto A₁ que tiene un peso molecular de menos de 1.000 y una cantidad menor de un compuesto B₁ que el compuesto A₁, siendo el compuesto A₁ un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α-dicarboxílico, siendo el compuesto B₁ un compuesto alifático o un compuesto alicíclico, en donde el compuesto A está localizado solo en la parte interna del cordón de fibra.

65 Además, es preferible que el agente de tratamiento adhesivo sea un adhesivo a base de resorcina-

formalina-látex (RFL), el cordón de fibra incluya una fibra multifilamento retorcida o una fibra sintética, y el compuesto aromático sea un compuesto heterocíclico. Además, es preferible que un compuesto que tenga una estructura trímica de diisocianato de hexametileno (HDI) esté presente en la parte de la capa interna del cordón de fibra, y no haya látex en la parte de la capa interna del cordón de fibra.

Además, el método para producir un cordón de fibra para refuerzo de la invención es un método para producir un cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con la reivindicación 8, que incluye tratar un cordón de fibra en dos etapas con un líquido de pretratamiento y un líquido de tratamiento adhesivo. El método se caracteriza porque el líquido de pretratamiento contiene dos tipos de compuestos de isocianato bloqueados que son un compuesto A₂ y una cantidad más pequeña de un compuesto B₂, el compuesto A₂ teniendo un grupo isocianato bloqueado con un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α-dicarboxílico, el compuesto B₂ teniendo un grupo isocianato bloqueado con un compuesto alifático o un compuesto alicíclico, y un cordón de fibra que tiene el líquido de pretratamiento unido al mismo se somete una vez a un tratamiento térmico, y luego el líquido de tratamiento adhesivo se une al mismo, seguido de un tratamiento de secado.

Además, es preferible que el compuesto aromático sea un compuesto heterocíclico, y la temperatura de desbloqueo del compuesto A₂ sea inferior a la temperatura de desbloqueo del compuesto B₂. Además, es preferible que el Compuesto A₂ tenga una estructura de trímero de diisocianato de hexametileno (HDI), y el compuesto B₂ tenga un grupo isocianato bloqueado con un compuesto alifático o un compuesto alicíclico.

Efectos ventajosos de la invención

De acuerdo con la invención, se proporcionan un cordón de fibra para refuerzo que tiene una resistencia al deshilachado significativamente mejorada y que es excelente en la adherencia a la matriz y la resistencia a la fatiga (durabilidad) y un método para producir el mismo.

Descripción de realizaciones

El cordón de fibra para refuerzo de la invención tiene un agente de tratamiento adhesivo unido a la superficie del mismo. El agente de tratamiento adhesivo de la presente no está particularmente limitado y se selecciona entre los adecuados para una estructura (matriz) que se va a reforzar con fibras. Sin embargo, más específicamente, por ejemplo, en el caso de que la matriz sea un caucho, es preferible que el agente de tratamiento adhesivo sea un adhesivo a base de resorcina-formalina-látex (RFL).

Entonces, la fibra que forma el cordón de fibra para refuerzo usada en la invención está en forma fibrosa para reforzar la matriz de la estructura, y es preferible que esta fibra sea una fibra sintética. Más específicamente, por ejemplo, es preferible que la fibra sea una fibra sintética hecha de por lo menos un tipo de resina sintética seleccionada de poliésteres, poliarilatos, poliamidas alifáticas, vinilon, poliamidas completamente aromáticas, poliparabenzobisoxazol y fibras de carbono. Entre ellas, son preferibles las fibras orgánicas y las fibras de poliéster y son particularmente preferibles las fibras de poliamida completamente aromáticas. Ejemplos de fibras de poliéster preferidas incluyen una fibra de polietileno tereftalato, una fibra de polibutileno tereftalato y una fibra de polietileno-2,6-naftalato. Ejemplos de fibras de poliamida completamente aromáticas preferidas incluyen fibras de poliamida de tipo para y fibras de poliamida de tipo meta completamente aromáticas. Sin embargo, en términos de refuerzo, son preferibles las fibras de poliamida aromática de tipo para de alta resistencia. Además, en términos del equilibrio entre resistencia y adherencia, además, es preferible que la fibra que forma el cordón de fibra sea por lo menos un tipo de fibra de poliéster seleccionada de polietileno tereftalato, polietileno-2,6-naftaleno.

En cuanto a las aplicaciones del cordón de fibra para refuerzo de la invención, es preferible que el cordón de fibra se use como un compuesto de fibra de caucho, particularmente un cordón de una correa de caucho. En particular, en el caso de que el cordón de fibra se usa como cordón de correa, el uso de la fibra anterior hace que el cordón de fibra sea más óptimo en términos de rendimiento de resistencia a la tracción, estabilidad dimensional, durabilidad y versatilidad general.

Aquí, es preferible que el cordón de fibra para refuerzo de la invención sea un solo hilo o un conjunto de varios hilos. Entonces, también es preferible que un solo hilo que forma la cuerda de fibra para refuerzo en sí sea un conjunto de varios filamentos de fibra en forma de un haz. Es preferible que la finura del hilo individual (conjunto de filamentos de fibra) sea de 500 a 4.000 dtex, aún más preferiblemente de 1.000 a 3.000 dtex. Un hilo de este tipo es particularmente eficaz en términos de manejabilidad en las etapas de torsión, tratamiento adhesivo y conformación. Es preferible que la finura total del cordón de fibra para refuerzo de la invención, que es un conjunto de tales hilos, sea de 500 a 15.000 dtex. Incidentalmente, no se imponen limitaciones particulares sobre el número de filamentos de la fibra, su forma de sección transversal, las propiedades físicas de la fibra, la microestructura, las propiedades poliméricas (peso molecular, concentración de grupo funcional terminal, etc.), aditivos en el polímero, etc. Además, también es preferible que el hilo de fibra se haya tratado previamente con una resina epoxi, una resina de uretano, en la etapa de la elaboración del hilo o después de elaborar el hilo.

El cordón de fibra para refuerzo usado en la invención es un conjunto de uno o más de tales hilos, y es aún más preferible que sea un hilo retorcido. Además, es preferible que el cordón de fibra se obtenga alineando y retorciendo uno o más de tales hilos (primera torsión) y luego alineando y retorciendo dos o más de tales hilos retorcidos (segunda torsión). La torsión mejora particularmente la resistencia a la fatiga por flexión.

Aquí es preferible que el número de torsiones representado por la siguiente ecuación (1) esté dentro de un intervalo tal que el coeficiente de torsión K satisfaga de 300 a 1200, más preferiblemente K = de 500 a 1000. Cuando se satisface tal número de torsiones, se satisface la resistencia a la fatiga por flexión a la vez que se mantiene la penetración del adhesivo en el cordón de fibra para ejercer resistencia al deshilachado.

[Ecuación 1]

$$K = T \times \sqrt{D} \quad (1)$$

(donde K: coeficiente de torsión, T: el número de torsiones por m [torsiones/m], D: finura total [dtex])

Cuando el coeficiente de torsión K es menor que 300, la resistencia a la fatiga por flexión y la adherencia tienden a disminuir. Por otra parte, en el caso de que K sea mayor de 1200, hay una tendencia a que la resistencia disminuya, y también es poco probable que el agente de tratamiento (primer agente de tratamiento adhesivo) penetre lo suficiente en el cordón de fibra, lo que da como resultado una disminución de la resistencia al deshilachado.

Incidentalmente, en el caso de que el cordón de fibra para refuerzo de la invención se obtenga alineando y retorciendo uno o más hilos de fibra (primera torsión) y luego alineando y retorciendo dos o más de tales hilos retorcidos (segunda torsión) como se ha descrito con anterioridad, es preferible que tanto la primera torsión como la segunda torsión satisfagan el coeficiente de torsión K = 300 a 1200, y que los coeficientes de torsión de la primera torsión y la segunda torsión puedan ser iguales o diferentes.

El cordón de fibra para refuerzo de la invención es un cordón de fibra para refuerzo que tiene un agente de tratamiento adhesivo unido a la superficie de dicho cordón de fibra. Entonces, el cordón de fibra incluye, en la parte de la capa interna del mismo, un compuesto A₁ que tiene un peso molecular de menos de 1.000 y una cantidad más pequeña de un compuesto B₁ que el compuesto A₁. Aquí, el compuesto A₁ es un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α-dicarboxílico, y el compuesto B₁ es un compuesto alifático o un compuesto alicíclico. Aquí, es preferible que el compuesto B₁ sea un compuesto distinto del compuesto A₁, que es estructuralmente diferente del compuesto A₁. Más específicamente, es preferible que el compuesto B₁ sea un compuesto que no contiene un compuesto aromático o un componente de ácido α-dicarboxílico.

Aquí, el compuesto A₁ presente en la parte capa interna del cordón de fibra de la invención es un compuesto que tiene un peso molecular de menos de 1.000, y es un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α-dicarboxílico. Tales compuestos son estructuralmente propensos a la resonancia debido a la presencia de un doble enlace. Además, aquí, los compuestos aromáticos no se limitan a compuestos aromáticos ordinarios compuestos solo por átomos de carbono. También son preferibles los compuestos heterocíclicos que tienen una estructura cíclica formada por átomos de nitrógeno además del carbono y que tienen propiedades aromáticas, es decir, compuestos aromáticos heterocíclicos. Los ejemplos específicos de compuestos particularmente preferibles como el compuesto A₁ incluyen fenoles como fenol, tiofenol, cresol y resorcinol, aminas secundarias aromáticas como difenilamina y xilidina, compuestos heterocíclicos como dimetilpirazol, y ácidos α-dicarboxílicos como ácido dietilmalónico. Entre ellos, es particularmente preferible dimetilpirazol, que es un compuesto aromático heterocíclico.

Además, el compuesto B₁ presente en el interior del cordón de fibra en una cantidad menor que la del compuesto A₁ (relación en peso) es un compuesto alifático o un compuesto alicíclico que no tiene propiedades aromáticas. Tales compuestos B₁ son compuestos ordinarios que no tienen una estructura de resonancia como el compuesto A₁. Además, con respecto al peso molecular del compuesto B₁, de manera similar al compuesto A₁, es preferible un compuesto que tenga un peso molecular de menos de 1.000. Más específicamente, ejemplos de compuestos particularmente preferibles como el compuesto B₁ incluyen imidas ftálicas, lactamas como caprolactama y valerolactama, oximas como metiletiletetoxima y compuestos alifáticos como sulfito de sodio ácido. Entre ellos, es particularmente preferible la ε-caprolactama, que es una lactama. Además, en el caso en el que se use dimetilpirazol como el compuesto A₁, cuando una lactama se combina con el mismo como el compuesto B₁, la impregnación del agente en la fibra es excelente, y se mejora particularmente el rendimiento del cable de fibra.

En la parte de la capa interna del cordón de fibra para el refuerzo de la invención, están contenidos los compuestos A₁ y B₁ que tienen cada uno un peso molecular de menos de 1.000 como se ha descrito con anterioridad, y además es preferible que los pesos moleculares de estos compuestos sean cada uno de 60 o más y de menos de 600.

Además, es necesario que el contenido del compuesto A₁ en la parte de la capa interna del cordón de fibra sea mayor que el contenido del compuesto B₁ (relación en peso), y además es preferible que la relación de abundancia entre el compuesto A₁ y el compuesto B₁ (relación en peso), relación A₁/B₁, esté dentro de un intervalo de 60/40 a 95/5.

Aquí, cuando aumenta la relación en peso de sólidos del compuesto A₁/compuesto B₂, la formación de película dentro del haz de fibras tiende a tener lugar más eficazmente. Por tanto, se forma una película firme y, cuando el cordón de fibra de la invención se usa finalmente para un material compuesto, se proporciona una mejor resistencia al deshilachado. Esto se atribuye al hecho de que el compuesto A₁, que es un compuesto propenso a tener una estructura de resonancia, tiene una alta reactividad y es eficaz en la formación de películas. Es decir, específicamente, es preferible que la relación de abundancia de A₁/B₁ sea por lo menos de 60/40. Por otra parte, en el caso de que la relación en peso de sólidos del compuesto A₁/compuesto B₂ sea demasiado alta, hay una tendencia a que la película dentro de la fibra probablemente sea dura y quebradiza, y la resistencia a la fatiga por flexión y la durabilidad tienden a disminuir. Es preferible que la relación en peso de sólidos del compuesto A₁/compuesto B₂ sea de 95/5 o menos. Es preferible que tales compuestos A₁ y B₁ se usen en una cantidad dentro de un intervalo del 0,0001 al 0,2% en peso con respecto a la fibra.

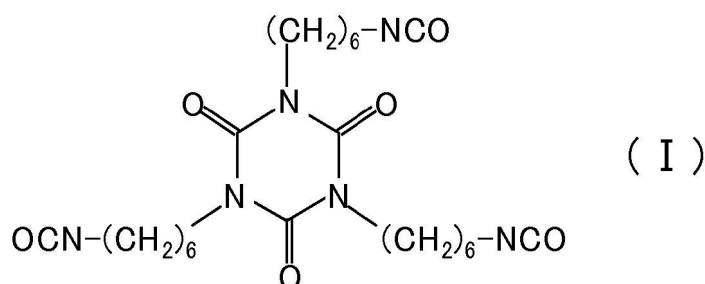
Además, en la parte de la capa interna del cordón de fibra para refuerzo de la invención, además de estos compuestos de peso molecular relativamente bajo, es preferible que también estén presentes compuestos de alto peso molecular derivados de compuestos epoxi. Además, con respecto a los compuestos A₁ y B₁ presentes dentro del haz de fibras, es preferible que la cantidad total de los mismos unidos esté dentro de un intervalo del 0,01% en peso al 2% en peso con respecto a la cantidad (peso) de otros componentes unidos a la fibra, como compuestos de alto peso molecular. Cuando tales compuestos de alto peso molecular, es decir, sustancias similares a resinas, están presentes en grandes cantidades en la capa interna del haz de fibras, pueden obtenerse altas propiedades de agrupamiento. Cuando las abundancias de los compuestos A₁ y B₁ son demasiado altas, por el contrario, la adherencia a la matriz tiende a disminuir, mientras que cuando las abundancias son demasiado bajas, hay una tendencia a que el cordón de fibra sea difícil de formar en haces, lo que da como resultado una disminución de la resistencia al deshilachado.

Aquí, como compuestos de alto peso molecular presentes en la capa interna del haz de fibras de la invención, son preferibles los compuestos epoxi, cauchos de látex y similares. Como compuestos epoxi, es preferible que un compuesto epoxi que tenga un grupo epoxi se una a la superficie de la fibra, seguido de un tratamiento térmico para aumentar el peso molecular. Los ejemplos específicos de los mismos incluyen productos de reacción entre un polialcohol como etilenglicol, glicerol, sorbitol, pentaeritritol o polietilenglicol y un epóxido que contiene halógeno como epiclorhidrina; productos de reacción entre un polifenol como resorcina, bis(4-hidroxifenil)dimetilmetano, una resina de fenol-formaldehído o una resina de resorcina-formaldehído y un epóxido que contiene halógeno como se ha descrito anteriormente; y compuestos de poliepóxido preparados oxidando un compuesto insaturado con ácido peracético, peróxido de hidrógeno, es decir, 3,4-epoxiciclohexeno epóxido, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexeno carboxilato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato. Entre ellos, un producto de reacción entre un polialcohol y epiclorhidrina, es decir, un compuesto de poliglicidiléter de un polialcohol, desarrolla un rendimiento excelente y, por tanto, es particularmente preferible. Es preferible que la relación entre el compuesto epoxi y la cantidad total de compuestos A₁ y B₁ (compuesto epoxi)/(compuesto A₁ + compuesto B₁) esté dentro de un intervalo de 1/2 a 6/1.

Además, para facilitar la adhesión a la capa adhesiva superficial o al componente de matriz del material compuesto final, es preferible que un componente de isocianato esté contenido en la capa interna del cordón de fibra. En particular, para suprimir la desactivación durante el proceso, es preferible que esté contenido un componente de isocianato derivado de un compuesto de poliisocianato bloqueado.

Además, en la invención, es preferible que el componente de isocianato se derive de un compuesto que tiene una estructura trímica de diisocianato de hexametileno (HDI) representada por la siguiente fórmula estructural química (I).

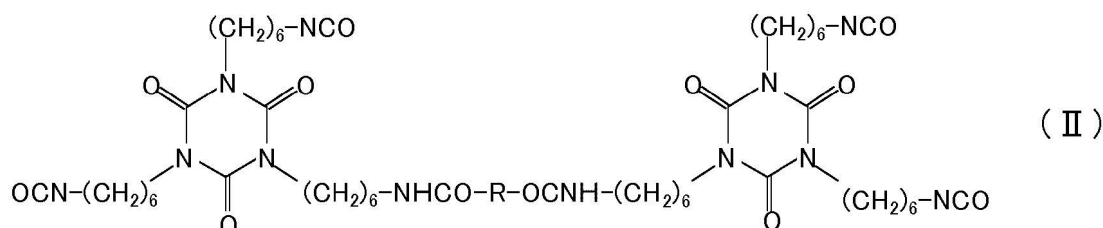
[Fórmula Química 1]



20

Como se muestra en la fórmula estructural química (I) anterior, este compuesto es un compuesto que tiene, como estructura básica, una estructura trímica en la que tres grupos NCO terminales del diisocianato de hexametileno (HDI) forman una estructura cíclica. Además, como estructura de cada trímero, como se muestra en la siguiente fórmula estructural química (II), por ejemplo, también es preferible un compuesto condensado para aumentar adicionalmente la funcionalidad. Aquí, R de fórmula estructural química (II) puede seleccionarse de poliglicoles, como polietilenglicol, sin afectar la afinidad por la resistencia al agua y al calor.

[Fórmula Química 2]



40

Además, como componente de isocianato, es preferible que el número de grupos funcionales de NCO presentes en la molécula sea tres o más, mediante lo cual puede mejorarse aún más la adhesión.

45

Como otros componentes de isocianato, son preferibles los componentes derivados de un compuesto de diisocianato de difenilmetano (MDI). Los componentes derivados de un compuesto que tiene una estructura trímica de diisocianato de hexametileno (HDI) descrita anteriormente son flexibles, mientras que los componentes derivados de un compuesto de diisocianato de difenilmetano (MDI) son rígidos. Por consiguiente, cuando estos dos tipos de componentes están presentes juntos, se forma una película que es firme, densa y también flexible en la parte de la capa interna del cordón de fibra. Entonces, el cordón de fibra para refuerzo de la invención permite mejoras más significativas, además de la resistencia al deshilachado, la resistencia a la fatiga por flexión y la adherencia.

50

En el cordón de fibra para refuerzo de la invención, como se ha descrito anteriormente, el compuesto A₁ y el compuesto B₁ están contenidos en la parte de la capa interna del cordón de fibra, y la superficie del cordón de fibra tiene unida a la misma un agente de tratamiento adhesivo. Aquí, el agente de tratamiento adhesivo puede cambiarse adecuadamente de acuerdo con el objeto a reforzar con el cordón de fibra. Entre ellos, particularmente en el caso en el que el cordón de fibra de la invención se use para reforzar un producto de caucho como una correa, es preferible usar un adhesivo a base de resorcina-formalina-látex (RFL) como agente de tratamiento adhesivo.

55

Aquí, se describirán los adhesivos basados en RFL preferibles para su uso. Es preferible que la relación molar entre resorcina y formaldehído en el látex de resorcina-formalina-caucho (RFL) esté dentro de un intervalo de 1/0,6 a 1/8, más preferentemente dentro de un intervalo de 1/0,8 a 1/6. Cuando la cantidad de formaldehído añadido es demasiado pequeña, la densidad de reticulación del condensado de resorcina-formalina disminuye y el peso molecular también disminuye. Por consiguiente, la fuerza cohesiva de la capa adhesiva puede disminuir, dando como resultado una disminución de la adherencia y también una disminución de la resistencia a la fatiga por flexión. Además, por otro lado, cuando la cantidad de formaldehído añadido es demasiado grande, el condensado de resorcina-formalina tiende a ser duro debido a un aumento en la densidad de reticulación. Entonces, en el momento de la covulcanización con el caucho adherente, puede inhibirse la compatibilización entre el RFL y el caucho, dando como resultado una disminución en la adherencia del cordón de fibra para refuerzo.

60

65

Además, con respecto a la relación de mezcla entre resorcina-formalina (RF) y látex (L) en este adhesivo, la

relación en peso de sólidos de RF/L es de 1/3 a 1/16, más preferiblemente de 1/4 a 1/10. Cuando la proporción de látex de caucho es demasiado baja, la cantidad de componentes a covulcanizar con un caucho es pequeña y, por tanto, es probable que disminuya la fuerza de adhesión. Por otro lado, cuando la proporción de látex de caucho es demasiado alta, resulta difícil obtener una resistencia suficiente como película adhesiva. Además, la fuerza de adhesión y la durabilidad tienden a disminuir, y también la pegajosidad del cordón de fibra tratado con adhesivo tiende a ser demasiado alta. Por consiguiente, puede producirse engomado, deterioro de la manejabilidad, en el paso de tratamiento con adhesivo o en el paso de conformación, dando como resultado una disminución de las propiedades de paso del proceso.

Además, como látex que forma el adhesivo basado en RFL, pueden usarse varios látex como látex de vinil piridina-estireno-butadieno (VpSBR), látex de polietileno clorosulfonado (CSM) y látex de polibutadieno (PB). Es particularmente preferible que el látex incluya látex VpSBR y/o látex CSM y látex PB. Además, con respecto a su relación en peso de sólidos, definiendo el peso total de "látex VpSBR y/o látex CSM" como L_1 y el peso de "látex PB" como L_2 , es preferible que la relación L_1/L_2 esté dentro de un intervalo de 25/75 a 75/25.

Es óptimo usar los látex anteriores particularmente en el caso en el que se use el cordón de fibra para refuerzo de la invención, entre las aplicaciones de refuerzo de caucho, particularmente para una correa de transmisión. Habitualmente, en una capa de caucho comprimido de una correa de transmisión, se usa un caucho sintético de alto rendimiento de baja adherencia, como caucho de etileno- α -olefina-dieno, caucho de cloropreno, caucho de nitrilo hidrogenado, caucho de polietileno clorosulfonado o caucho de estireno-butadieno. Por el contrario, el cordón de fibra para refuerzo de la invención emplea la composición y las proporciones de composición anteriores y, por tanto, tiene alta afinidad y capacidad de covulcanización. En la invención, es importante tener altas afinidades tanto por el polímero que forma el cordón de fibra como por otros agentes, y se ha hecho posible mejorar la resistencia al deshilachado, la resistencia a la fatiga por flexión, y la adherencia a niveles más altos.

Es preferible que la relación en peso de sólidos de L_1/L_2 en el cordón de fibra de la invención esté dentro de un intervalo de 25/75 a 75/25 como se ha descrito anteriormente. Además, es más preferible que la relación en peso de sólidos de L_1/L_2 sea de 30/70 a 70/30. En el caso de que L_1 sea demasiado bajo, las afinidades para el polímero que forma el cordón de fibra y para el caucho que forma la correa de transmisión disminuyen. Por consiguiente, la fuerza de adherencia tiende a disminuir y la resistencia a la fatiga por flexión y la adherencia del producto final también tienden a disminuir. Por otra parte, en el caso de que L_1 sea demasiado grande, se reduce la unión insaturada del látex en el agente de tratamiento adhesivo. Por consiguiente, hay una tendencia a que disminuya la capacidad de covulcanización con el caucho que forma la correa de transmisión, dando como resultado disminuciones en la resistencia a la fatiga por flexión y la adherencia.

Ejemplos de compuestos de resorcina usados para el agente de tratamiento adhesivo incluyen condensados iniciales de resorcina-formalina preoligomerizados y condensados iniciales de resorcina-formalina a base de clorofenol polinucleares preparados oligomerizando clorofenol, resorcina y formalina. Pueden usarse solos o en combinación según sea necesario.

Además, también es preferible que se use un agente de reticulación junto con este agente de tratamiento adhesivo. Los ejemplos de agentes de reticulación preferidos a añadir incluyen aminas, etilénica y compuestos de poliisocianato bloqueados. Considerando la estabilidad temporal del agente de tratamiento, la interacción con el agente de pretratamiento, es preferible usar un compuesto de poliisocianato bloqueado.

Es preferible que la proporción de un agente de reticulación, como un poliisocianato bloqueado, añadido a este agente de tratamiento adhesivo esté dentro de un intervalo del 0,5 al 40% en peso, preferiblemente del 10 al 30% en peso, con respecto al resorcina-formalina-látex de caucho (RFL). Un aumento en la cantidad añadida habitualmente mejora la fuerza de adhesión. Por otra parte, cuando la cantidad añadida es demasiado grande, a la inversa, hay una tendencia a que la compatibilidad del adhesivo con los cauchos disminuya, dando como resultado una disminución de la fuerza de adhesión a los cauchos.

Además, es preferible que el cordón de fibra para refuerzo de la invención no contenga un solvente orgánico. Cuando no se contiene un solvente orgánico, el medio ambiente no se ve afectado negativamente y también se ha hecho posible evitar la degradación del rendimiento con el tiempo. Tal cordón de fibra para refuerzo puede obtenerse usando, por ejemplo, no un líquido de tratamiento a base de solventes orgánicos sino un líquido de tratamiento a base de agua.

Así, en el cordón de fibra para refuerzo de la invención, el agente de tratamiento adhesivo se une a la superficie del cordón de fibra, y el compuesto A_1 y el compuesto B_1 están contenidos en la parte de la capa interna del cordón de fibra. Entonces, en el cordón de fibra para refuerzo de la invención, el compuesto A_1 no está presente en la superficie del cordón de fibra, sino que está localizado solo en la parte de la capa interna del cordón de fibra. Cuando el compuesto A_1 está localizado sólo en la parte de la capa interna del cordón de fibra, hay una tendencia a que se mejore la adherencia dentro del cordón de fibra, por lo que es probable que se mejoren aún más las propiedades de formación de haces. Este efecto es particularmente prominente en el caso en el que un compuesto

epoxi está presente en el interior del haz de fibras, que se considera que es atribuible a la afinidad entre el compuesto epoxi y el compuesto A₁. Además, es preferible que un compuesto que tenga una estructura trímica de diisocianato de hexametileno (HDI) esté presente en la parte de la capa interna del cordón de fibra, y no haya látex en la parte de la capa interna del cordón de fibra. La presencia de un látex en la parte de la capa interna del cordón de fibra inhibe la afinidad entre el compuesto A₁ y el epoxi y, por tanto, no es deseable. Además, es preferible que el compuesto B₁ esté localizado desigualmente en la parte de la capa interna del cordón de fibra. Esto se debe a que la presencia del compuesto B₁ debilita la interacción entre el látex y el compuesto A₁. En la invención, debido a tal configuración de la parte de la capa interna, puede mantenerse una unión moderada entre los filamentos de fibra en la capa interna del cordón de fibra, y además puede mejorarse la resistencia al deshilachado.

Además, tal cordón de fibra para refuerzo de la invención puede obtenerse mediante un método para producir un cordón de fibra para refuerzo, que es otra realización de la invención. Es decir, el cordón de fibra para refuerzo de la invención puede obtenerse mediante un método para producir un cordón de fibra para refuerzo, que incluye tratar un cordón de fibra en dos etapas con un líquido de pretratamiento y un líquido de tratamiento adhesivo. El líquido de pretratamiento contiene dos tipos de compuestos de isocianato bloqueados, es decir, un compuesto A₂ y una cantidad más pequeña de un compuesto de isocianato bloqueado B₂. El compuesto A₂ tiene un grupo isocianato bloqueado con un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α -dicarboxílico, y el compuesto B₂ tiene un grupo isocianato bloqueado con un compuesto alifático o un compuesto alicíclico. Un cordón de fibra que tiene el líquido de pretratamiento unido al mismo se somete una vez a un tratamiento térmico, y luego el líquido de tratamiento adhesivo se une al mismo, seguido de un tratamiento de secado.

La fibra que forma el cordón de fibra usado para el método de la invención debería ser, como se ha descrito anteriormente, un material fibroso para reforzar la matriz de una estructura. Son particularmente preferibles las fibras sintéticas.

Además, con respecto a la configuración del cordón de fibra para refuerzo de la invención, como se ha descrito anteriormente, es preferible que el cordón de fibra sea un hilo individual o un conjunto de varios hilos. También es preferible que la fibra haya sido previamente tratada con una resina epoxi, una resina de uretano, en la etapa de elaboración del hilo o después de la fabricación del hilo. Además, es preferible que el cordón de fibra sea un cordón retorcido. Como se ha descrito anteriormente, es preferible que el cordón de fibra se obtenga alineando y retorciendo uno o más hilos de fibra (primera torsión) y luego alineando y retorciendo dos o más de tales hilos retorcidos (segunda torsión).

El método para producir un cordón de fibra para refuerzo de la invención es un método en el que, en primer lugar, dicho cordón de fibra se trata con un líquido de pretratamiento. Aquí, el líquido de pretratamiento contiene un compuesto de isocianato bloqueado A₂ (en lo sucesivo, a veces referido como compuesto A₂) y un compuesto de isocianato bloqueado B₂ (en lo sucesivo, a veces referido como compuesto B₂), y el contenido del compuesto A₂ es menor que el contenido del compuesto B₂. Además, aquí, es preferible que la temperatura de desbloqueo del grupo de isocianato de un compuesto A₂ sea inferior a la temperatura de desbloqueo del grupo isocianato del compuesto B₂.

Aquí, un compuesto de poliisocianato bloqueado usado en el método de la invención es un producto de reacción de adición entre un compuesto de poliisocianato y un agente de bloqueo, que es el grupo protector de isocianato. Cuando se calienta, el compuesto de poliisocianato bloqueado libera el componente de bloque para producir un compuesto de poliisocianato activo. En particular, un poliisocianato que contiene grupos isocianato terminales obtenido por reacción entre grupos isocianato (-NCO) y grupos hidroxilo (-OH) en una relación molar de más de 1 ejerce un rendimiento excelente y, por tanto, es preferible. Ejemplos de agentes bloqueantes incluyen fenoles como fenol, tiofenol, cresol y resorcinol, aminas secundarias aromáticas como difenilamina y xilidina, compuestos heterocíclicos como dimetilpirazol, ácidos α -dicarboxílicos como ácido dietilmalónico, imidas ftálicas, lactamas como caprolactama y valerolactama, compuestos alifáticos como sulfito de sodio ácido, fenoles como fenol, tiofenol, cresol y resorcinol, aminas secundarias aromáticas como difenilamina y xilidina, imidas ftálicas, lactamas como caprolactama y valerolactama, oximas como acetoxima, metiletilcetoxima y ciclohexanona oxima, y sulfito de sodio ácido.

Entonces, los compuestos de poliisocianato bloqueados usados en el método para producir un cordón de fibra para refuerzo de la invención incluyen tanto el compuesto de poliisocianato bloqueado A₂ bloqueado con un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α -dicarboxílico y el compuesto de poliisocianato bloqueado B₂ bloqueado con un compuesto alifático o un compuesto alicíclico. Es aún más preferible que la temperatura de desbloqueo grupo isocianato del compuesto A₂ sea inferior a la temperatura de desbloqueo del grupo isocianato del compuesto B₂. Además, es preferible que la temperatura de desbloqueo del compuesto A₂ sea menor de 160° C, particularmente dentro de un intervalo de 100 a 150° C. Por otra parte, es preferible que la temperatura de desbloqueo del compuesto B₂ sea de 160° C o más, particularmente dentro de un intervalo de 160 a 200° C. Además, es preferible que la abundancia del compuesto A₂ sea más alta que la abundancia del compuesto B₂, y además es preferible que la relación en peso de sólidos del compuesto A₂/compuesto B₂ sea de 99/1 a 60/40.

Aquí, una temperatura de desbloqueo se refiere a una temperatura a la que el grupo de bloqueo se libera de un isocianato bloqueado mediante calor, por lo que se desarrolla la actividad del isocianato. Como condiciones preferidas para el método de la invención, en primer lugar, a través del tratamiento térmico de la primera etapa, el compuesto de poliisocianato bloqueado A_2 bloqueado con un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α -dicarboxílico se desbloquea y reticula. Luego, a través del tratamiento térmico de segunda etapa posterior, se desbloquea el compuesto de poliisocianato bloqueado B_2 y el compuesto derivado del compuesto B_2 se reticula con el isocianato reticulado derivado del compuesto A_2 . Además, es preferible que el tratamiento térmico de la primera etapa sea un tratamiento térmico a baja temperatura, y el tratamiento térmico de la segunda etapa sea un tratamiento térmico a alta temperatura. En el método de la invención, la reticulación se realiza en dos etapas como ésta, mediante la cual puede formarse una película densa y resistente del líquido de pretratamiento (primer adhesivo de baño) dentro y sobre la superficie del cordón de fibra. Por consiguiente, el cordón de fibra puede proporcionarse con una mayor resistencia al deshilachado, resistencia a la fatiga por flexión y adherencia. En particular, el cordón de fibra obtenido es óptimo para aplicaciones de refuerzo de caucho, particularmente para su uso como cordón para una correa de transmisión.

Aquí, con respecto a la diferencia en la temperatura de desbloqueo entre el compuesto A_2 y el compuesto B_2 , cuanto más, mejor. Es preferible que la diferencia en la temperatura de desbloqueo entre los compuestos A_2 y B_2 [= (temperatura de desbloqueo del compuesto B_2) - (temperatura de desbloqueo del compuesto A_2)] sea de 30° C o más. Cuando la diferencia de temperatura es suficiente, la reacción de reticulación de isocianato de dos etapas puede tener lugar más fácilmente. Cuando la diferencia de temperatura es demasiado pequeña, esto da como resultado una reacción competitiva, en la que las reacciones de reticulación del compuesto A_2 y el compuesto B_2 tienen lugar al mismo tiempo. Como resultado, tiende a ser difícil controlar la estructura reticulada. Además, es probable que esto exponga la diferencia en la resistencia de la película líquida de pretratamiento entre las capas interior y exterior del cordón de fibra debido a la diferencia en la distribución térmica. En tal caso, la resistencia al deshilachado y la resistencia a la fatiga por flexión tienden a disminuir. Más específicamente, como temperaturas de desbloqueo, es preferible que la temperatura de desbloqueo del compuesto A_2 sea de 110 a 130° C, y la temperatura de desbloqueo del compuesto B_2 sea de 160° C a 180° C.

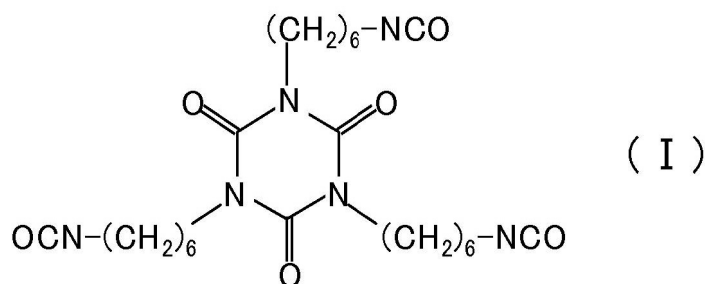
El compuesto A_2 usado en el método de la invención es el compuesto A_2 anterior y tiene un grupo isocianato bloqueado con un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α -dicarboxílico. Además, como compuesto aromático, es preferible un compuesto heterocíclico que tenga una estructura cíclica que contenga átomos de nitrógeno además de átomos de carbono, y es particularmente preferible que el compuesto aromático sea un compuesto aromático heterocíclico como dimetilpirazol (DMP). Como compuesto que contiene un componente de ácido α -dicarboxílico, es preferible un compuesto bloqueado con malonato de dietilo. Tal compuesto A_2 es propenso a tener una estructura de resonancia, lo que permite el desbloqueo a una temperatura inferior.

Además, el compuesto B_2 usado en el método de la invención es el compuesto B_2 anterior y tiene un grupo isocianato bloqueado con un compuesto alifático o un compuesto alicíclico. Más específicamente, se prefieren los bloqueados con una oxima como metiletilcetoxima o una lactama como ϵ -caprolactama.

Además, la temperatura de desbloqueo se ve afectada significativamente por la estructura del compuesto formador de bloques. En el método de la invención, es particularmente preferible que la estructura de bloque del compuesto A_2 sea una estructura de bloque de dimetilpirazol (DMP) y la estructura de bloque del compuesto B_2 sea una estructura de bloque de ϵ -caprolactama.

Además, en la invención, es preferible que el compuesto de poliisocianato bloqueado A_2 esté compuesto por un compuesto que tenga una estructura trímica de diisocianato de hexametileno (HDI) representada por la siguiente fórmula estructural química (I).

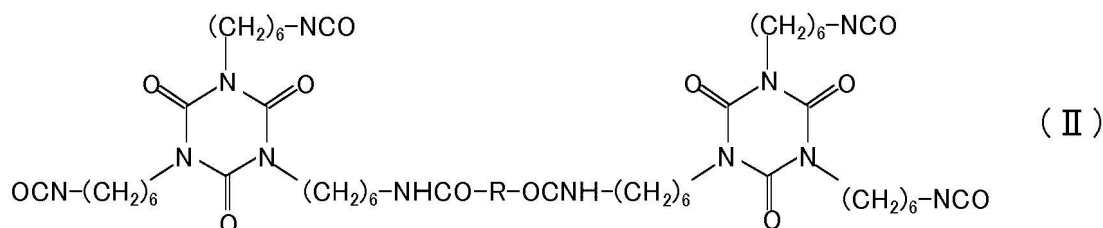
[Fórmula Química 3]



Como se muestra en la fórmula estructural química (I) anterior, este compuesto de poliisocianato bloqueado

es un compuesto que tiene, como su estructura básica, una estructura trímica en la que tres grupos NCO terminales del diisocianato de hexametileno (HDI) forman una estructura cíclica. También es preferible que cada estructura trímica sea, como se muestra en la siguiente fórmula estructural química (II), por ejemplo, un compuesto condensado que tiene una funcionalidad adicionalmente aumentada. Aquí, R de fórmula estructural química (II) puede seleccionarse de poliglicoles, como polietilenglicol, sin afectar a la afinidad para la resistencia al agua y al calor.

[Fórmula Química 4]



Además, en la invención, es preferible que el compuesto de isocianato bloqueado A₂ sea tal que el número de grupos funcionales presentes en la molécula después de desbloqueo sea tres o más. En el caso de que el número de grupos funcionales sea dos o menos, la reactividad de reticulación con el líquido de pretratamiento y la reactividad con el líquido de tratamiento adhesivo tienden a ser insuficientes. En particular, en el caso en el que el cordón de fibra para refuerzo de la invención se use para refuerzo de caucho, como un material de núcleo de correa, habitualmente se usa un adhesivo a base de resorcina-formalina-látex (RFL) como líquido de tratamiento adhesivo; sin embargo, hay una tendencia a que con la pequeña cantidad de grupos hidroxilo derivados de resorcinol contenidos en RFL solo, la reactividad sea probablemente insuficiente.

Por otra parte, como el compuesto de poliisocianato bloqueado B₂, se prefiere particularmente un compuesto de difenilmetano diisocianato bloqueado con ε-caprolactama (MDI). En la invención, un compuesto epoxi y un compuesto de poliisocianato bloqueado flexible A₂ se reticulan mediante el tratamiento térmico de la primera etapa y luego un compuesto de poliisocianato bloqueado B₂ que tiene una estructura rígida de MDI se reticula adicionalmente mediante el tratamiento térmico de la segunda etapa. Como resultado, se forma una película líquida de pretratamiento, que es particularmente firme, densa y también flexible, en el interior y también en la capa superficial del cordón de fibra. Entonces, ha sido posible lograr mejoras significativas en la resistencia al deshilachado, resistencia a la fatiga por flexión y adherencia, que han sido difíciles de lograr mediante el tratamiento adhesivo acuoso convencional.

Además, en el método para producir un cordón de fibra para refuerzo de la invención, es preferible que el líquido de pretratamiento contenga un compuesto epoxi además de los dos tipos anteriores de compuestos de isocianato bloqueados.

Aquí, como compuesto epoxi usado en la invención, es preferible un compuesto que tenga por lo menos dos grupos epoxi en una molécula. En particular, es preferible un compuesto que contenga por lo menos 2 g equivalentes de grupos epoxi por kg de compuesto. Más específicamente, los ejemplos de los mismos incluyen productos de reacción entre un polialcohol como etilenglicol, glicerol, sorbitol, pentaeritritol o polietilenglicol y un epóxido que contiene halógeno tal como epiclorhidrina; productos de reacción entre un polifenol como resorcina, bis(4-hidroxifenil)dimetilmetano, una resina de fenol-formaldehído o una resina de resorcina-formaldehído y un epóxido que contiene halógeno como se ha descrito anteriormente; y compuestos de poliepóxido preparados oxidando un compuesto insaturado con ácido peracético, peróxido de hidrógeno, es decir, 3,4-epoxiciclohexeno epóxido, 3,4-epoxiciclohexilmetil-3,4-epoxiciclohexeno carboxilato, bis(3,4-epoxi-6-metilciclohexilmetil)adipato. Entre ellos, e un producto de reacción entre un polialcohol y epiclorhidrina, es decir, un compuesto de poliglicidiléter de un polialcohol, desarrolla un rendimiento excelente y, por tanto es particularmente preferible.

Además, también es preferible que los látex y componentes similares se usen con el líquido de pretratamiento usado en la invención y estén contenidos en él.

Además, en el método de la invención, es preferible que el cordón de fibra sea un cordón de fibra que incluya una fibra retorcida. Cuando se retuerce el cordón de fibra, el líquido de pretratamiento penetra más eficazmente en el cordón de fibra. Además, es preferible que el líquido de pretratamiento también contenga un compuesto epoxi además de los dos tipos de compuestos de poliisocianato bloqueados. Cuando se usa un compuesto epoxi junto con los dos tipos de compuestos de poliisocianato bloqueados, el efecto de la diferencia de temperatura de desbloqueo entre los dos tipos de compuestos de isocianato bloqueados se ejerce más claramente.

Los compuestos de poliisocianato bloqueados usados en la invención tienen alta afinidad por el polímero formador de fibras y tienen una excelente penetración y fuerza cohesiva. Además, para promover la adhesión a la superficie de la fibra y la reacción de reticulación de poliisocianato y obtener una película adhesiva firme, es preferible usar un compuesto epoxi juntos. Además, en el caso de que se use un compuesto epoxi junto con el líquido de pretratamiento de la invención como este, es preferible que el compuesto epoxi se use de tal manera que la relación en peso de sólidos de compuesto epoxi/compuestos de poliisocianato bloqueados sea de 5/95 a 30/70, más preferiblemente de 10/90 a 25/75, particularmente de 15/85 a 25/75.

En el caso de que se use un compuesto epoxi junto, en la etapa en la que se destila agua de la fibra unida y se realiza un tratamiento térmico, el compuesto epoxi y los compuestos de poliisocianato bloqueados se difunden térmicamente en el cordón de fibra durante un período de tiempo suficiente, y luego se liberan los dos tipos de agentes bloqueantes, provocando una reacción de reticulación. Como resultado, se obtiene una alta capacidad de refuerzo de la interfaz. En el momento de esta difusión térmica, es preferible que el compuesto epoxi y los compuestos de poliisocianato bloqueados sean componentes de bajo peso molecular que tengan una alta actividad de reacción. Por consiguiente, es preferible que el líquido de pretratamiento no contenga un grupo hidroxilo o componente alcalino que reticule el compuesto epoxi o los compuestos de poliisocianato bloqueados o los desactive con agua.

Aquí, con respecto a la relación en peso de sólidos de compuesto epoxi/compuestos de poliisocianato bloqueados, en el caso de que la proporción de composición de epoxi sea demasiado baja, la velocidad de reacción de curado de los compuestos de isocianato tiende a disminuir. Por tanto, es menos probable que se obtenga una película reticulada firme, y es menos probable que se mejore la resistencia al deshilachado. Por otra parte, en el caso de que la proporción de composición del compuesto epoxi sea excesiva, la película reticulada tiende a ser dura y quebradiza. Por consiguiente, es menos probable que mejoren la resistencia a la fatiga por flexión y la durabilidad.

En la invención, en el caso de que el compuesto epoxi anterior y los compuestos de isocianato bloqueados se usen juntos, es preferible que el líquido de pretratamiento (primer agente de tratamiento adhesivo) sea una dispersión acuosa. Específicamente, es preferible usar una dispersión de agua que los contenga en una concentración de sólidos del 2 al 20% en peso, más preferiblemente del 5 al 15% en peso, en el momento de la aplicación a la fibra.

En el método de la invención, para la aplicación de dicha dispersión acuosa (líquido de pretratamiento) a la fibra, es posible emplear técnicas como contacto con un rodillo, aplicación mediante pulverización desde una boquilla o inmersión en una solución. Además, es preferible que la cantidad de sólidos del líquido de pretratamiento unido a la fibra esté dentro de un intervalo del 0,5 al 5,0% en peso. Cuando la cantidad unida es demasiado pequeña, los filamentos que forman el cordón de fibra no pueden formarse en haces lo suficiente, lo que da como resultado una disminución de la resistencia al deshilachado. En particular, en el caso de que el cordón de fibra para refuerzo de la invención se use como material de núcleo de la correa, tiende a ser difícil obtener una película líquida de pretratamiento suficiente y uniforme para proteger la interfaz de la fibra de la vulcanización del caucho en el momento de conformar una correa o aminólisis en el momento de usar la correa. Por otra parte, en el caso de que la cantidad unida sea demasiado grande, hay una tendencia a que se produzca un engomado en el paso de tratamiento adhesivo o paso de conformación posteriores, lo que da como resultado una disminución en las propiedades de paso del proceso. Por lo tanto, es preferible que la cantidad de sólidos del líquido de pretratamiento unidos a la fibra sea del 0,5 al 5,0% en peso, aún más preferiblemente del 1,0 al 3,0% en peso. La cantidad de sólidos unidos puede controlarse mediante técnicas como apretar con un rodillo de soldadura a presión, raspar con un raspador, soplar con aire soplado, succión, o un batidor. Para aumentar la cantidad unida, la unión puede realizarse varias veces.

En el método de la invención, el líquido de pretratamiento se aplica al cordón de fibra, seguido de un tratamiento térmico. Aquí, como condiciones de tratamiento térmico preferidas, es preferible el calentamiento en dos etapas. Específicamente, por ejemplo, es preferible que el secado se realice a una temperatura de 80 a 150° C durante de 60 a 120 segundos, y luego se realice un tratamiento térmico a una temperatura de 180 a 240° C durante de 60 a 180 segundos.

Es decir, primero, a través del tratamiento térmico de la primera etapa, la humedad en la superficie del cordón y dentro del cordón se elimina por destilación, y el líquido de pretratamiento que contiene compuestos de poliisocianato bloqueados se difunde térmicamente en el cordón de fibra al mismo tiempo. En el caso de que las condiciones de tratamiento sean tales que la temperatura sea baja o el tiempo sea corto, la humedad tiende a permanecer sin destilar. Por consiguiente, hay una tendencia a que los compuestos de isocianato se desactiven en el tratamiento térmico posterior a alta temperatura, haciendo imposible obtener una película reticulada firme. Por otra parte, en el caso de que el tratamiento térmico de la primera etapa sea un tratamiento a alta temperatura, la reacción de reticulación de los compuestos de isocianato tiene lugar como una reacción competitiva con la hidrólisis y, por tanto, la película tiende a ser frágil. Más lejos, hay una tendencia a que la humedad restante en el cordón de fibra experimente golpes, por lo que se inhibe la penetración del líquido de pretratamiento (primer agente de tratamiento adhesivo) en el cordón de fibra. Además, en el caso de que el tiempo de tratamiento térmico sea largo, hay una

tendencia a que los compuestos de isocianato se oxiden al aire y disminuya el rendimiento de la película. Como condiciones para el tratamiento térmico de la primera etapa, es más preferible que el tratamiento se realice a una temperatura de 90 a 120° C durante de 60 a 120 segundos.

5 Es preferible que después de este tratamiento térmico de primera etapa (tratamiento térmico de secado), se realice un tratamiento térmico de segunda etapa a una temperatura de 180 a 240° C durante de 60 a 180 segundos. Como resultado, la reacción de reticulación tiene lugar en el estado en el que la humedad se ha destilado
10 suficientemente del cordón de fibra y los compuestos de poliisocianato bloqueados han penetrado uniformemente en el cordón de fibra. En el caso de un tratamiento a baja temperatura o un tratamiento de corta duración, hay una
15 tendencia a que la reacción de reticulación no progrese lo suficiente y es probable que la película sea quebradiza. Por otro lado, en el caso de un tratamiento a alta temperatura o un tratamiento de larga duración, hay una tendencia a que los compuestos de isocianato se pirolícen o se oxiden al aire, dificultando el desempeño del rendimiento. Respecto a las condiciones para el tratamiento térmico de segunda etapa, es más preferible que el tratamiento se realice a una temperatura de 200 a 235° C durante de 60 a 120 segundos.

20 En el método para producir un cordón de fibra para refuerzo de la invención, como se ha descrito con anterioridad, se une al cordón de fibra un líquido de pretratamiento (primer agente de tratamiento adhesivo), luego el cordón de fibra que tiene unido al mismo el líquido de pretratamiento se trata térmicamente una vez, y posteriormente se le une un líquido de tratamiento adhesivo, seguido de un tratamiento de secado.

25 En este caso, el líquido de tratamiento adhesivo debe cambiarse adecuadamente de acuerdo con la matriz para la que se usa el cordón de fibra para refuerzo de la invención. Por ejemplo, en el caso de que el cordón de fibra se use para una estructura de caucho como una correa, es preferible usar un adhesivo a base de resorcina-formalina-látex (RFL) como líquido de tratamiento adhesivo (segundo agente de tratamiento adhesivo).

Este adhesivo a base de RFL tiene la composición anterior. Se usan preferiblemente aquellos que tienen una relación molar resorcina/formaldehído dentro de un intervalo de 1/0,6 a 1/8, y pueden usarse varios látex.

30 Además, también es preferible que se use un agente de reticulación junto con este agente de tratamiento adhesivo a base de resorcina-formalina-látex (RFL) para que sirva como agente de tratamiento, y ejemplos del mismo incluyen aminas, etilenurea y compuestos de poliisocianato bloqueados. Entre ellos, considerando la estabilidad temporal del agente de tratamiento, la interacción con el agente de pretratamiento, es preferible usar un compuesto de poliisocianato bloqueado. Es preferible que la proporción de agente de reticulación añadido esté dentro de un intervalo del 0,5 al 40% en peso con respecto al componente de RFL. Esto se debe a que aunque un
35 aumento en la cantidad añadida habitualmente mejora la fuerza de adhesión, cuando la cantidad añadida es demasiado grande, a la inversa, hay una tendencia a que la compatibilidad del adhesivo con las gomas disminuya, dando como resultado una disminución en la fuerza de adhesión a los cauchos.

40 En la invención, es preferible que se use un líquido adhesivo (segundo agente de tratamiento adhesivo) como líquido de tratamiento compuesto por una dispersión de agua, y que la concentración de sólidos total de la dispersión de agua esté dentro de un intervalo del 5 al 30% en peso. En el caso de que la concentración de sólidos total del líquido de tratamiento sea menor que el intervalo anterior, la tensión superficial del adhesivo aumenta y la adhesión a la superficie de la fibra se vuelve menos uniforme. Al mismo tiempo, con una disminución en la cantidad de sólidos unidos, la adherencia tiende a disminuir. Por otro lado, en el caso de que la concentración de sólidos total sea mayor que el intervalo anterior, aumenta la viscosidad del agente de tratamiento. Por lo tanto, hay una tendencia a que la cantidad de sólidos unidos sea demasiado grande, lo que da como resultado una disminución en las propiedades de paso del proceso, como engomado en el paso de tratamiento adhesivo o paso de conformado.

45 Para unir el líquido de tratamiento adhesivo (segundo agente de tratamiento adhesivo) a la fibra de esta manera, es posible emplear técnicas como contacto con un rodillo, aplicación mediante pulverización desde una boquilla o inmersión en una solución. Además, es preferible que la cantidad de sólidos unidos al cordón de fibra esté dentro de un intervalo del 1,0 al 10,0% en peso, aún más preferiblemente dentro de un intervalo del 1,5 al 8,0% en peso. La cantidad de sólidos unidos al cordón de fibra puede controlarse, de manera similar a lo anterior, mediante técnicas como apretar con un rodillo de soldadura a presión, raspar con un raspador, soplar con aire soplado,
50 succión o una batidora. Para aumentar la cantidad unida, la unión puede realizarse varias veces.

55 En el método de la invención, el líquido de tratamiento adhesivo se une al cordón de fibra y se seca. Como condiciones de tratamiento térmico para el secado, es preferible que el tratamiento térmico de secado se realice en dos o más etapas a una temperatura de 100° C a 250° C durante de 60 a 240 segundos. Es más preferible que el secado se realice en un intervalo de temperatura de 120 a 180° C durante de 60 a 180 segundos, y luego se realice un tratamiento térmico a una temperatura de 200 a 245° C durante de 60 a 180 segundos. Cuando estas temperaturas de secado/tratamiento térmico son demasiado bajas, la adherencia a los cauchos tiende a ser insuficiente, mientras que cuando las temperaturas de secado/tratamiento térmico son demasiado altas, hay una
60 tendencia a que se promueva la oxidación por aire de los componentes adhesivos a altas temperaturas, dando como resultado una disminución de la actividad de adhesión.
65

En el método para producir un cordón de fibras para refuerzo de la invención, a diferencia de los tratamientos convencionales con solventes, no se emplea la formulación de tratamiento adhesivo a base de solvente orgánico que usa un compuesto de isocianato que tiene grupos isocianato libres. Por consiguiente, este método de producción es seguro para el entorno de trabajo y tiene un impacto medioambiental reducido. Luego, se aplica un líquido de pretratamiento que penetra fácilmente en el cordón de fibra preferiblemente como un agente de tratamiento adhesivo a base de agua, es decir, una dispersión de agua, y dos tipos de compuestos de poliisocianato bloqueados se desbloquean sucesivamente, provocando de este modo una reacción de curado a la vez que se suprime la desactivación, por lo que se forma una película reticulada firme flexible. La invención mejora la fuerza de adhesión de la interfaz entre la capa superficial de la fibra y la capa interna de la fibra impregnada con el líquido de pretratamiento (primera capa de agente de tratamiento adhesivo), así como entre la capa interna de la fibra (primera capa de agente de tratamiento adhesivo) y la capa adhesiva (segunda capa de agente de tratamiento adhesivo). Como resultado, ha sido posible lograr mejoras tanto en la resistencia al deshilachado como en la resistencia a la fatiga por flexión, al mismo tiempo que se garantiza una alta adhesión.

[Ejemplos]

En lo sucesivo, se describirá la invención con referencia a ejemplos. Sin embargo, estos ejemplos se proporcionan a modo de ilustración y no limitan la invención. Incidentalmente, las evaluaciones en los ejemplos de la invención se realizaron de acuerdo con los siguientes métodos de medición.

(1) Medición de proporciones de compuestos en la parte de la capa interna del cordón de fibra (pirólisis GC-MS)

A partir de una cuerda de fibra obtenida para refuerzo, se despegó la capa adhesiva (parte de la capa más externa) para dar un cordón de fibra que tenía fibras expuestas a la superficie. Además, se cortó el cuarto exterior del cordón de fibra. De la parte de la capa interna cuyo diámetro es el 75% del diámetro del cordón de fibra original, se recogió una muestra de medición que pesaba 5 mg.

Usando esta muestra, se determinaron las proporciones del compuesto (relación en peso) a partir de las áreas de los picos del compuesto A₁ y del compuesto B₁ mediante un método de corte y peso usando un pirolizador (fabricado por Japan Analytical Industry Co., Ltd., Curie Point Pirolizador "CCP JHP-5") y un espectrómetro de masas de cromatógrafo de gases (fabricado por Shimadzu Corporation Co., Ltd., "GC-MS QP2010").

(Condiciones de medición)

CCP (pirolizador)

Temperatura del horno; 250° C, temperatura de la aguja; 250° C, calentamiento de la muestra; 590° C x 15 segundos

GC (cromatógrafo de gases)

Temperatura de la cámara de vaporización; 250° C, columna; DB-5ms, relación de división; 1/100, Programa de columna abierta; 60° C x 2 min, calentado a una tasa de aumento de temperatura de 10° C/min a 180° C o 320° C.

MS (espectrómetro de masas)

Temperatura de la fuente de iones; 200° C, temperatura de interfaz; 250° C, intervalo de masas; de 29 a 600

(2) Temperatura de desbloqueo del poliisocianato bloqueado

Utilizando una termobalanza (TG/DTA, fabricada por Rigaku International Corporation, "TAS-200"), se calentaron 10 mg de un poliisocianato bloqueado, del cual se había destilado agua, en una atmósfera de nitrógeno desde la temperatura ambiente a una tasa de aumento de temperatura de 10° C/min. La temperatura a la que se redujo el peso de la muestra en un 10% en peso se definió como la temperatura de desbloqueo.

(3) Resistencia a la tracción, rotura de alargamiento, alargamiento de carga de 150 N (alargamiento intermedio) y contracción de cordón por calor seco de 150° C

Cada uno se determinó mediante medición de acuerdo con JIS L1017.

(4) Dureza del cordón

La medición se realizó usando un medidor de dureza Gurley (fabricado por Tester Sangyo Co., Ltd.) de acuerdo con JIS L1096-6.20.

5 (5) Resistencia a despegarse del cordón

5 Esto muestra la resistencia a despegarse entre un cordón de fibra tratado con adhesivo y un caucho. Se insertaron siete cordones en la capa superficial de una lámina no vulcanizada de caucho EPDM a base de azufre, seguido de vulcanización a una temperatura de 150°C durante 30 minutos bajo una presión de prensado de 90 kg/cm². A continuación, se retiraron cada uno de los cordones de ambos extremos, cuatro cordones en total, y los tres cordones restantes se despegaron simultáneamente de la lámina de caucho a una velocidad de 200 mm/min. Las fuerzas requeridas para despegar (N/3 cordones) se promediaron para determinar la resistencia a despegarse por cordón (N/cordón).

15 (6) Resistencia a la fatiga por flexión y resistencia al deshilachado del cordón

15 Se insertaron ocho cordones de fibra tratados con adhesivo a intervalos regulares en dos láminas de caucho no vulcanizado de caucho EPDM a base de azufre (50 mm de anchura, 500 mm de longitud y 2 mm de espesor), seguido de vulcanización a una temperatura de 150° C durante 30 minutos bajo una presión de prensado de 50 kg/cm², dando de este modo un artículo con forma de caucho similar a una correa. A continuación, mientras se aplicaba una carga de 30 kg, el artículo con forma de caucho similar a una correa se instaló en un rodillo de 20 mm de diámetro y se sometió a movimientos de ida y vuelta a 100 rpm en una atmósfera a 100° C para una distancia de doblado por rodillos (contacto) de 100 mm. Después de repetir la flexión 10.000 veces, se sacaron los cordones y se midió la resistencia restante para determinar la retención de resistencia después de la fatiga por flexión. Además, después de la fatiga por flexión, el cuerpo con forma de caucho similar a una correa se cortó en la dirección perpendicular a los cordones de fibra insertados, y se observaron visualmente las condiciones de formación de haces de los cordones de fibra expuestos a la sección transversal y también bajo un microscopio óptico para evaluar la resistencia al deshilachado. La resistencia al deshilachado se calificó en los siguientes tres grados.

30 [Resistencia al deshilachado (después de la prueba de fatiga por flexión)]

5: Los filamentos de los cordones de fibra están agrupados en haces y no se observan anomalías en la apariencia; excelente. 3: Algunos filamentos de los cordones de fibra presentan ligeros fallos de agrupación en haces; sin embargo, bueno.

1: Los filamentos de los cables de fibra tienen fallos de agrupación en haces y no están agrupados en haces.

35 [Ejemplo 1]

40 A 22,8 g de un compuesto poliepóxido que tiene una estructura de sorbitol poliglicidil éter ("Denacol EX-614B" fabricado por Nagase ChemteX Corporation; concentración: 100%) se le añadieron 8,8 g de una solución acuosa de sal sódica de dialquil sulfosuccinato ("Neocol SW-C" fabricada por DKS Co., Ltd.; concentración: 70%) como surfactante, seguido de agitación, y la mezcla se añadió a 723,7 g de agua con agitación y se disolvió. Luego, se añadieron al mismo 226,5 g de un condensado de trímico de HDI de bloque de dimetilpirazol que tiene tres o más grupos funcionales ("Trixene 327" fabricado por Baxenden (Reino Unido); temperatura de desbloqueo: 115° C, concentración: 38%) como un compuesto de poliisocianato bloqueado A₂ (se muestra como "a" en la Tabla 1) y 18,2 g de un diisocianato de difenilmetano bloqueado con ε-caprolactama bifuncional ("GRILBOND IL-6" fabricado por EMS; temperatura de desbloqueo: 170° C, concentración: 50%) como un compuesto de poliisocianato bloqueado B₂ (mostrado como "b" en la Tabla 1) con agitación, preparando de este modo un líquido de pretratamiento (dispersión en agua de un primer agente de tratamiento adhesivo, concentración de sólidos: 12%), en donde la relación en peso de sólidos de compuesto epoxi/compuestos de poliisocianato bloqueados (el total del compuesto de poliisocianato bloqueado A₂ y el compuesto de poliisocianato bloqueado B₂) fue de 20/80, y la relación en peso de sólidos del compuesto de poliisocianato bloqueado A₂ /compuesto de poliisocianato bloqueado B₂ fue de 90/10.

55 Se disolvieron 19,8 g de un condensado inicial de resorcina-formalina que tenía una relación molar de resorcina/formalina (R/F) de 1/0,6 ("Sumikanol 700S" fabricado por Sumitomo Chemical Co., Ltd.; concentración: 65%) en una solución acuosa alcalina preparada añadiendo 5,0 g de sosa cáustica al 10% y 19,9 g de agua amoniacal al 20% a 154,5 g de agua, y luego se le añadieron 138,3 g de un látex de vinilpiridina-estireno-butadieno ("Pyratex" fabricado por Nippon A&L Inc.; concentración: 41%), 206,2 g de un látex de polibutadieno ("Nippol LX111NF" fabricado por Zeon Corporation; concentración: 55%) y 363,6 g de agua. Se añadieron a esta mezcla 16,8 g de agua con formalina al 37% y 75,9 g de un diisocianato de difenilmetano bloqueado con metiletilcetoxima ("DM6400" fabricado por Meisei Chemical Works, Ltd.; concentración: 40%), seguido por envejecimiento a 20° C durante 48 horas, preparando de este modo un líquido de tratamiento adhesivo que tiene una concentración de sólidos del 22% (segundo agente de tratamiento adhesivo a base de RFL para el segundo baño de tratamiento).

65 Dos fibras sin tratar de tereftalato de polietileno de 1.100 dtex/192 fil ("P904B" fabricado por Teijin Fibers) se retorcieron primero en la dirección S (número de torsiones: 220/m), y luego tres de los primeros cordones

retorcidos fueron los segundos retorcidos en la dirección Z (número de torsiones: 120/m), dando de este modo un cordón de fibra de poliéster. Usando Computreater (tratador de cordón de inmersión fabricado por CA Litzler), este cordón de fibra se alimentó a una velocidad de 22 m/min y se sumergió en el líquido de pretratamiento (primer agente de tratamiento adhesivo), luego se secó a una longitud fija a 120° C durante 60 segundos, y se trató térmicamente a una longitud fija a 235° C durante 60 segundos. Posteriormente, el cordón se sumergió en el líquido de tratamiento adhesivo (segundo baño de tratamiento), luego se secó a una longitud fija a 160° C durante 120 segundos y se trató térmicamente en condiciones de estiramiento del 3,5% a 230° C durante 150 segundos, dando de este modo un cordón de fibra tratado con adhesivo de poliéster (tereftalato de polietileno). Este cordón de fibra tratado con adhesivo se había unido al líquido de pretratamiento (agente de tratamiento adhesivo del primer baño) y líquido de tratamiento del adhesivo (agente de tratamiento adhesivo del segundo baño) en cantidades del 2,6% en peso y del 4,8% en peso, respectivamente, con respecto al peso del cordón de fibra de poliéster en base a sólidos.

Se midieron las proporciones de compuesto en la parte de la capa interna del cordón de fibra obtenido (pirólisis GC-MS). Como resultado, la relación del compuesto A₁ derivado de dimetilpirazol (DMP) y el compuesto B₁ derivado de ε-caprolactama fue como sigue: A₁/B₁ = 80/20. Los resultados de la evaluación de rendimiento del cordón de fibra obtenido se muestran colectivamente en la Tabla 1.

[Ejemplos 2, 3 y 4, Ejemplo comparativo 1]

Los cordones de fibra de poliéster se sometieron a un tratamiento adhesivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la relación en peso de sólidos de compuesto de poliisocianato bloqueado A₂/compuesto de poliisocianato bloqueado B₂ en el líquido de pretratamiento (primer agente de tratamiento adhesivo) de 90/10 en el Ejemplo 1 se cambió como se muestra en la Tabla 1 en preparación. Los resultados de la evaluación del rendimiento de los cordones de fibra tratados con adhesivo de poliéster obtenidos se muestran colectivamente en la Tabla 1.

[Ejemplo comparativo 2]

Un cordón de fibra de poliéster fue sometido a un tratamiento adhesivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el líquido de pretratamiento (primer agente de tratamiento adhesivo), sólo se usó el compuesto de poliisocianato bloqueado A₂, y no se usó el compuesto de poliisocianato bloqueado B₂. Los resultados de la evaluación del rendimiento del cordón de fibra tratado con adhesivo de poliéster obtenido se muestran colectivamente en la Tabla 1.

[Tabla 1]

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo2
Líquido pretratamiento	Compuesto A ₂	a	a	a	a	-	a
	Compuesto B ₂	b	b	b	b	b	-
	Relación A ₂ /B ₂	90/10	99/1	70/30	50/50	0/100	100/0

(continuación)

		Ejemplo 1	Ejemplo 2	Ejemplo 3	Ejemplo 4	Ejemplo comparativo 1	Ejemplo comparativo 2	
5	Propiedades físicas del cordón de fibra para refuerzo	Relación Compuesto A ₁ / Compuesto B ₁	80/20	94/6	65/35	55/45	0/100	100/0
10		Resistencia (N)	380	382	389	381	392	386
15		Alargamiento de rotura (%)	19.2	19.1	20.0	20.8	22.6	23.1
20		Alargamiento de carga a 150-N (%)	8.5	8.5	8.6	8.7	9.5	8.6
25		Contracción Térmica Seca a 150°C (%)	2.1	2.1	2.1	2.1	1.9	1.9
30		Dureza de cordón (mg)	44,800	28,100	36,200	28,500	21,600	30,600
35		Resistencia a despegarse (N/cordón)	29.4	26.9	27.8	23.5	22.7	24.2
40		Retención de resistencia después de fatiga de flexión (%)	94	96	92	84	79	71
45		Resistencia a deshilachado	5	5	5	3	1	1
	a; Condensado de trímero de HDI-bloque de dimetilpirazolo							
	b; Diisocianato de difenilmetano bloqueado con ε-caprolactama							

[Ejemplos 5, 6 y 7]

Los cordones de fibra de poliéster se sometieron a un tratamiento adhesivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que la relación en peso de sólidos de compuesto epoxi/compuestos de poliisocianato bloqueados (cantidad total) en el líquido de pretratamiento (primer agente de tratamiento adhesivo) de 20/80 en el Ejemplo 1 se cambió como se muestra en la Tabla 2 en preparación. Los resultados de la evaluación del rendimiento de los cordones de fibra tratados con adhesivo de poliéster obtenidos se muestran colectivamente en la Tabla 2.

[Ejemplo 8]

Un cordón de fibra de poliéster fue sometido a un tratamiento adhesivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el líquido de pretratamiento (primer agente de tratamiento de adhesivo), el compuesto de poliisocianato bloqueado A₂ se cambió del condensado de trímero de HDI-bloque de dimetilpirazolo usado en el Ejemplo 1 a un condensado de trímero de HDI-malonato de dietilo que tiene tres o más grupos funcionales (temperatura de desbloqueo: 120° C, concentración: 25%) (mostrado como "a" en la Tabla 2). Los resultados de la evaluación del rendimiento del cordón de fibra tratado con adhesivo de poliéster obtenido se muestran colectivamente en la Tabla 2.

[Ejemplo 9]

Se sometió un cordón de fibra de poliéster a un tratamiento adhesivo de la misma manera que en el Ejemplo 1, excepto que en el líquido de tratamiento adhesivo (segundo agente de tratamiento adhesivo basado en RFL para el segundo baño de tratamiento), se reemplazaron 138,3 g de VpSBR (concentración: 41%) en el látex de vinilpiridina-estireno-butadieno (VpSBR) y látex de polibutadieno (PB) en el Ejemplo 1 con 127,5 g de un látex de polietileno clorosulfonado (CSM) (Sepolex CSM, fabricado por Sumitomo Seika Chemicals Co., Ltd.; concentración: 40%) (L1). Los resultados de la evaluación del rendimiento del cordón de fibra tratado con adhesivo de poliéster obtenido se muestran colectivamente en la Tabla 2.

[Tabla 2]

		Ejemplo 1	Ejemplo 5	Ejemplo 6	Ejemplo 7	Ejemplo 8	Ejemplo 9
Líquido pretratamiento	Compuesto A ₂	a	a	a	a	a'	a
	Compuesto B ₂	b	b	b	b	b	b
	Relación A ₂ /B ₂	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10	90/10
	Relación Epoxi/(A ₂ +B ₂)	20/80	10/90	5/95	30/70	20/80	20/80
Líquido de tratamiento adhesivo	Componente de Látex	Vp/BP	Vp/BP	Vp/BP	Vp/BP	Vp/BP	CSM/BP
Propiedades físicas del cordón de fibra para refuerzo	Relación Compuesto A ₁ /Compuesto B ₁	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20	80/20
	Resistencia (N)	380	386	375	381	381	382
	Alargamiento de Rotura (%)	19.2	19.7	18.7	19.0	18.4	19.1
	Alargamiento de carga 150-N (%)	8.5	8.5	8.4	8.3	8.2	8.5
	Contracción Térmica Seca a 150°C (%)	2.1	2.1	2.1	2.2	2.2	2.0
	Dureza del cordón (mg)	44,800	41,500	38,100	40,800	40,800	44,100
	Resistencia a despegarse (N/cordón)	29.4	28.3	26.0	26.4	27.9	29.2
	Retención de resistencia después de fatiga de flexión (%)	94	93	96	80	92	95
Resistencia a deshilachado	5	5	5	5	5	5	
a; Condensado de trímero de HDI-bloque de Dimetilpirazolo a'; Condensado de trímero de dietil malonato-HDI b; Diisocianato de difenilmetano bloqueado con ε-Caprolactama Vp; látex VpSBR CSM; látex CSM BP; látex BP							

En los ejemplos 1 a 9 de la invención, en comparación con los ejemplos comparativos, los cordones tenían

5 alta dureza y excelente resistencia a la fatiga por flexión, y la resistencia al deshilachado después de la fatiga por flexión también fue excelente. Además, en los ejemplos, la resistencia del cordón y el alargamiento a la rotura tienden a ser menores en comparación con los ejemplos comparativos que tienen malas propiedades de formación de haces; se considera que esto es la influencia de un aumento en las propiedades de formación de haces provocado por la formación de una película firme debido a la penetración del líquido de pretratamiento (primer agente de tratamiento adhesivo) en el cordón de fibra. Sin embargo, la retención de resistencia después de la fatiga por flexión de cada cordón de fibra es alta, y también el módulo (alargamiento intermedio) y la contracción por calor seco, que son importantes como cordón de correa, se mantienen en valores que indican un rendimiento suficiente.

10 Sin embargo, en el caso en el que la proporción de, entre los compuestos de isocianato bloqueados en el líquido de pretratamiento, el compuesto B₂ de isocianato bloqueado por disociación a alta temperatura rígido sea alta como en el Ejemplo 4, o en el caso en el que la proporción del compuesto epoxi en el líquido de pretratamiento sea alta como en el Ejemplo 7, hay una tendencia a que la película de adhesión sea ligeramente débil, dando como resultado ligeras disminuciones en la dureza del cordón, la resistencia al deshilachado y la adhesión.

15 Además, en el Ejemplo Comparativo 1, sólo se usó un compuesto de diisocianato B₂ de disociación a alta temperatura bifuncional como compuesto de isocianato bloqueado. Como resultado, la dureza del cordón, la resistencia al deshilachado, la adhesión y la resistencia a la fatiga por flexión fueron todas menores en comparación con los ejemplos.

20 Aplicabilidad industrial

25 De acuerdo con la invención, se obtiene un cordón de fibra para refuerzo que tiene una resistencia al deshilachado significativamente mejorada y que presenta una excelente adherencia a los cauchos, resistencia a la fatiga por flexión y durabilidad. En particular, el cordón de fibra para refuerzo de la invención es adecuado para refuerzo de caucho, particularmente como cordón de correa de transmisión. El cordón de fibra es particularmente óptimo para automóviles, donde se requiere reducción de peso. Además, en el método de la invención, también pueden emplearse tratamientos adhesivos a base de agua. Por tanto, como método respetuoso con el medio ambiente para producir una cuerda de fibra tratada con adhesivo, el método puede ser significativamente eficaz para reducir el impacto y el coste medioambiental.

35

40

45

50

55

60

65

REIVINDICACIONES

- 5 **1.** Un cordón de fibra de refuerzo, que comprende un agente de tratamiento de adhesivo unido a una superficie del mismo, **caracterizado porque** el cordón de fibra incluye, en una parte de la capa interna del mismo, un compuesto A_1 que tiene un peso molecular de menos de 1.000 y una cantidad más pequeña de un compuesto B_1 que el compuesto A_1 , el compuesto A_1 siendo un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α -dicarboxílico, el compuesto B_1 siendo un compuesto alifático o un compuesto alicíclico, en donde el compuesto A_1 está localizado solo en la parte de la capa interna del cordón de fibra.
- 10 **2.** El cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con la reivindicación 1, en donde el agente de tratamiento adhesivo es un adhesivo a base de resorcina-formalina-látex (RFL).
- 15 **3.** El cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con la reivindicación 1 o 2, en donde el cordón de fibra incluye una fibra multifilamento retorcida.
- 20 **4.** El cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en donde el cordón de fibra incluye una fibra sintética.
- 25 **5.** El cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en donde el compuesto aromático es un compuesto heterocíclico.
- 30 **6.** El cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en donde un compuesto que tiene una estructura trímica de diisocianato de hexametileno (HDI) está presente en la parte de la capa interna del cordón de fibra.
- 35 **7.** El cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, en donde no hay látex en la parte de la capa interna del cordón de fibra.
- 40 **8.** Un método para producir un cordón de fibra para refuerzo, que incluye tratar un cordón de fibra en dos etapas con un líquido de pretratamiento y un líquido de tratamiento adhesivo, el método estando **caracterizado porque** el líquido de pretratamiento contiene dos tipos de compuestos de isocianato bloqueados que son un compuesto A_2 y una cantidad más pequeña de un compuesto B_2 , el compuesto A_2 teniendo un grupo isocianato bloqueado con un compuesto aromático o un compuesto que contiene un componente de ácido α -dicarboxílico, el compuesto B_2 teniendo un grupo isocianato bloqueado con un compuesto alifático compuesto o un compuesto alicíclico, y un cordón de fibra que tiene el líquido de pretratamiento unido al mismo se somete una vez a un tratamiento térmico, y luego el líquido de tratamiento adhesivo se une al mismo, seguido de un tratamiento de secado.
- 45 **9.** El método para producir un cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con la reivindicación 8, en el que el compuesto aromático es un compuesto heterocíclico.
- 50 **10.** El método para producir un cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con la reivindicación 8 o 9, en el que la temperatura de desbloqueo del compuesto A_2 es menor que la temperatura de desbloqueo del compuesto B_2 .
- 55 **11.** El método para producir un cordón de fibra para refuerzo de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones 8 a 10, en el que el compuesto A_2 tiene una estructura de trímero de diisocianato de hexametileno (HDI).
- 60
- 65