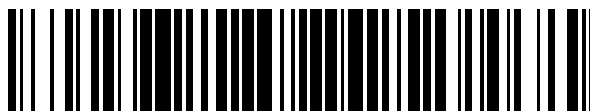


19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 388 534**

51 Int. Cl.:

B60C 1/00 (2006.01)

B60C 9/02 (2006.01)

C08G 18/08 (2006.01)

C08G 18/80 (2006.01)

C09J 175/04 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

96 Número de solicitud europea: **06010474 .2**

96 Fecha de presentación: **28.12.1999**

97 Número de publicación de la solicitud: **1690702**

97 Fecha de publicación de la solicitud: **16.08.2006**

54 Título: **Composición de adhesivo, material de resina , artículo de caucho y cubierta neumática**

30 Prioridad:
28.12.1998 JP 37372498
06.07.1999 JP 19184299
30.09.1999 JP 27807899

45 Fecha de publicación de la mención BOPI:
16.10.2012

45 Fecha de la publicación del folleto de la patente:
16.10.2012

73 Titular/es:
BRIDGESTONE CORPORATION
10-1, KYOBASHI 1-CHOME, CHUO-KU
TOKYO 104-0031, JP

72 Inventor/es:
Nakamura, Masaaki

74 Agente/Representante:
de Elzaburu Márquez, Alberto

ES 2 388 534 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 adhesivo, material de resina, artículo de caucho y cubierta neumática.

Esta invención se refiere a una composición de adhesivo, un material de resina tratado con la misma, un artículo de caucho reforzado por el material de resina, y una cubierta neumática a la que se ha aplicado el artículo de caucho.

5 Puesto que las fibras de poliéster tales como la fibra de tereftalato de polietileno y la fibra de naftalato de polietileno y las fibras de poliamida aromática poseen un elevado módulo inicial y una excelente estabilidad dimensional bajo calor, dichas fibras son muy útiles en forma de filamento, hilo, cable, tela de hilos y lona como refuerzo para artículos de caucho tales como una cubierta, una correa, un amortiguador de aire y una manguera de caucho.

10 Sin embargo, estos refuerzos tienen una estructura molecular compacta y presentan un reducido número de grupos funcionales en su superficie de la resina, por lo que apenas quedan adheridos al caucho con una composición de adhesivo que comprende resorcina, formaldehído y un látex de caucho (llamada de aquí en adelante RFL), que es capaz de adherir bien un refuerzo tal como fibra de nilón y fibra de rayón al caucho.

Con esta finalidad, se han hecho varias propuestas no tan sólo de composiciones de adhesivo, sino también de métodos de adherencia y de fibras tratadas, a fin de adherir bien las fibras sintéticas al caucho.

15 Como método de adherencia, hay un método de adherencia mediante tratamiento con un baño y un método de adherencia mediante tratamiento con dos baños. En calidad del método de adherencia mediante tratamiento con un baño, hay un método en el que se aplica al hilo una composición de adhesivo que es obtenida mezclando la composición de RFL con un compuesto que contiene una estructura en cadena hecha a base de metilendifenilos en su molécula (mejorador de la adherencia) tal como un condensado de fenol-formaldehído obtenido mediante
20 reacción novolac (véase el documento WO 97/13818).

Este método de adherencia mediante tratamiento con un baño usa una menor cantidad de composición de adhesivo y proporciona una reducción del coste de materias primas y del coste de producción porque la composición de adhesivo es aplicada solamente una vez a la superficie del hilo. Asimismo, la composición de adhesivo es flexible, por lo que son pequeñas la concentración de esfuerzos y la generación de calor de las que la misma va
25 acompañada, y es excelente la propiedad de fatiga del hilo. Por consiguiente, este método resulta eficaz en su aplicación a cubiertas para todo uso.

Sin embargo, la composición de adhesivo incluye un látex de caucho, por lo que la misma reacciona con el azufre que migra desde el caucho adherendo, ocasionando reticulación con el azufre, lo cual hace que devenga alto el módulo de la capa de adhesivo, mientras que la misma se encoge y da así lugar a esfuerzo de deformación en la
30 zona interfacial entre la fibra y la capa de adhesivo, lo cual conduce a la obtención de una menor fuerza de adherencia (véase el documento WO 97/13818 anteriormente mencionado).

Al aumentar la temperatura, la reticulación por azufre en el caucho que está en forma de látex cambia pasando de la forma de un enlace de polisulfuro a la forma de un enlace de monosulfuro, con lo que la parte de reticulación se ve acortada y como acompañamiento a ello se ve incrementado el número de uniones intermoleculares, y por
35 consiguiente deviene grande el encogimiento de la capa de adhesivo y la fuerza de adherencia disminuye considerablemente. Así, en las cubiertas que no son para todo uso, en las que la temperatura ambiente de la cubierta en la rodadura a alta temperatura llega a ser de por ejemplo 180°C o más, hay una posibilidad de que llegue a ser insuficiente la fuerza de adherencia en condiciones de rodadura de la cubierta a alta temperatura.

Por otro lado, como método de adherencia mediante tratamiento con dos baños hay un método en el que la superficie de un hilo de fibra es primeramente recubierta con una composición de adhesivo que contiene un compuesto epoxi y un isocianato bloqueado, y es luego recubierta con una composición de adhesivo que contiene la
40 composición de RFL.

El hilo de fibra tratado mediante el método de adherencia mediante tratamiento con dos baños deviene duro, y la manipulación del mismo resulta difícil con vistas a la producción (véase el documento JP-A-06-173172). Un artículo de caucho reforzado con dicho hilo presenta inicialmente una gran fuerza de adherencia incluso a alta temperatura, pero después de haber sido usado a alta temperatura y con alto grado de deformación, son ocasionados un
45 empeoramiento de la adherencia y una fatiga del hilo y se ve considerablemente reducida la vida activa del artículo.

Puesto que se obtiene una gran fuerza de adherencia tan sólo por espacio de un corto periodo de tiempo, sin embargo, si pudieran ser mejorados los susodichos aspectos relativos al empeoramiento de la adherencia y a la fatiga del hilo, un método de este tipo podría ser apto para ser aplicado a las cubiertas que ruedan a alta
50 temperatura.

Recientemente han mejorado las prestaciones de las cubiertas, mientras que deviene más severo el sometimiento a esfuerzos de deformación o a sollicitación térmica del hilo debido a la rotación de la cubierta. Por ejemplo, convencionalmente ha venido siendo suficiente asegurar una prestación de adherencia hasta aproximadamente

190°C durante la rodadura incluso en el caso de una cubierta de carreras automovilísticas (véase "Tire Engineering for Driver", p. 182, línea 3: Grand Prix Press Co. Ltd.; 1989).

- 5 Últimamente han sido desarrolladas cubiertas aptas para seguir rodando tras haber quedado desinfladas, que son capaces de rodar tras haber sufrido un pinchazo. En esta cubierta es grande la generación de calor debida a la rodadura estando la cubierta pinchada, y en particular la temperatura deviene más alta en partes locales, ocasionando una concentración de esfuerzos de deformación, con lo cual la temperatura del hilo de refuerzo de la cubierta que ocasiona fácilmente la concentración de esfuerzos de deformación debido a su estructura puede alcanzar el nivel de una temperatura que deforme térmicamente el hilo de refuerzo de la cubierta que está hecho de poliéster o nilón.
- 10 El estado de termodeformación de un material de resina tal como un poliéster o un nilón depende no tan sólo de la temperatura, sino también del esfuerzo de deformación. Concretamente, al devenir grande el esfuerzo de deformación, puede ser ocasionada deformación progresiva incluso a una temperatura más baja que el punto de fusión del material.
- 15 En tales circunstancias, las características funcionales en materia de resistencia al calor que se requieren en un adhesivo para hilos de cubiertas radican en que el estado de adherencia sea mantenido hasta que se dé un estado en el que el hilo de la cubierta sea deformado térmicamente por el calor y el esfuerzo de deformación. A pesar de que este estado varía en dependencia del material del hilo, es preferible que la capa de adhesivo no se desprenda al menos hasta una temperatura cercana a los 200°C.
- 20 En algunos casos se usa como caucho de refuerzo para una cubierta un caucho endurecido a base de incrementar el contenido de azufre. En las inmediaciones de un caucho de refuerzo de este tipo, se ve incrementada la cantidad de azufre que migra desde el caucho de refuerzo para pasar a la capa de adhesivo, y puede verse incrementado el deterioro que al darse los esfuerzos de deformación es producido por la reticulación por azufre de la capa de adhesivo en condiciones de sometimiento a gran cantidad de calor.
- 25 Desde el punto de vista de la durabilidad de la adherencia y de la propiedad de fatiga del hilo en condiciones de sometimiento a un alto nivel de esfuerzos de deformación en tal estado, la durabilidad de la adherencia es insuficiente en ambas composiciones de adhesivo que son usadas tanto en el caso del método de adherencia mediante tratamiento con un baño como en el caso del método de adherencia mediante tratamiento con dos baños.
- 30 Por consiguiente, en una situación en la que el material de la carcasa de la cubierta en el caso de la cubierta que es apta para seguir rodando tras haber quedado desinflada alcanza una alta temperatura durante la rodadura de la cubierta, no hay ejemplo alguno en el que se use en la práctica como fibra de refuerzo de la cubierta fibra de poliéster, fibra de poliamida aromática o fibra acrílica.
- 35 Además, la vulcanización tiene ser efectuada a alta temperatura, y por ejemplo a una temperatura de más de 190°C, a fin de mejorar las características funcionales de la cubierta y también de acortar el tiempo de elaboración incluso en el paso de vulcanización en la fabricación de artículos de caucho tales como cubiertas, por lo que es necesario desarrollar una composición de adhesivo que sea resistente al deterioro térmico.
- A la luz de lo expuesto anteriormente, hay una fuerte demanda de una composición de adhesivo que tenga una buena durabilidad en condiciones de alta temperatura y alto nivel de esfuerzos de deformación.
- 40 Una composición de adhesivo que satisfaga estas exigencias deberá tener una gran fuerza de adherencia inicial y presentar las tres siguientes características funcionales: (I) Que sea de alto nivel la propiedad de adherencia a alta temperatura; (II) que sea menor el empeoramiento térmico de la fuerza de adherencia a alta temperatura; y (III) que sea buena la resistencia del hilo a la fatiga en condiciones de sometimiento a un alto nivel de esfuerzos de deformación.
- 45 (I) En primer lugar, una composición de adhesivo en la que es de alto nivel la propiedad de adherencia a alta temperatura tiene que tener un alto nivel de resistencia al fracaso de la cohesión a la alta temperatura. La resistencia al fracaso de la cohesión de la composición de adhesivo a la alta temperatura puede explicarse desde un cambio del estado físico de las moléculas que cambia reversiblemente debido a la temperatura, tal como sucede en el caso del estado cohesivo de la molécula y del movimiento de la cadena molecular en la composición de adhesivo (véase "Development and Application of Functional Adhesive" (el último volumen), p. 174; 1997; CMC).
- 50 A fin de incrementar la resistencia al lento avance del fracaso de la cohesión a la alta temperatura, hay por ejemplo un método en el que se usa un material que tiene una alta temperatura de transición vítrea (Tg) en la composición de adhesivo, y un método en el que se reticulan las moléculas del adhesivo con un agente reticulante. Cuando se usa un material que tiene una alta Tg en la composición de adhesivo, el movimiento térmico de la molécula a la alta temperatura disminuye para incrementar la resistencia al fracaso de la cohesión de la capa de adhesivo, mientras
- 55 que cuando las moléculas de la composición de adhesivo son correctamente reticuladas con el agente reticulante, es reprimida la fluidización de las cadenas moleculares por efecto de la alta temperatura y la capa de adhesivo apenas experimenta termodeformación (deformación progresiva) a la alta temperatura.

A fin de que la capa de adhesivo no se rompa durante la rodadura de la cubierta a la alta temperatura o en una prueba de pelado a la alta temperatura, es necesario hacer que la resistencia al fracaso de la cohesión de la capa de adhesivo a la alta temperatura sea más alta que la del caucho o la de la fibra como adherendo.

5 (II) A fin de reducir el empeoramiento térmico de la fuerza de adherencia a alta temperatura, es necesario hacer que sea pequeño el cambio de la estructura química que es ocasionado en dependencia de la temperatura y del tiempo (véase la susodicha publicación "Development and Application of Function Adhesive" (el último volumen), p. 174).

10 Como factores del cambio de la estructura química que hacen que disminuya la fuerza de adherencia, puede hacerse mención de (II-1) la generación de esfuerzos de deformación que acompaña al cambio estructural en el interior de la composición de adhesivo debido a la reacción de reticulación, y (II-2) la degradación del material de resina como adherendo por descomposición térmica suscitada por los componentes de la composición de adhesivo.

Se explicará en primer lugar (II-1) el esfuerzo de deformación que acompaña al cambio estructural en el interior de la composición de adhesivo debido a la reacción de reticulación.

15 En particular, en el caso de un material de resina que presente una relativamente débil interacción en la zona interfacial entre el adhesivo y la resina, tal como en el caso del poliéster, es importante reprimir el cambio de la estructura química en el encogimiento-curado debido a la reticulación por unión intermolecular de la composición de adhesivo aplicada a la superficie del material de resina, para que dicho cambio no llegue a ser excesivamente grande.

20 Como reacción de reticulación en el interior de las composiciones de adhesivo, puede hacerse mención de una reacción de reticulación de una resina epoxi (véase Koichi Ochi, Kazuhiro Odera, "Japan Adhering Society Magazine", 28, 272 (1992)), y de una reacción de reticulación de un látex de caucho que contiene enlaces dobles de carbono-carbono con azufre (véase el susodicho documento WO 97/13818).

25 La tensión interna que es creada por la reacción de reticulación de resinas epoxi varía según la clase de la resina epoxi y la cantidad de la misma y el tipo de agente de curado. Por ejemplo, las resinas a las que se llama resinas epoxi flexibles, tales como un éster glicídilico de un ácido alifático de cadena larga y un éter glicídilico de un alcohol polivalente (véase "Increasing Performance of Epoxy Resin and Market View", p. 162; 1990; CMC), presentan un pequeño esfuerzo de deformación al producirse la adherencia que va acompañada por la reacción de curado, por lo cual dichas resinas han venido siendo usadas desde hace mucho tiempo en composiciones de adhesivo destinadas a ser aplicadas entre caucho y fibra. Sin embargo, no puede decirse que en la composición de adhesivo en la que
30 usa solamente la resina epoxi flexible sea obtenida la suficiente y química resistencia al calor.

Puesto que un polímero que tiene un enlace doble de carbono-carbono reactivo para con el azufre con un grupo hidrógeno en su posición alilo, tal como un látex de caucho, reacciona con el azufre que migra desde el caucho que constituye el adherendo, resulta eficaz reducir el número de enlaces dobles de carbono-carbono que reaccionan con el azufre.

35 Además, al aumentar la temperatura, la reticulación por medio del azufre pasa de una formación de enlaces de polisulfuro a una formación de enlaces de monosulfuro, y por consiguiente aumenta el número de puntos reticulados y la longitud de la parte reticulada deviene extremadamente corta, y la disminución de la fuerza de adherencia deviene asimismo rápidamente grande. Por consiguiente, el susodicho polímero no es adecuado en una
40 composición de adhesivo para el recubrimiento de material de resina que presente una relativamente débil interacción en la zona interfacial entre el adhesivo y la resina. Asimismo, en las cubiertas que no son para todo uso y requieren resistencia al calor, la composición de adhesivo que recubre "directamente" al material de resina preferiblemente tiene una menor reactividad para con el azufre.

45 A fin de que no sea ocasionada rotura entre la capa de adhesivo y la resina sintética durante la rodadura de la cubierta a alta temperatura o en la prueba de pelado tras envejecimiento en caliente, es necesario reducir el esfuerzo de deformación que en el interior de la capa de adhesivo es generado por la reacción de reticulación en la capa de adhesivo que recubre directamente al material de resina.

Se explica a continuación (II-2) el deterioro del material de resina adherido debido a la descomposición térmica que es suscitada por los componentes de la composición de adhesivo.

50 En general, es sabido que en un material de resina tal como poliéster la reacción de hidrólisis es promovida por un componente alcalino bajo calentamiento. Ha venido siendo sabido en el pasado que en los artículos de caucho tales como cubiertas, al haber un componente de amina derivado de un componente de un acelerador de la vulcanización incluido en el caucho adherido, deviene notable el deterioro térmico del poliéster. Esto es debido al hecho de que la reacción de hidrólisis del éster bajo una alta temperatura es acelerada por el componente alcalino, con lo cual la molécula del material de resina de poliéster es modificada pasando a adoptar un estado quebradizo debido a su
55 estructura química, con lo cual disminuye la resistencia del material de resina. A este respecto, se han hecho mejoramientos a base de reducir en gran medida la cantidad del componente acelerador de la vulcanización contenido en el caucho adherido.

Concretamente, incluso en una composición de adhesivo que recubre a material de resina tal como poliéster, es preferible retirar en la medida de lo posible el componente alcalino que acelera la reacción de hidrólisis del enlace estérico.

5 Como componente alcalino que acelera fácilmente tal reacción de hidrólisis del enlace estérico, puede hacerse mención de aminas involátiles que tienen pesos moleculares que van desde los relativamente bajos hasta los medianos, y de una base de un metal monovalente tal como un metal alcalino. Estos componentes alcalinos se difunden fácilmente en la composición de adhesivo a alta temperatura y migran pasando al material de resina tal como poliéster.

10 De entre los componentes alcalinos que están contenidos en la composición de adhesivo, se mencionan por ejemplo aminas de alto peso molecular, una base de un metal polivalente y amina volátil, como componente alcalino que presenta un relativamente pequeño efecto de acelerar la reacción de hidrólisis del enlace estérico en el material de resina. Esto es debido al hecho de que en el deterioro del material de resina adherido debido a descomposición térmica, deviene menor el efecto de suscitar el deterioro por parte del álcali que está contenido en la composición de adhesivo, tomando en consideración la cantidad de álcali que se difunde y migra desde la composición de adhesivo para pasar al material de resina en condiciones de sometimiento al calor.

15 De entre los susodichos componentes alcalinos, la amina de alto peso molecular apenas se difunde debido al gran tamaño de la molécula, y por consiguiente deviene menor la cantidad de álcali que migra para pasar a la resina. En general, en la mayoría de las bases de metales polivalentes apenas se disocian los enlaces iónicos en comparación con el metal monovalente, por lo cual al apenas disociarse los iones, dichas bases no se disuelven en un disolvente para la composición de adhesivo tal como agua, y dichas bases son fácilmente dispersadas en dicho disolvente en forma de partículas. Tales partículas se disuelven en la composición de adhesivo y apenas se difunden al interior de la misma, por lo cual deviene menor la cantidad de álcali que migra pasando al material de resina. Además, la amina volátil se volatiliza junto con un disolvente tal como agua cuando la composición de adhesivo es aplicada al material de resina y sometida a un tratamiento térmico, por lo cual la cantidad de tal amina disminuye en la composición de adhesivo, y por consiguiente deviene menor la cantidad de álcali que migra para pasar al material de resina.

20 Como se ha descrito anteriormente, en las cubiertas que no son para todo uso y requieren resistencia al calor, puede decirse que es preferible reducir en la composición de adhesivo que es aplicada directamente al material de resina las aminas involátiles que tienen un peso molecular que va desde uno relativamente bajo hasta uno mediano o la base del metal monovalente tal como metal alcalino, que promueven el deterioro del material de resina por medio de la reacción de hidrólisis.

25 (III) Finalmente, a fin de obtener una composición de adhesivo que proporcione una buena resistencia a la fatiga del hilo en condiciones de sometimiento a un alto nivel de esfuerzos de deformación, es necesario que sea alta la resistencia a la fatiga en condiciones de sometimiento a un esfuerzo de deformación rotativo.

30 Cuando la composición de adhesivo es dura y quebradiza, son creadas grietas en la capa de adhesivo por el continuo esfuerzo de deformación durante la rodadura de la cubierta, y por consiguiente puede producirse en los filamentos del hilo una concentración de esfuerzos de deformación que tiende a ocasionar una progresión de las grietas. En particular, al devenir la composición de adhesivo más dura y más quebradiza, los hilos son doblados localmente sin experimentar una flexión uniforme y se produce una concentración de tensiones en la parte doblada y también la formación de calor deviene localmente mayor, y los hilos se rompen debido a termodformación, según sea el caso.

35 Por ejemplo, un hilo de alta rigidez obtenido tratando a un hilo de material de tereftalato de polietileno con una composición de adhesivo duro se funde y se corta en un tiempo de fatiga de 10-20 minutos según un ensayo de fatiga con probeta tubular. Por otro lado, cuando el mismo hilo es tratado con una composición de adhesivo blando, la generación de calor de la probeta tubular es pequeña incluso en un tiempo de fatiga con probeta tubular de más de un día, y no se ocasiona el fenómeno de fusión y corte del hilo.

40 Por consiguiente, la más alta flexibilidad de la composición de adhesivo es importante para mejorar la resistencia a la fatiga del hilo en condiciones de sometimiento a un continuo y alto esfuerzo de deformación ocasionado por la rotación.

45 Como se ha descrito anteriormente, se han obtenido conocimientos según los cuales para una composición de adhesivo que sea usada en condiciones de alta temperatura y de sometimiento a un alto nivel de esfuerzos de deformación, es importante mantener la propiedad de adherencia a la alta temperatura, la fuerza de adherencia tras el deterioro térmico y la flexibilidad en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación, respectivamente.

50 En una composición de adhesivo que sea adecuada para ser usada a temperaturas situadas dentro de una gama de altas temperaturas y que tenga resistencia al fracaso de la cohesión, las susodichas propiedades pueden ser mejoradas mediante un método en el que se incorpora a la mezcla una mayor cantidad de un material resistente al calor para incrementar la Tg de la composición de adhesivo. Sin embargo, podrá devenir menor la flexibilidad a temperaturas situadas dentro de la gama de temperaturas ambientes o a temperaturas situadas dentro de la gama

de temperaturas de rodadura, y como resultado de ello disminuye la durabilidad de la composición de adhesivo en condiciones de continuo sometimiento a esfuerzos de deformación.

5 Asimismo, las susodichas propiedades pueden ser mejoradas mediante un método en el que se incrementa el número de uniones intermoleculares en la composición de adhesivo. Sin embargo, cuando deviene demasiado grande el encogimiento por reticulación de la composición de adhesivo, disminuye la fuerza de adherencia tras el deterioro térmico.

10 Por consiguiente, se examina un método que consiste en mezclar una resina termoplástica como modificador con una matriz de composición de adhesivo que comprende un compuesto epoxi y un isocianato bloqueado. En este caso, se considera que la resina que es incorporada a la mezcla como modificador actúa haciendo que disminuya el esfuerzo interno que es creado en la composición de adhesivo o suprimiendo la termodformación. Además, como método para modificar una composición de adhesivo en un disolvente acuoso que sea útil para el medio ambiente, puede hacerse mención de un método que consiste en mezclar un polímero hidrosoluble como modificador, y de un método que consiste en mezclar un polímero dispersable en agua tal como un látex o una emulsión.

15 Como método para añadir un alto polímero termoplástico dispersable en agua como modificador a la matriz de composición de adhesivo, se menciona por ejemplo un método de mezcla de un látex de caucho (véase el susodicho documento JP-A-60-24226). Se considera que esto tiene un efecto que es tal que las partículas de látex flexible son dispersadas en la matriz de composición de adhesivo y presentan resistencia al fracaso de la cohesión a una temperatura situada dentro de una gama de altas temperaturas pero son quebradizas, para con ello mejorar la propiedad que consiste en la capacidad de absorber los esfuerzos de deformación que dentro de la capa de adhesivo acompañan a la reticulación de la resina epoxi y al sometimiento a esfuerzos de deformación en la rodadura. Asimismo, la JP-A-11-03418 describe, por ejemplo, un método en el que la propiedad de adherencia en la zona interfacial con la matriz de adhesivo puede ser más mejorada incorporando a la mezcla un látex de caucho de copolímero de estireno-butadieno modificado para introducir un grupo funcional reticulable en el látex.

20 Sin embargo, se da aquí una deficiencia en virtud de la cual el componente de látex de caucho que está contenido en la composición de adhesivo ocasiona deterioro térmico debido a la reacción de vulcanización que tiene lugar entre el látex de caucho y el azufre que migra desde el caucho adherido en condiciones de alta temperatura de aproximadamente 200°C para hacer que disminuya la fuerza de adherencia.

25 Asimismo, la adherencia para hilo de cubierta es ejemplificativa de un método que consiste en añadir un polímero dispersable en agua tal como una emulsión de un polímero termoplástico que en la estructura de su cadena principal está prácticamente exento de enlace doble de carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alilo, a diferencia del látex de caucho, y el documento JP-B-3-26690 describe un látex con contenido de grupos oxazolina como polímero termoplástico que contiene en la estructura de su cadena principal un grupo colgante que está provisto de al menos un grupo funcional que tiene una propiedad reticulante y está prácticamente exento de enlace doble de carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alilo. Además, la JP-A-5-339552 describe una composición de adhesivo fibroso que es obtenida disolviendo un polímero hidrosoluble con contenido de grupos oxazolina en un disolvente acuoso, y la JP-A-6-123078 describe un método que consiste en efectuar un tratamiento con una primera solución de tratamiento que contiene un compuesto poliepoxicídico, un compuesto de poliisocianato bloqueado y un látex de caucho, y efectuar luego un tratamiento con una segunda solución de tratamiento que es obtenida a base de añadir e incorporar a la mezcla un compuesto que tiene un grupo oxazolina con RFL (RFL = resorcina, formaldehído y látex de caucho).

30 En calidad del polímero termoplástico que contiene en la estructura de su cadena principal un grupo colgante que está provisto de al menos un grupo funcional que tiene la propiedad reticulante y está prácticamente exento de enlace doble de carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alilo, es conocida una resina de uretano que tiene un grupo hidrazino (residuo de hidrazina) tal como una resina de poliuretano para una tinta de laminación para huecograbado, en la cual el grupo hidrazino es reticulado con un grupo carbonilo en la superficie de la resina sintética tal como tereftalato de polietileno (formación de enlaces covalentes) para obtener un efecto de fortalecimiento de la fuerza de adherencia entre un recubrimiento de tinta y una resina adherida (véase Kenji Miyamoto, "Japan Adhesion Academy Magazine", VOL. 32, Nº 8 (1996), p. 316, el documento JP-A-10-139839 y documentos similares).

35 Sin embargo, no se ha encontrado aún una composición de adhesivo que conste del polímero termoplástico que contiene en la estructura de su cadena principal un grupo colgante provisto de al menos un grupo funcional reticulante y prácticamente exento de enlace doble de carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alilo, y que tenga una fuerza de adherencia suficientemente resistente al calor, y en particular una suficiente durabilidad de la adherencia en condiciones de sometimiento a severas temperaturas de 200°C y una suficiente resistencia a la fatiga del hilo al ser aplicada como tratamiento a fibras sintéticas.

40 Como ejemplo de la adición de un alto polímero hidrosoluble como modificador a una matriz de composición de adhesivo, se menciona un método en el que se añade una resina termoplástica que contiene, por ejemplo, un grupo amino o un grupo carboxilo como modificador, etc.

En particular, según la literatura (Large Encyclopedia for Adhesion; supervisada y traducida por H. Mizumachi et al., 1993, Asakura Bookstore, p. 195) se considera que el grupo carboxilo puede desempeñar un papel principal de reacción química que es ejercida en una reticulación dentro de y entre las cadenas del polímero y en una afinidad para con un adherendo y está relacionado con el hecho de que un grupo aceptador de ácido o de otros electrones que mejora la fuerza de adherencia ocasiona un movimiento de electrones en la zona interfacial entre el polímero y el adherendo. Por consiguiente, se hacen varias propuestas acerca de la aplicación de un polímero carboxilado a la composición de adhesivo.

En conexión con un alto polímero hidrosoluble obtenido copolimerizando anhídrido maleico y un monómero que incluye isobutileno de entre los polímeros carboxilados, está descrita en los documentos JP-A-46-20521 y JP-A-10-310755 una composición de adhesivo que contiene el alto polímero hidrosoluble obtenido copolimerizando anhídrido maleico y el monómero que incluye anhídrido maleico, un compuesto epoxídico y una sal metálica o un óxido metálico o un látex de caucho que consta de copolímero de estireno-butadieno.

Sin embargo, la resistencia al calor y la durabilidad de las características funcionales en materia de adherencia son examinadas aplicando un alto polímero hidrosoluble con contenido de grupos carboxilo de este tipo a la composición de adhesivo, pero no se ha encontrado aún una composición de adhesivo que satisfaga suficientemente las exigencias en materia de deterioro térmico en condiciones de sometimiento a una alta temperatura de aproximadamente 200°C y debido al azufre a alta temperatura y en materia de durabilidad en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación.

Además, se describen muchos ejemplos de adición de un derivado de benceno que contiene un grupo isocianato (bloqueado) o un compuesto que tiene una estructura con aromáticos que están unidos mediante enlace metileno y tienen un grupo funcional polar a la composición de adhesivo como promotor de la adherencia que está destinado a ser añadido a la composición de adhesivo.

En calidad del derivado de benceno que tiene el grupo isocianato (bloqueado), se mencionan isocianatos (bloqueados) tales como diisocianato de tolieno (dímero del mismo), diisocianato de m-fenileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de tetrametilxileno e isocianato de isopropenildimetilbencilo.

En calidad del compuesto que tiene una estructura con aromáticos que están unidos mediante enlace metileno y tienen un grupo funcional polar, se mencionan isocianatos (bloqueados) tales como difenilmetano-4,4'-diisocianato y el producto bloqueado del mismo; resinas fenólicas tales como condensado de resorcina-formaldehído y condensado de clorofenol-resorcinol-formaldehído obtenido mediante reacción novolac; resinas fenólicas modificadas tales como resina novolac de cresol que tiene un grupo epoxi; un compuesto de uretano acuoso obtenido haciendo que reaccionen un poliisocianato orgánico que tiene una estructura con aromáticos unidos mediante enlace metileno, un compuesto que tiene dos o más hidrógenos activos y un componente que incluye un agente bloqueador termodisociable, etc.

Estos promotores de la adherencia son usados en muchas composiciones de adhesivo de las que están descritas en el ámbito de los hilos y del caucho para cubiertas debido a la acción de acrecentar las características funcionales en materia de adherencia y la propiedad de adherencia al material de resina tal como poliéster.

Con respecto a un compuesto de uretano acuoso obtenido haciendo que reaccionen un poliisocianato orgánico que tiene una estructura de enlace de un aromático a metileno, un compuesto que tiene dos o más hidrógenos activos y un componente que incluye un agente bloqueador termodisociable, el documento JP-B-63-51474 describe, por ejemplo, una resina de uretano acuoso de tipo termorreactivo como mejorador de la adherencia para un material de alto polímero orgánico.

Asimismo, el documento JP-A-9-111050 describe una composición de hilo con caucho tratada con una resina de uretano acuoso de tipo termorreactivo y un compuesto epoxi, y el documento JP-A-11-35702 describe una composición de hilo con caucho tratada con una primera solución de tratamiento que consta de látex de caucho de copolímero de estireno-butadieno o látex de caucho de copolímero de estireno-butadieno epoxi-modificado y tratada a continuación de ello con una segunda solución de tratamiento que consta de RFL.

Sin embargo, en estas composiciones de adhesivo se usa un látex de caucho de copolímero de estireno-butadieno, por lo que la fuerza de adherencia resistente al calor de la fibra sintética tratada, y en particular la fuerza de adherencia tras deterioro térmico a 200°C, no puede decirse que sea suficiente en comparación con una composición de adhesivo que contiene un polímero o alto polímero hidrosoluble que está prácticamente exento de enlace doble de carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alilo.

Como ejemplo de mezclar una sal metálica o un óxido metálico como carga con la composición de adhesivo, se mencionan, por ejemplo una composición de adhesivo mezclada con copolímero de anhídrido maleico-isobutileno y una sal metálica o un óxido metálico como se describe en el documento JP-B-46-20521 y un método que consiste en añadir bentonita (JP-B-60-24226) o esmectita (JP-B-S7-29586) como mezcla de óxidos metálicos a compuestos epoxi y de isocianato bloqueado. Mediante la adición de la carga tal como la sal metálica o el óxido metálico, mejora el rendimiento de los costes si la carga es económica. En particular, cuando se incluye en la composición de adhesivo un polímero carboxilado tal como copolímero de anhídrido maleico-isobutileno, es conocido un ejemplo en

el que se desarrolla una interacción de formación de enlaces iónicos entre una posición de metal de la carga y la composición de adhesivo para dotar a la composición de adhesivo de un efecto de ductilidad y adquisición de mayor capacidad para absorber trabajo (véase "Japan Adhering Society Magazine", p. 287, vol. 10, N° 6 (1974)).

5 Incluso en la composición de adhesivo que contiene la sal metálica o el óxido metálico como carga, sin embargo, no puede decirse que se satisfagan plenamente las exigencias relativas al deterioro térmico en condiciones de sometimiento a una alta temperatura de aproximadamente 200°C y debido al azufre a alta temperatura y a la durabilidad en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación, en comparación con una composición de adhesivo que incluye un polímero termoplástico de alto peso molecular (A), el alto polímero hidrosoluble (B) y el compuesto (C) o el compuesto de uretano acuoso (I).

10 En el documento de EE.UU. No. 4448813 se describe un cordón activado adhesivo para unirse a caucho.

El documento de EE.UU. No. 3707178 describe un baño de inmersión para revestir fibras que comprenden un metilen-bis(4-fenilisocianato) bloqueado con fenol, y un RFL disuelto en disolución acuosa.

15 Es por consiguiente un objeto de la presente invención el de aportar una composición de adhesivo que tenga una suficiente durabilidad al deterioro de la adherencia a alta temperatura, y por ejemplo una adherencia inicial y una propiedad de adherencia en condiciones de sometimiento a una alta temperatura de 200°C y una fuerza de adherencia tras el deterioro térmico a 200°C por espacio de 30 minutos y buena durabilidad de la adherencia en condiciones de sometimiento continuo a esfuerzos de deformación en una cubierta, un material de resina tal como un hilo tratado con una composición de adhesivo de este tipo, un artículo de caucho reforzado con un material de resina de este tipo y que tenga una excelente resistencia a la fatiga y resistencia al calor, y una cubierta neumática que reprima la disminución de la fuerza de adherencia en condiciones de resistencia al calor usando un artículo de caucho de este tipo y que tenga una excelente durabilidad.

20 A fin de alcanzar el susodicho objetivo, la presente invención aporta una composición de adhesivo que un polímero hidrosoluble (B) que tiene un peso molecular medio en peso de no menos de 3.000, y un compuesto de uretano acuoso (I) obtenido haciendo reaccionar (α) un poliisocianato orgánico que tiene una estructura con compuestos aromáticos enlazados con metileno, (β) un compuesto que tiene una pluralidad de hidrógenos activos y (γ) un agente bloqueante que se puede disociar térmicamente para un grupo isocianato. Preferiblemente, además de los componentes anteriores, la composición de adhesivo incluye al menos un componente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de (D) un compuesto epoxídico alifático, (E) una sal metálica, (F) un óxido metálico, (G) un látex de caucho y (H) un derivado de benceno que tiene dos o más grupos isocianato (bloqueado).

30 En la invención, la expresión "grupo colgante" significa un grupo funcional que modifica la cadena de un alto polímero. Asimismo, la introducción del grupo colgante en la cadena del alto polímero puede ser efectuada por cualesquiera de los métodos conocidos, tales como un método según el cual se introduce un grupo colgante en la cadena del alto polímero mediante una reacción de modificación química, además de un método según el cual se polimeriza un monómero que contiene un grupo que será colgante como en la invención. Además, el vocablo "acuoso" en el compuesto de uretano acuoso indica que el compuesto es hidrosoluble o dispersable en agua, y el vocablo "hidrosoluble" no necesariamente significa completamente hidrosoluble, sino que también significa parcialmente hidrosoluble, o que no se produce separación de fases en la solución acuosa de la composición de adhesivo según la invención, y la expresión "dispersable en agua" significa que el compuesto se dispersa en agua o en la solución acuosa de la composición de adhesivo según la invención, y la expresión "enlace doble de carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alilo" significa un "enlace doble de carbono-carbono con un radical hidrógeno en un átomo de carbono saturado de su posición alilo" y no incluye a un enlace doble de carbono-carbono que tiene estabilidad por resonancia, tal como en el caso de un anillo aromático de seis miembros. Además, el vocablo "(co)polímero" significa "polímero o copolímero", y la expresión "isocianato (bloqueado)" significa "isocianato bloqueado o isocianato" e incluye a un isocianato bloqueado producido haciendo que un agente bloqueador reaccione con un grupo isocianato, un isocianato con un grupo isocianato que no ha reaccionado con un agente bloqueador, un isocianato obtenido mediante disociación del agente bloqueador en el isocianato bloqueado, etc.

35 Asimismo, el alto polímero hidrosoluble (B) preferiblemente tiene un grupo carboxilo. Además, el mismo incluye un caso en el que un grupo carboxilo es aislado cuando una composición de adhesivo es disuelta en agua en uso. En calidad de tal alto polímero hidrosoluble, se mencionan una sal de alto polímero hidrosoluble con un compuesto básico, y un alto polímero hidrosoluble que contiene una unidad que es capaz de aislar a un grupo carboxilo mediante hidrólisis, tal como una unidad de anhídrido maleico o una unidad de maleimida anhídrida, etc.

Un material de resina según la invención está caracterizado por el hecho de que su superficie está recubierta con la susodicha composición de adhesivo.

55 Un artículo de caucho según la invención está caracterizado por el hecho de que el mismo está reforzado con el susodicho material de resina.

Una cubierta neumática según la invención está caracterizada por el hecho de que el susodicho artículo de caucho está aplicado como elemento de caucho a dicha cubierta neumática.

Se describe detalladamente a continuación la invención.

[1] Se describe a continuación el polímero termoplástico de alto peso molecular (A).

5 El polímero termoplástico de alto peso molecular (A) es una resina termoplástica que es incluida como modificador en la composición de adhesivo con la finalidad de acrecentar la flexibilidad de la matriz de la composición de adhesivo, que tiende a devenir dura y quebradiza debido al componente reticulante tal como el compuesto (C) o el compuesto de uretano acuoso (I) o el compuesto epoxídico alifático (D).

10 Debido al hecho de que el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) acrecienta la flexibilidad de la composición de adhesivo y reprime al mismo tiempo la distensión de la adherencia que es ocasionada por la reacción de reticulación con el azufre, puede impedirse la disminución de la tenacidad del hilo en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación y pueden mantenerse la fuerza de adherencia tras el envejecimiento en caliente y la flexibilidad en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación.

15 Además, la tenacidad a la fractura y la resistencia a la termodeformación pueden ser mantenidas en virtud de la acción de la relativamente alta flexibilidad que es proporcionada por la reacción de reticulación en un grupo colgante reticulable incluido en el polímero termoplástico de alto peso molecular (A).

20 En el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) está previsto como grupo colgante un grupo funcional reticulable. Esto es debido al hecho de que el movimiento molecular a una alta temperatura puede ser suprimido mediante la unión intermolecular del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) para con ello mejorar la fuerza de adherencia a la alta temperatura, además de la obtención de adherencia entre la capa de adhesivo y la superficie de la resina. Sin embargo, cuando deviene excesiva la cantidad de grupos funcionales reticulables, disminuye la resistencia química al calor.

25 El grupo funcional reticulable en el grupo colgante del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) preferiblemente incluye a cualquiera de los miembros del grupo que consta de un grupo oxazolina, un grupo bismaleimida, un grupo isocianato (bloqueado), un grupo epoxi, un grupo aziridina, un grupo carbodiimida, un grupo hidrazino y un grupo epítio. Son particularmente favorables el grupo oxazolina, el grupo hidrazino o el grupo isocianato (bloqueado).

30 La preferible cantidad de grupos funcionales reticulables incluidos en el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) depende del peso molecular de la estructura de la cadena principal en el polímero termoplástico de alto peso molecular (A), de la clase de los grupos funcionales reticulables incluidos en el grupo colgante, y del peso molecular del grupo colgante, pero está en general situada dentro de una gama de cantidades de 0,01 milimoles/g - 8,0 milimoles/g, sobre la base del peso total del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) secado.

35 En particular, cuando el grupo funcional reticulable es un grupo funcional autorreticulable que es capaz de experimentar reticulación en la molécula del polímero termoplástico de alto peso molecular (A), la cantidad es preferiblemente de 0,01 milimoles/g - 6,0 milimoles/g.

40 Esto es para evitar un incremento del módulo debido a la autorreticulación, que hace que disminuya el efecto de mejorar la flexibilidad, que es la principal finalidad que se persigue con la adición del polímero termoplástico de alto peso molecular (A), y hace que empeore la adherencia debido a los esfuerzos de deformación que son producidos por las tensiones internas.

45 A este respecto, la preferible cantidad de grupos colgantes provistos del grupo funcional reticulable que deben ser introducidos en el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) está dentro de una gama de cantidades que permite mejorar la adherencia en la zona interfacial entre la matriz de adhesivo y el polímero de alto peso molecular y no generar una disminución de la flexibilidad debido a la autorreticulación.

50 Asimismo, la cadena principal del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) está prácticamente exenta de enlace doble de carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alilo a fin de evitar el deterioro térmico de la adherencia que acompaña a la reticulación por azufre, que adquiere grandes proporciones en el uso de un artículo de caucho que contiene azufre cuando es reactiva para con el azufre la cadena principal del polímero termoplástico de alto peso molecular (A).

55 Además, el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) puede tener un enlace doble de carbono-carbono cuando dicho polímero termoplástico de alto peso molecular tiene una estructura que presenta una cadena lateral además de la cadena principal. En este caso, tal enlace doble, exactamente igual como en la cadena principal, preferiblemente presenta una baja reactividad para con el azufre, tal como sucede en el caso de un enlace doble de carbono-carbono aromático, que es estable debido a la estructura de resonancia, por ejemplo.

Además, el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) es preferiblemente un polímero de alto peso molecular que tiene principalmente una estructura de cadena recta y está situado dentro de una gama de pesos moleculares relativamente altos. Dicho polímero termoplástico de alto peso molecular tiene un peso molecular medio en peso de

no menos de 10.000, y más particularmente de no menos de 20.000 según determinación efectuada mediante conversión en poliestireno por medio de cromatografía de infiltración sobre gel.

Cuando el peso molecular es demasiado pequeño, no se obtiene el efecto de mejoramiento que se logra absorbiendo el esfuerzo de deformación por medio de la adherencia.

5 Además, el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) puede ser sintetizado partiendo del mismo material de partida como en el caso del compuesto uretano acuoso (I), a pesar de que el compuesto de uretano acuoso (I) preferiblemente tiene un peso molecular que está situado dentro de una gama de pesos moleculares que va desde los relativamente bajos hasta los medianos, y más preferiblemente tiene un peso molecular de no más de 9.000, como se mencionará más adelante.

10 En la síntesis del polímero termoplástico de alto peso molecular (A), puede usarse como material de partida un álcali. En este caso, la clase y la cantidad del álcali varían en dependencia del polímero, y no están particularmente limitadas. Sin embargo, preferiblemente se reduce en la medida de lo posible la cantidad del álcali cuando se usa una base de un metal alcalino y aminas involátiles y de peso molecular de relativamente bajo a mediano. Incluso cuando se use una amina volátil o aminas involátiles y de peso molecular de relativamente bajo a mediano, puede usarse un componente de amina siempre que el mismo sea incorporado al polímero en la reacción del polímero.

15 Esto es debido al hecho de que cuando el componente alcalino se difunde al interior del material de resina como se ha mencionado anteriormente, el mismo acelera la reacción de hidrólisis de un enlace estérico en el material de resina.

20 El polímero termoplástico de alto peso molecular (A) es dispersable en agua porque puede usarse agua como disolvente y puede así hacerse que disminuya la contaminación del medio ambiente.

La temperatura de transición vítrea del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) es preferiblemente de no menos de -90°C y de no más de 180°C.

25 Cuando la temperatura de transición vítrea es de menos de -90°C, la propiedad de deformación progresiva adquiere grandes dimensiones en condiciones de uso a alta temperatura, mientras que cuando dicha temperatura de transición vítrea es de más de 180°C, el polímero deviene demasiado duro y deviene pequeña la relajación de esfuerzos que es inherente a la resina termoplástica blanda y disminuye la resistencia a la fatiga del hilo en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación como sucede en el caso de los hilos que son usados en una cubierta. Desde un similar punto de vista, la temperatura de transición vítrea es más preferiblemente de no menos de -50°C y de no más de 120°C, y en particular de no menos de 0°C y de no más de 100°C.

30 En calidad de la cadena principal del polímero termoplástico de alto peso molecular (A), puede hacerse preferiblemente uso de polímeros etilénicos de adición tales como un polímero acrílico, un polímero basado en acetato de vinilo y un polímero basado en acetato de vinilo-etileno; y de un polímero de alto peso molecular basado en uretano y que principalmente tenga una estructura de cadena recta. Esto es debido al hecho de que el enlace de uretano en un polímero de alto peso molecular basado en uretano de este tipo hace que alcancen un alto nivel la energía cohesiva existente en la molécula y la resistencia al fracaso de la cohesión basada en el enlace secundario intermolecular a través del enlace de uretano, con lo cual mejora la durabilidad.

35 Estos polímeros pueden ser usados en solitario o bien en forma de una combinación de los mismos.

40 Se describe a continuación la estructura de la cadena principal del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) dividiendo a dicho polímero en los casos de [1-1] un polímero etilénico de adición y [1-2] un polímero de alto peso molecular basado en uretano.

[1-1] Polímeros etilénicos de adición

45 Cuando el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) está hecho de un polímero etilénico de adición, el mismo comprende (a) un monómero etilénicamente insaturado que tiene un único enlace doble de carbono-carbono y (b) un monómero que tiene dos o más enlaces dobles de carbono-carbono.

(a) En calidad del monómero etilénicamente insaturado que tiene un único enlace doble de carbono-carbono, puede hacerse mención de α -olefinas tales como etileno, propileno, butileno e isobutileno; monómeros aromáticos α , β -insaturados tales como estireno, α -metilestireno, monocloroestireno, viniltolueno, vinilnaftaleno y sulfonato sódico; ácidos carboxílicos etilénicos tales como ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido butenotricarboxílico o sales de los mismos; anhídridos de ácido tales como anhídrido maleico y anhídrido itacónico; ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como (meta)acrilato de metilo, (meta)acrilato de etilo, (meta)acrilato de butilo, (meta)acrilato de 2-etilhexilo, ácido (meta)acrílico, metoxipoli-etilenglicol, (meta)acrilato de 2-hidroxietilo y (meta)acrilato de 2-aminoetileno; monoésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicos tales como monoetiléster de ácido itacónico, monobutiléster de ácido fumárico y monobutiléster de ácido maleico; diésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicos tales como dietiléster de ácido

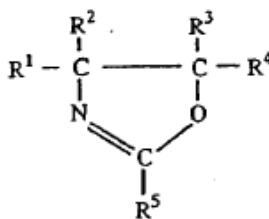
5 itacónico y dibutiléster de ácido fumárico; amidas de ácidos α , β -etilénicamente insaturados tales como acrilamida, amida maleica, N-metilacrilamida, N-(2-hidroxiethyl)acrilamida, metacrilamida, N-metilmetacrilamida, N-(2-hidroxiethyl)metacrilamida y amida maleica; monómeros con contenido de grupos hidroxilo tales como (meta)acrilato de 2-hidroxiethyl y mono(meta)acrilato de polietilenglicol; nitrilos insaturados tales como acrilonitrilo, metacrilonitrilo, fumaronitrilo y α -cloroacrilonitrilo; viniléteres tales como metilviniléter y etilviniléter; vinilcetonas; vinilidas; monómeros α , β -insaturados con contenido de halógenos tales como cloruro de vinilo, cloruro de vinilideno, fluoruro de vinilo y fluoruro de vinilideno; compuestos vinílicos tales como acetato de vinilo, valerianato de vinilo, caprilato de vinilo y vinilpiridina; oxazolinas polimerizables de adición tales como 2-isopropenil-2-oxazolona; compuestos vinílicos heterocíclicos tales como vinilpirrolidona; y compuestos de silano con contenido de enlaces insaturados tales como viniletoxosilano y α -metacriloxipropiltrimetoxosilano.

10 (b) En calidad del monómero que tiene dos o más enlaces dobles de carbono-carbono, puede hacerse mención de monómeros de dieno conjugado tales como 1,3-butadieno, 2-metil-1,3-butadieno, 2,3-dimetil-1,3-butadieno y butadieno sustituido con halógeno tal como cloropreno; y monómeros de dieno no conjugado tales como vinilnorborneno, dicitopentadieno y 1,4-hexadieno.

15 Estos monómeros pueden ser usados en solitario o en forma de una combinación de dos o más monómeros. Además, es preferible obtener el polímero (A) por medio de una polimerización por adición de radicales.

20 El método para introducir un grupo funcional reticulable no está específicamente limitado. Por ejemplo, puede adoptarse un método consistente en copolimerizar un monómero polimerizable de adición que tenga cualquiera de los miembros del grupo que consta de una oxazolona, un grupo epoxi, una maleimida, un grupo isocianato bloqueado o un grupo epitio en la polimerización de cualquiera de los monómeros que han sido mencionados anteriormente por medio de una polimerización por adición de radicales.

El monómero polimerizable de adición que contiene oxazolona en su grupo colgante puede ser representado mediante la siguiente fórmula general:



25 en la que R^1 , R^2 , R^3 y R^4 representan independientemente cada uno un átomo de hidrógeno, un átomo de halógeno, un grupo alquilo, un grupo aralquilo, un grupo fenilo o un grupo fenilo sustituido, y R^5 representa un grupo orgánico acíclico que tiene un enlace insaturado polimerizable de adición.

30 Específicamente, puede hacerse mención de 2-vinil-2-oxazolona, 2-vinil-4-metil-2-oxazolona, 2-vinil-5-metil-2-oxazolona, 2-isopropenil-2-oxazolona, 2-isopropenil-4-metil-2-oxazolona y 2-isopropenil-5-etil-2-oxazolona. De entre ellas, es preferible la 2-isopropenil-2-oxazolona porque la misma está fácilmente disponible a escala industrial.

35 En calidad del monómero polimerizable de adición que contiene un grupo epoxi en su grupo colgante, puede hacerse mención de glicidilésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como (meta)acrilato de glicidilo, (meta)acrilato de β -metilglicidilo, (meta)acrilato de dicitopentenilo, monómero (meta)acrílico que tiene un grupo epoxi alicíclico tal como 4-vinilepoxiciclohexano y 6-vinilepoxinorbornano, etc. Es particularmente preferible el (meta)acrilato de glicidilo.

En calidad del monómero polimerizable de adición que contiene un grupo bismaleimida en su grupo colgante, puede hacerse mención de maleimida, N-metilmaleimida, N-butilmaleimida, N-(p-metilfenil)maleimida, N-fenilmaleimida y ciclohexilmaleimida. Es particularmente preferible la maleimida.

40 En calidad del monómero polimerizable de adición que contiene un grupo isocianato bloqueado en su grupo colgante, puede ponerse preferiblemente como ejemplo un compuesto representado por la siguiente fórmula general:



45 en la que R^6 es un átomo de hidrógeno o un grupo metilo, X es -OBO- (donde B es un grupo alqueno que tiene un número de carbonos de 2-10 y puede estar sustituido con un átomo de halógeno o un grupo alquilo) o -NH-, e Y es un residuo de diisocianato aromático, y Z es un residuo de cetoxima.

El monómero polimerizable de adición que contiene un grupo isocianato bloqueado en su grupo colgante puede ser obtenido por medio de una reacción de adición de un agente bloqueador perfectamente conocido con un monómero polimerizable que tenga un grupo isocianato tal como 2-metacrililoxiethylisocianato.

5 En calidad del agente bloqueador perfectamente conocido que puede bloquear al grupo isocianato, puede hacerse mención de fenoles tales como fenol, tiofenol, clorofenol, cresol, resorcinol, p-sec-butilfenol, p-ter-butilfenol, p-sec-amilfenol, p-octilfenol y p-nonilfenol; alcoholes secundarios o terciarios tales como alcohol isopropílico y alcohol ter-butílico; aminas secundarias aromáticas tales como difenilamina y xilidina; imidas de ácido ftálico; lactamas tales como ϵ -caprolactama y δ -valerolactama; caprolactamas tales como ϵ -caprolactama; compuestos de metileno activo tales como dialquiléster de ácido marónico, acetilacetona y alquiléster de ácido acetoacético; oximas tales como acetoxima, metiletilcetoxima y ciclohexanonoxima; compuestos de nitrógeno básico tales como 3-hidroxipiridina y sulfito sódico ácido.

15 En calidad del monómero polimerizable de adición que contiene un grupo epoxi en su grupo colgante, puede hacerse mención de 2,3-epitiopropil-(meta)acrilato; (meta)acrilato de β -metilglicidilo; y glicidilésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como monómero (meta)acrílico que tiene un grupo epoxi alicíclico. Es particularmente preferible el 2,3-epitiopropil-(meta)acrilato.

De entre estos polímeros termoplásticos de alto peso molecular (A), se usa preferiblemente el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) que contiene un grupo oxazolona en su grupo colgante porque es buena la estabilidad de conservación del grupo funcional reticulable en el almacenamiento a largo plazo.

[1-2] El polímero de alto peso molecular basado en uretano

20 Cuando el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) está hecho de un polímero de alto peso molecular basado en uretano, la estructura de la cadena principal tiene muchos enlaces generados por medio de la reacción entre un grupo isocianato y un hidrógeno activo, tales como los enlaces de uretano o los enlaces de urea que son obtenidos principalmente mediante una reacción de poliadición entre poliisocianato y un compuesto que tiene dos o más hidrógenos activos.

25 Además, están también incluidos además de los enlaces que son generados por medio de la reacción entre un grupo isocianato y un hidrógeno activo un enlace estérico, un enlace etérico y un enlace amídico incluidos en la molécula del compuesto que tiene un hidrógeno activo, y uretodiona o carbodiimida producida por medio de la reacción entre grupos isocianato.

30 El polímero de alto peso molecular basado en uretano que tiene un grupo epoxi puede ser obtenido, por ejemplo, por medio de una reacción de poliadición de un compuesto que tiene un grupo hidroxilo de diglicidiléter y un grupo epoxi tal como glicidol, diglicidiléter de glicerina y trimetilolpropano diglicidiléter bisfenol-A con un grupo isocianato terminal de un polímero de alto peso molecular basado en uretano que tiene un grupo isocianato en su terminal y es producido por medio de un método que será descrito más adelante.

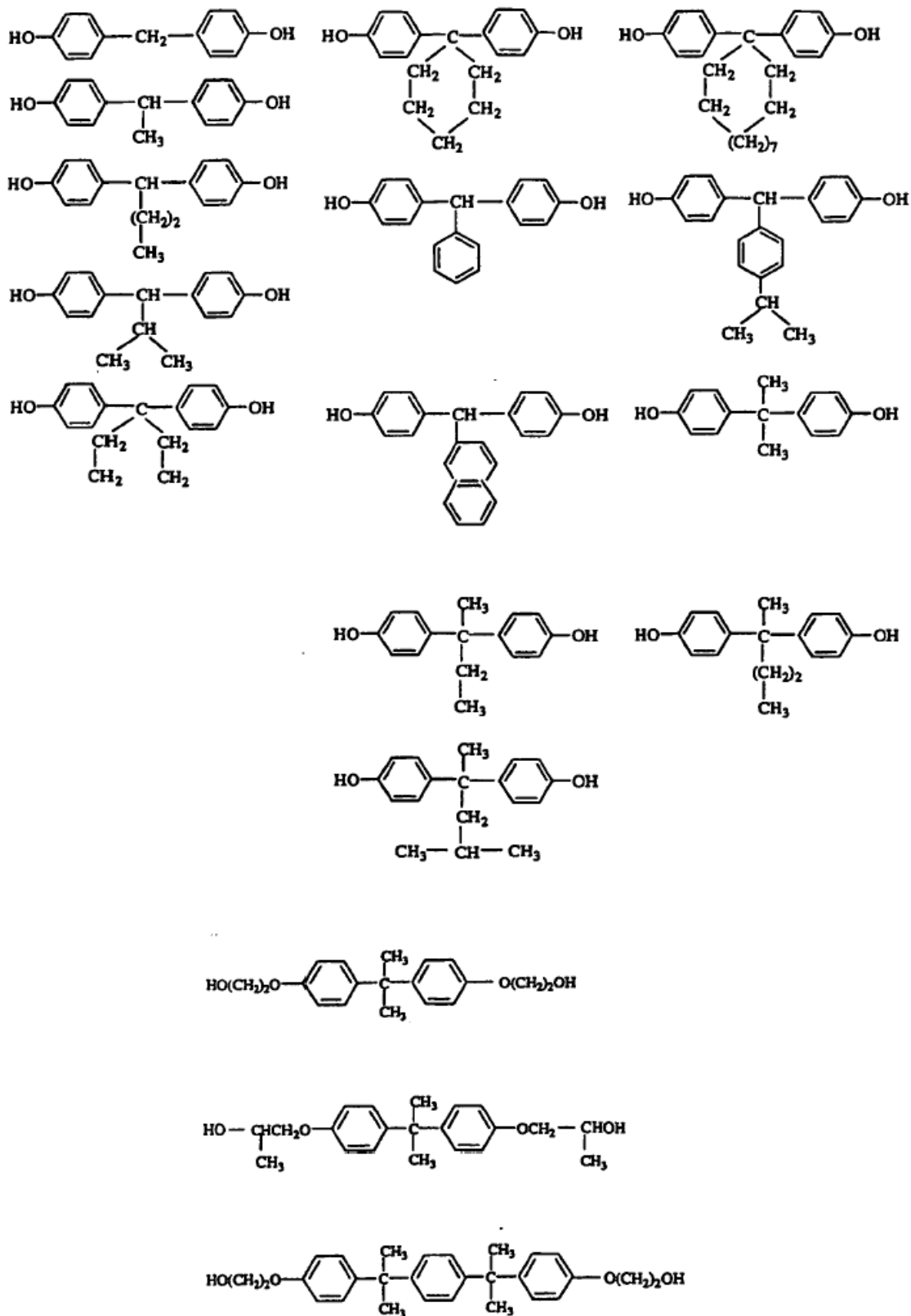
35 Asimismo, un grupo isocianato bloqueado es obtenido, por ejemplo, tratando a un polímero de alto peso molecular basado en uretano que tiene un grupo isocianato terminal con un agente bloqueador perfectamente conocido.

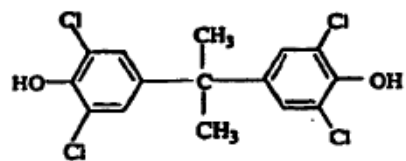
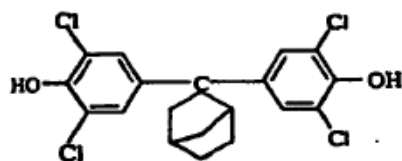
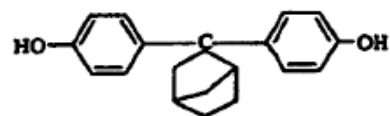
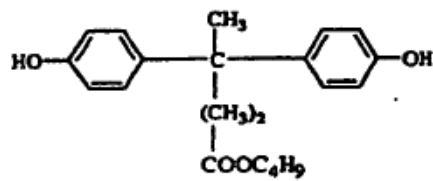
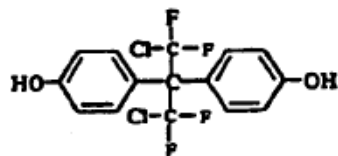
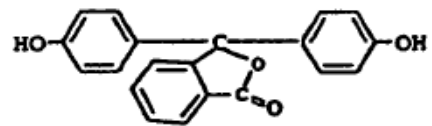
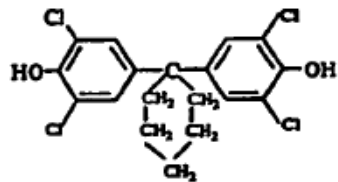
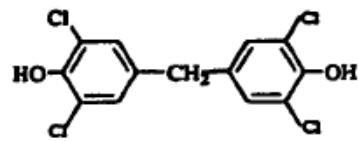
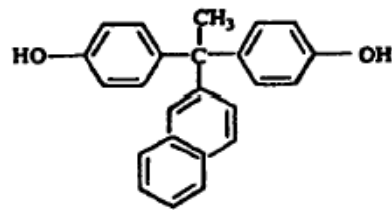
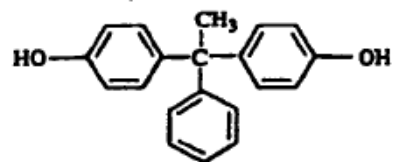
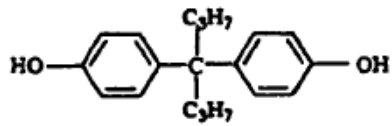
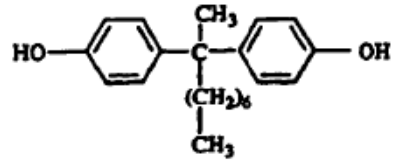
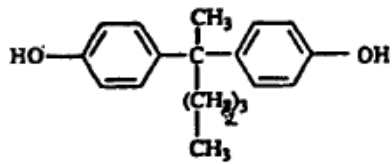
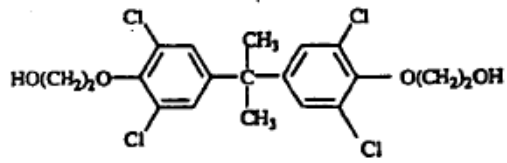
40 En calidad de un poliisocianato (a) usado en la síntesis del polímero de alto peso molecular basado en uretano, puede hacerse mención de poliisocianatos orgánicos alifáticos y alicíclicos de los que son usados habitualmente, como por ejemplo compuestos de isocianato tales como diisocianato de tolueno, diisocianato de difenilmetano, diisocianato de 1,6-hexametileno, diisocianato de 2,2,4(2,4,4)-trimetilhexametileno, diisocianato de p-fenileno, diisocianato de 4,4'-diclohexilmetano, 4,4'-diisocianato de 3,3'-dimetildifenilo, isocianato de dianisidina, diisocianato de m-xileno, diisocianato de xileno hidrogenado, 1,3-bis(isocianatometil)ciclohexano, diisocianato de tetrametilxileno, diisocianato de isoforona, diisocianato de 1,5-naftaleno, diisocianato de 1,4-ciclohexilo, isocianato de lisina, tetraisocianato de dimetil-trifenilmetano, triisocianato de trifenilmetano, tiofosfato de tris(isocianatofenilo), diisocianato de tolueno modificado con uretano, diisocianato de tolueno modificado con alofanato, diisocianurato de tolueno modificado con burett, diisocianato de tolueno modificado con isocianurato, diisocianato de difenilmetano modificado con uretano, diisocianato de difenilmetano modificado con carbodiimida, diisocianato de difenilmetano modificado con acilurea y diisocianato de difenilmetano polimérico. Dichos poliisocianatos pueden ser usados en solitario o bien en forma de una combinación de dos o más de los mismos.

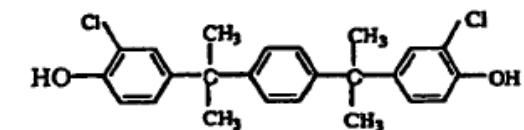
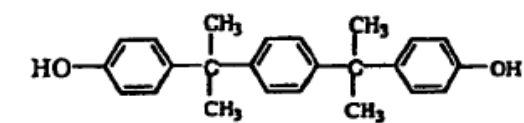
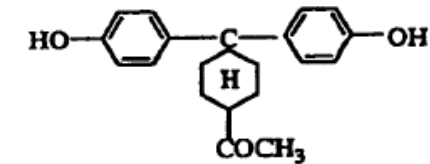
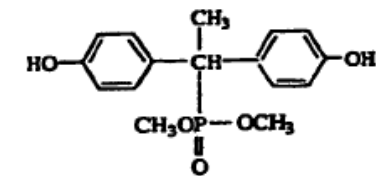
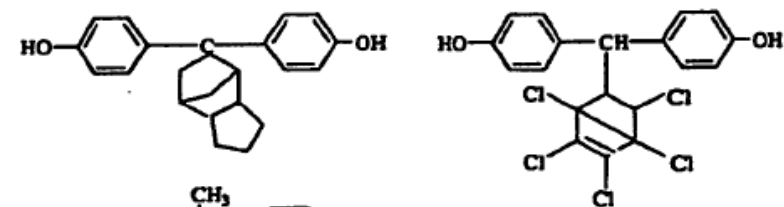
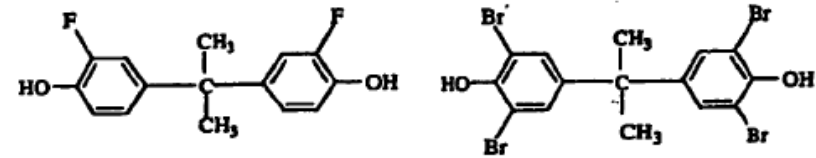
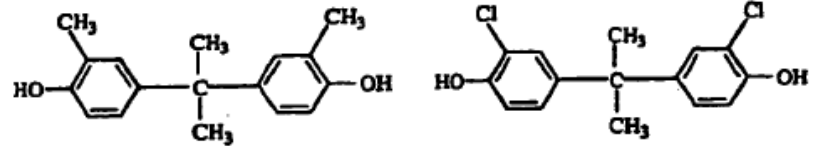
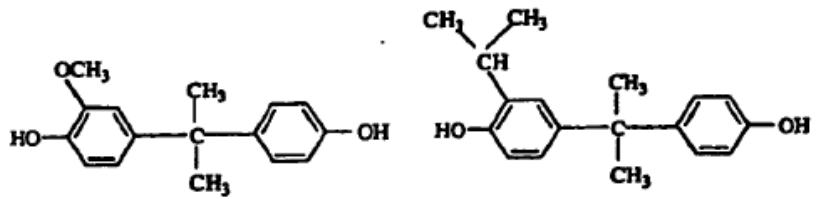
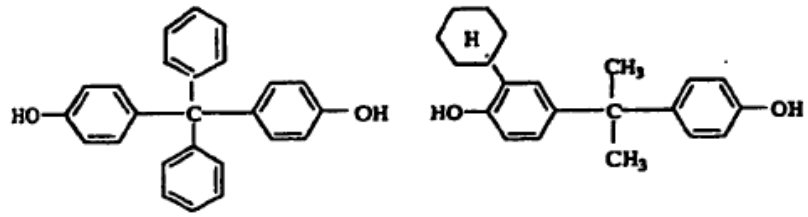
50 En calidad del compuesto que tiene dos o más hidrógenos activos (b) y es usado en la síntesis del polímero de alto peso molecular basado en uretano, puede hacerse mención de poliéteres, poliésteres, poliéter-ésteres, polioéteres, poliacetales y polisiloxanos perfectamente conocidos que tienen dos o más grupos hidroxilo, grupos carboxilo, grupos amino o grupos mercapto en un terminal de la molécula o en la molécula.

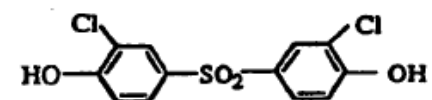
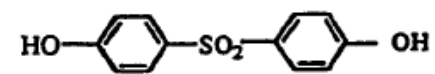
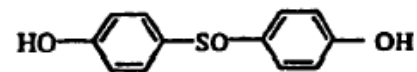
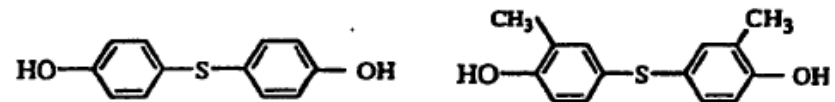
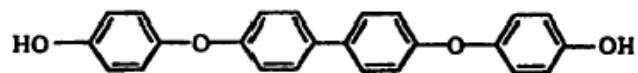
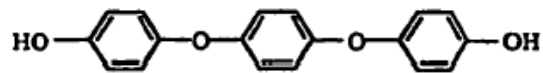
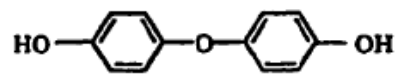
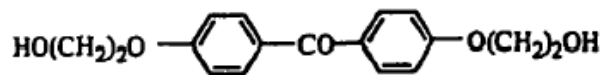
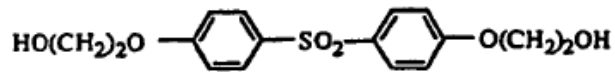
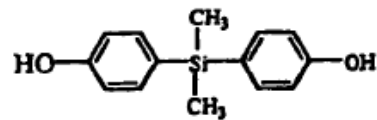
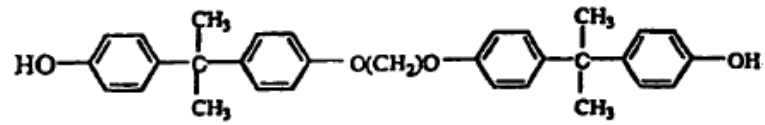
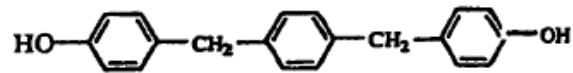
55 De entre ellos, son preferibles los poliéteres o poliésteres que tienen dos o más grupos hidroxilo en el terminal de la molécula. Un compuesto de este tipo que tenga dos o más hidrógenos activos preferiblemente tiene un peso molecular de 50-5.000.

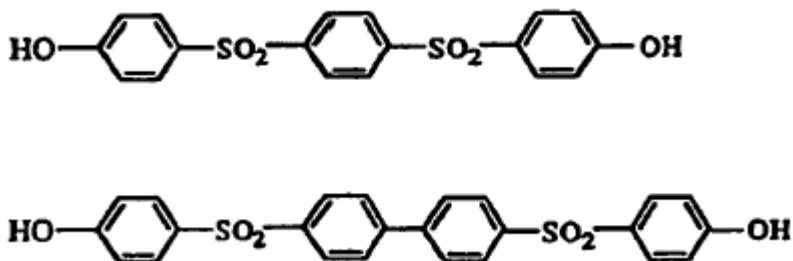
- 5 Específicamente, puede hacerse mención de polioles de bajo peso molecular tales como etilenglicol, 1,2-propanodiol, 1,3-propanodiol, 1,2-butanodiol, 1,3-butanodiol, 1,4-butanodiol, 2,3-butadiol, 2,2-dimetil-1,3-propanodiol, 1,2-pentanodiol, 1,4-pentanodiol, 1,5-pentanodiol, 2,4-pentanodiol, 3,3-dimetil-1,2-butanodiol, 2-etil-2-metil-1,3-propanodiol, 1,2-hexanodiol, 1,5-hexanodiol, 1,6-hexanodiol, 2,5-hexanodiol, 2-metil-2,4-pentanodiol, 1,7-heptanodiol, 2-metil-2-propil-1,3-propanodiol, 2,5-dimetil-2,5-hexanodiol, 1,2-octanodiol, 1,8-octanodiol, 2,2,4-trimetil-1,3-pentanodiol, propilendiol, glicerina, trimetilolpropano, 1,2,6-hexanotriol, bisfenol A hidrogenado y productos de adición de bisfenol A y óxido de etileno u óxido de propileno; y de polioles de bajo peso molecular de polioles con contenido de grupos carboxilo tales como ácido 2,2-bis(hidroximetil)propiónico, ácido 2,2-bis(hidroximetil)butanoico, ácido 2,5,6-trimetoxi-3,4-dihidroxihexanoico y ácido 2,3-dihidroxi-4,5-dimetoxipentanoico.
- 10 En calidad del polioliol de alto peso molecular, puede hacerse mención de poliéter-polioles tales como polipropilenglicol, polietilenglicol, politetrametilenglicol, copolímero de óxido de etileno/óxido de propileno, copolímero de THF/óxido de etileno y copolímero de THF/óxido de propileno; poliéster-polioles tales como ácido dimetilolpropiónico, adipato de polietileno, poli(adipato de propileno), poli-E-caprolactona y sus copolímeros; poliéter-éster-polioles y policarbonato polioles de compuesto de éster policarbónico, polioles esqueléticos hidrocarbúricos y sus productos de poliadición, etc. Dichos compuestos pueden ser usados en solitario o bien en forma de una combinación de dos o más de los mismos.
- 15
- 20 En calidad del compuesto que tiene dos o más hidrógenos activos y es usado en el polímero de poliuretano según la invención, es preferible incluir al menos un compuesto aromático o un compuesto que tenga una estructura con aromáticos unidos mediante enlace metileno. Esto es debido al hecho de que las características funcionales en materia de adherencia al material de poliéster son obtenidas incluyendo la estructura con aromáticos unidos mediante enlace metileno. Asimismo, son preferibles debido a un efecto similar compuestos que tengan una estructura con una unión del aromático que sea distinta de la de los aromáticos unidos mediante enlace metileno.
- En calidad del compuesto que tiene una estructura de este tipo, se mencionan dioles que están representados por las siguientes fórmulas químicas, si bien las mismas no pretenden constituir limitaciones de los mismos.











No está particularmente limitado el método de sintetización para la obtención del polímero de alto peso molecular basado en uretano y que contiene un grupo hidrazino en su grupo colgante.

5 La síntesis del polímero de alto peso molecular que está basado en uretano y contiene un grupo hidrazino en su grupo colgante es efectuada haciendo que primeramente un compuesto que tiene dos o más hidrógenos activos reaccione con una cantidad excesiva de poliisocianato mediante reacción de poliadición para producir un polímero de alto peso molecular que está basado en uretano y tiene un isocianato terminal, efectuando neutralización con un agente neutralizante tal como una amina terciaria o un agente similar, efectuando adición con agua para llevar a cabo la inversión de fases, y llevando a cabo tratamientos para la extensión de cadena y el bloqueo del isocianato terminal con polihidrazida de ácido carboxílico polifuncional.

La reacción entre el compuesto que tiene dos o más hidrógenos activos y la cantidad excesiva de poliisocianato puede ser efectuada por medio del método de reacción de adición de isocianato de una sola etapa o de varias etapas que es conocido convencionalmente a temperatura ambiente o en condiciones en las que la temperatura sea de aproximadamente 40~120°C.

15 En la reacción que ha sido mencionada anteriormente puede usarse un catalizador de los que son perfectamente conocidos, tal como dilaurato de dibutilestano, octoato estannoso o trietilamina, un agente de control de la reacción tal como ácido fosfórico, ácido adípico o cloruro de benzoilo, y un disolvente orgánico que sea inactivo para con el grupo isocianato.

20 En calidad del disolvente, puede hacerse mención de cetonas tales como acetona, metiletilcetona, metilisobutilcetona y ciclohexanona; éteres tales como tetrahidrofurano y dioxano; ésteres tales como acetato de etilo; disolventes basados en amida tales como N-metilpirrolidona; y tolueno, xileno, etc.

25 En calidad del agente neutralizante que se usa en la reacción anteriormente mencionada, puede hacerse mención de amoniaco; aminas tales como trimetilamina, trietilamina, tripropilamina, trietanolamina, monoetanolamina, N-metilmorfolina, morfolina, 2,2-dimetilmonoetanolamina y N,N-dimetilmonoetanolamina; hidróxido sódico, hidróxido potásico, etc.

30 En calidad de la polihidrazida de ácido carboxílico polifuncional que es usada en la reacción anteriormente mencionada, puede hacerse mención de dihidrazida oxálica, dihidrazida malónica, dihidrazida glutárica, dihidrazida adípica (ADH), dihidrazida sebáica, dihidrazida dodecanodiónica, dihidrazida maleica, dihidrazida fumárica, dihidrazida itacónica, dihidrazida isoftálica, dihidrazida tereftálica, hidrazida de 4,4'-oxibisbencenosulfonilo, trihidrazida trimesínica, 1,3-bis(hidrazinocarboetil)-5-isopropilhidantoina (VDH), dihidrazida enocoica, 7,11-octadecadieno-1,18-dicarbohidrazida, hidrazida poliacrílica y copolímero de acrilamida-hidrazida acrílica. De entre ellas, se usan preferiblemente la dihidrazida adípica, la dihidrazida isoftálica y la 1,3-bis(hidrazinocarboetil)-5-isopropilhidantoina (VDH).

35 De ser necesario, puede usarse un agente extensor de cadena de los que son perfectamente conocidos, tal como diamina, poliamina, N-alquildialcanolamina tal como N-metildietanolamina, o un compuesto de dihidrazida.

Además, cuando el disolvente orgánico está presente en la dispersión acuosa del polímero de alto peso molecular basado en uretano resultante (A), de ser necesario dicho disolvente puede ser retirado por destilación mediante calentamiento bajo presión reducida.

[2] Se describe a continuación el polímero hidrosoluble (B).

40 El polímero hidrosoluble (B) es añadido como modificador a la composición de adhesivo para fortalecer la composición de adhesivo por medio de la interacción con la matriz de la composición de adhesivo para con ello acrecentar la ductilidad y la tenacidad a la fractura de la composición de adhesivo.

45 En particular, cuando el polímero hidrosoluble (B) contiene grupos carboxilo, es mismo puede acrecentar la ductilidad y tenacidad a la fractura por medio de la reacción de reticulación con el grupo funcional reticulable que está presente en el compuesto epoxídico alifático (D) o el compuesto de uretano acuoso (I) que constituye la matriz, o por medio de interacción iónica con la sal metálica (E) o con el óxido metálico (F).

El polímero hidrosoluble (B) es soluble en agua o en una solución acuosa que contenga un electrólito, y no es particularmente crítico en cuanto a su estructura. Esto quiere decir que su cadena puede ser recta, ramificada o reticulada bidimensionalmente o tridimensionalmente. Sin embargo, dicho polímero es preferiblemente un polímero que tiene una estructura tan sólo de cadena recta o de cadena ramificada, desde el punto de vista de las características funcionales.

Como característica de este polímero, es preferible que la cadena principal se extienda en la medida de lo posible sin apilonarse como una pelota de goma durante el proceso de mezclarlo en una solución acuosa de la composición de adhesivo, porque la resistencia a la termodeformación de la composición de adhesivo puede ser mejorada extendiendo la cadena principal y haciendo que el grupo carboxilo interactúe con la matriz de adhesivo.

Además, cuando el alto polímero hidrosoluble es disuelto parcialmente en agua, por ejemplo en forma de una dispersión coloidal, incluso aunque no esté suficientemente extendido, el efecto puede ser obtenido en la medida en que el alto polímero hidrosoluble es parcialmente compatible con la matriz de la composición de adhesivo.

El polímero hidrosoluble (B) preferiblemente contiene en su molécula al menos un grupo funcional hidrófilo que es seleccionado de entre los miembros del grupo que consta de un grupo hidroxilo, un grupo carboxilo, un grupo amino, un grupo amino, una amina terciaria, una base de amonio cuaternario, un grupo oxazolina, un grupo hidrazino o un grupo azido.

En calidad de la cadena principal del polímero hidrosoluble (B) puede hacerse preferiblemente uso de ácidos carboxílicos etilénicos tales como ácido itacónico, ácido fumárico, ácido maleico, ácido aconítico, ácido citracónico, ácido metacónico, ácido acrílico, ácido metacrílico y ácido buteno-tricarboxílico y sales de los mismos; anhídridos de ácido tales como anhídrido maleico y anhídrido itacónico; ácidos acrílicos con contenido de grupos hidroxilo tales como ácido poli- α -hidroxiacrílico; ésteres de ácidos carboxílicos insaturados tales como (meta)acrilato de metilo, (meta)acrilato de etilo, (meta)acrilato de butilo, (meta)acrilato de 2-etilhexilo, (meta)acrilato de metoxipoli-etilenglicol, (meta)acrilato de 2-hidroxi-etilo y (meta)acrilato de 2-amino-etilo; monoésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicos tales como monoetiléster de ácido itacónico, monobutiléster de ácido fumárico y monobutiléster de ácido maleico; diésteres de ácidos dicarboxílicos etilénicos tales como dietiléster de ácido itacónico y dibutiléster de ácido fumárico; y (co)polímeros con uno o varios monómeros hidrosolubles de amidas de ácidos α , β -etilénicamente insaturados o con otro monómero. En calidad del otro monómero, puede hacerse mención de un alquileo, estireno, metilviniléter, etileno, acrilonitrilo, butadieno, isopreno, fosfato de acriloxietilo, sulfonato de metacriloxietilo o sulfonato de estireno de cadena larga, etc., sin que ello implique una limitación a los mismos.

En particular, se trata preferiblemente de un copolímero de isobuteno-anhídrido maleico. Además, el alto polímero hidrosoluble según la invención puede estar en forma de sal.

Además, el polímero hidrosoluble (B) puede ser usado disolviéndolo en agua, y puede ser también usado disolviéndolo en forma de una sal neutralizada con una sustancia básica.

Como ejemplo del polímero hidrosoluble (B), se mencionan el ácido poliacrílico; el poli-(ácido α -hidroxicarboxílico); el copolímero de acrilamida-ácido acrílico; el copolímero de ácido (meta)acrílico-éster de ácido (meta)acrílico; el copolímero de acetato de vinilo-anhídrido maleico; el copolímero de estireno-ácido maleico; el copolímero de etileno-ácido acrílico; el copolímero de éster de ácido (meta)acrílico-anhídrido maleico; el copolímero de α -olefina-anhídrido maleico tal como isobuteno-anhídrido maleico; el copolímero de alquilviniléter-anhídrido maleico tal como metilviniléter-anhídrido maleico y ariléter-anhídrido maleico; el copolímero de estireno-ácido acrílico; el copolímero de éster de ácido α -olefin-(meta)acrílico-ácido maleico; o productos de estos altos polímeros hidrosolubles neutralizados con una sustancia básica. Es en particular preferible el copolímero de isobuteno-anhídrido maleico o un producto del mismo neutralizado con una sustancia básica.

Las sustancias básicas que neutralizan al polímero hidrosoluble (B) no están particularmente limitadas e incluyen, por ejemplo, hidróxidos de metales alcalinos o metales alcalinotérreos tales como el hidróxido sódico, el hidróxido potásico y el hidróxido de litio; el amoniaco; aminas tales como metilamina, etilamina, propilamina, dimetilamina, trietilamina, monoetanolamina y dietanolamina; carbonatos de metal alcalino tales como carbonato sódico y carbonato potásico; acetatos de metal alcalino tales como acetato sódico y acetato potásico; y fosfatos de metal alcalino tales como fosfato trisódico y compuestos similares. De entre ellos son usados preferiblemente el hidróxido sódico, el hidróxido potásico, el amoniaco, la trimetilamina y la trietilamina. En lugar de las bases que contienen el metal alcalino e hidrolizan o deterioran al material de resina tal como poliéster, son en particular preferibles aminas orgánicas que tienen un punto de ebullición de no más de 150°C, y más preferiblemente de no más de 100°C, y son volátiles, tal como el amoniaco, la trimetilamina y la trietilamina, que desaparecen al ser realizado el paso de calentamiento tras la aplicación al material de resina.

Asimismo, el polímero hidrosoluble (B) preferiblemente comprende en sustancia una unidad derivada de un monómero que tiene un enlace doble de carbono-carbono; porque si el mismo es reactivo para con el azufre, adquiere grandes proporciones el deterioro térmico de la adherencia que acompaña a la reticulación por azufre. Cuando en la estructura de la cadena principal del polímero hidrosoluble (B) se reduce la cantidad de enlaces dobles de carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alilo, es posible reducir el deterioro térmico de la fuerza

de adherencia que se deriva del deterioro químico irreversible de entre los cambios de encogimiento de la estructura química que acompañan a la reticulación que se produce con el azufre que es usado en un artículo de caucho.

Además, el polímero hidrosoluble (B) tiene preferiblemente un peso molecular medio en peso de no menos de 10.000, y en más en particular de no menos de 80.000.

5 [3] Se explica a continuación el compuesto (C).

El compuesto (C) es incluido principalmente con la finalidad de promover la adherencia de la composición de adhesivo al material de resina que constituye un adherendo.

10 El compuesto (C) tiene una estructura con aromáticos que están unidos mediante enlace metileno y tienen un grupo funcional polar. El material de resina sintética tal como una resina de poliéster como sustrato consta de una cadena de alto polímero lineal y lisa, y la cadena del alto polímero tiene una atmósfera electrónica π derivada de los aromáticos que están incluidos en la cadena del alto polímero. Por consiguiente, cuando está incluida en los componentes de la composición de adhesivo una estructura molecular que tiene un electrón π aromático en su superficie lateral molecular, pueden obtenerse fácilmente efectos tales como las características funcionales en materia de adherencia de la composición de adhesivo a la superficie de la resina y la difusión entre las cadenas de alto polímero de la resina en virtud de la interacción electrónica π entre la parte de la estructura molecular anteriormente mencionada y la parte de la atmósfera electrónica π de la cadena de alto polímero de la resina.

15 Asimismo, el grupo funcional polar del compuesto (C) es preferiblemente un grupo que reacciona con un grupo carboxilo, un grupo epoxi como componente reticulante o un grupo isocianato (bloqueado) incluido en la composición de adhesivo. Puede hacerse mención de un grupo funcional reticulable tal como un grupo epoxi, un grupo isocianato (bloqueado), un grupo hidroxilo, un grupo amino, un grupo carboxilo, etc.

20 En calidad de la estructura molecular con aromáticos unidos mediante enlace metileno, se mencionan las estructuras moleculares que se ven, por ejemplo, en el diisocianato de difenilmetano, en el poliisocianato de polimetileno-polifenileno y en un condensado de fenoles y formaldehído. La parte de la estructura molecular con aromáticos unidos mediante enlace metileno es preferiblemente una cadena recta sin ramificación.

25 La estructura molecular con aromáticos unidos mediante enlace metileno, es preferiblemente una estructura de metileno-difenilo o polimetileno-polifenilo que tiene una estructura molecular relativamente lineal. Además, el peso molecular de la estructura molecular con aromáticos unidos mediante enlace metileno no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de no más de 6.000, y más preferiblemente de no más de 2.000. Cuando el peso molecular es de más de 6.000, el peso molecular deviene demasiado alto y la difusión en el sustrato deviene pequeña, independientemente del prácticamente constante efecto de anclaje.

30 Además, el compuesto (C) es preferiblemente una molécula que está situada dentro de la gama de pesos moleculares que va desde los relativamente bajos hasta los medianos y tiene un peso molecular de no más de 9.000.

Además, el compuesto (C) es preferiblemente acuoso (hidrosoluble o dispersable en agua).

35 En calidad del compuesto (C) puede hacerse mención de un compuesto que contiene un poliisocianato aromático y un agente bloqueador termodisociable, un compuesto dispersable en agua que contiene un componente obtenido bloqueando diisocianato de difenilmetano o un poliisocianato aromático con un agente bloqueador termodisociable, un compuesto epoxídico bisfenólico, un condensado de un fenol y formaldehído o un producto modificado del mismo, un condensado de resorcina y formaldehído obtenido mediante reacción novolac, un condensado de clorofenol-resorcinol-formaldehído, una resina fenólica tal como una resina novolac de cresol que tiene un grupo epoxi o un producto modificado de la misma; y un compuesto de uretano acuoso (I).

40 En calidad del compuesto que contiene un poliisocianato aromático y un agente bloqueador termodisociable, se menciona un compuesto de isocianato bloqueado que contiene diisocianato de difenilmetano y un agente bloqueador de isocianato conocido, etc.

45 En calidad del compuesto dispersable en agua que contiene el componente que es obtenido bloqueando diisocianato de difenilmetano o un poliisocianato aromático con un agente bloqueador termodisociable, se menciona un producto de reacción que es obtenido bloqueando diisocianato de difenilmetano o un poliisocianato de polifenilo-polimetileno con el susodicho agente bloqueador conocido que bloquea al grupo isocianato. Pueden usarse compuestos de poliisocianato bloqueado de los que están disponibles comercialmente, tales como el ELASTRON BN 69 y el DELION PAS -037, que se usan en los ejemplos que se presentan más adelante.

50 En calidad de los fenoles, puede hacerse mención de fenol; alquifenoles; halofenoles; fenoles monovalentes tales como aminofenol, nitrofenol, dinitrofenol y m-metoxifenol; y fenoles polivalentes tales como resorcina, alquilresorcinas, pirogalol, catecol, hidroquinona, bisfenol y resinas fenólicas naturales.

En calidad de los alquilfenoles, se mencionan el o-cresol, el m-cresol, el p-cresol, el etilfenol, el isopropilfenol, el xilenol, el 3,5-xilenol, el butilfenol, el t-butilfenol y el nonilfenol.

5 En calidad de los halofenoles, se mencionan el o-fluorofenol, el m-fluorofenol, el p-fluorofenol, el o-clorofenol, el m-clorofenol, el p-clorofenol, el o-bromofenol, el m-bromofenol, el p-bromofenol, el o-yodofenol, el m-yodofenol y el p-yodofenol.

En calidad de los aminofenoles, se mencionan el o-aminofenol, el m-aminofenol y el p-aminofenol.

En calidad de los nitrofenoles, se mencionan el o-nitrofenol, el m-nitrofenol, el p-nitrofenol y el 2,4-dinitrofenol.

10 En calidad de las alquilresorcinas, hay la 5-metilresorcina, la 5-etilresorcina, la 5-propilresorcina, la 5-n-butilresorcina, la 4,5-dietilresorcina, la 2,5-dietilresorcina, la 4,5-dipropilresorcina, la 2,5-dipropilresorcina, la 4-metil-5-propilresorcina, la 2-metil-5-propilresorcina, la 2,4,5-trimetilresorcina y la 2,4,5-trietilresorcina.

En calidad de las resinas fenólicas naturales, puede hacerse mención de una mezcla de fenoles polivalentes (alkylace) que es obtenida mediante destilación seca de pizarra petrolífera procedente de Estonia.

Es preferible usar una resina fenólica obtenida mediante reacción novolac (Development and New Technology of Functional Adhesives (Volumen Anterior) p. 82; 1997; CMC Co., Ltd.).

15 Puede mencionarse un producto de reacción obtenido condensando uno o varios de estos fenoles con formaldehído.

Asimismo, el condensado de uno de los fenoles y formaldehído puede ser usado como derivado modificado por epoxidación, sulfometilación o sulfimetilación.

20 Más preferiblemente, se mencionan un condensado de resorcina-formaldehído obtenido mediante reacción novolac, un condensado de formaldehído-resorcinol-clorofenol novolac y una resina novolac de cresol que tiene un grupo epoxi.

25 Como ejemplos del condensado de fenol-formaldehído, se mencionan un condensado de resorcina-formaldehído obtenido mediante reacción novolac, un condensado de aminofenol, cresol y formaldehído, un condensado de p-clorofenol y formaldehído, un condensado de clorofenol, resorcina y formaldehído, etc. Se mencionan preferiblemente el condensado de resorcina-formaldehído que es obtenido mediante reacción novolac, y el condensado de p-clorofenol, resorcina y formaldehído.

30 En calidad de los condensados de resorcina-formaldehído que son obtenidos mediante reacción novolac, puede usarse un condensado de resorcina-formaldehído obtenido mediante reacción novolac como se describe en el ejemplo del susodicho documento WO 97/13818, y en calidad del condensado de clorofenol, resorcina y formaldehído, pueden usarse los productos llamados DENABOND, DENABOND-AL y DENABOND-AF, que son fabricados por la Nagase Kasei Kogyo Co., Ltd.

35 En calidad de las resinas novolac de cresol epoxi, pueden usarse productos de los que están disponibles comercialmente, tales como el ARALDITE ECN1400 fabricado por la Asahi Chiba Co., Ltd., y el DENAKOL EM-150 fabricado por la Nagase Kasei Kogyo Co., Ltd. Puesto que estas resinas novolac epoxi son compuestos epoxídicos, las mismas también sirven de componente de unión intermolecular de una molécula de adhesivo para suprimir la fluidización de la composición de adhesivo a alta temperatura.

El compuesto sulfometilado del condensado de fenol-formaldehído es un compuesto que es obtenido mediante reacción con un agente sulfometilante bajo calentamiento al tener lugar la reacción de condensación de los fenoles y del formaldehído o bien antes o después de la misma. En calidad del agente sulfometilante, se menciona una sal de ácido sulfuroso o bisulfito con una sustancia básica.

40 Puede hacerse uso de un producto sulfometilado de un condensado de fenol-formaldehído como el que se describe en el ejemplo de la Solicitud de Patente Japonesa Nº 10-203356.

[4] Se explica a continuación el compuesto de uretano acuoso (I).

El compuesto de uretano acuoso (I) es incluido como mejorador de la adherencia para principalmente promover la adherencia de la composición de adhesivo al material de resina.

45 El compuesto de uretano acuoso (I) preferiblemente tiene dos o más estructuras moleculares con aromáticos unidos mediante enlace metileno en su molécula.

Además, el compuesto de uretano acuoso (I) desarrolla no tan sólo la susodicha acción como mejorador de la adherencia, sino también una acción de represión de la fluidización de la capa de adhesivo a alta temperatura como agente reticulante flexible debido a la estructura molecular flexible.

Además, el compuesto de uretano acuoso (I) preferiblemente tiene dos o más grupos isocianato bloqueado termodisociable en su molécula, porque la adherencia puede ser promovida por medio de la reacción de reticulación con el hidrógeno activo que existe en las inmediaciones de la superficie del material de resina de poliéster como sustrato o de la composición de adhesivo como caucho adherido.

- 5 Además, el compuesto de uretano acuoso (I) preferiblemente tiene un grupo que es capaz de producir una sal o un grupo hidrófilo tal como una cadena de poliéster hidrófilo. Puede usarse agua como disolvente. Por la misma razón, el compuesto de uretano acuoso (I) es preferiblemente una resina acuosa.

- 10 Preferiblemente, el compuesto de uretano acuoso (I) es un producto de reacción de un 40-85% en peso de un compuesto de poliisocianato orgánico (α), un 5-35% en peso de un compuesto (β), un 5-35% en peso de un agente bloqueador (γ) y un 5-35% en peso de un compuesto (δ). Más preferiblemente, la cantidad del grupo isocianato bloqueado termodisociable en el peso molecular del producto de reacción es de un 0,5-11% en peso (calculado como NCO = 42). Además, si la cantidad es de un 0,50% en peso, puede incluirse otro compuesto (ϵ) que tenga un hidrógeno activo. En calidad del compuesto (ϵ), puede citarse como ejemplo un compuesto que tenga un hidrógeno activo en su molécula, como por ejemplo un alcohol tal como metanol o etanol, urea, tiourea, etc.

- 15 La estructura molecular con aromáticos unidos mediante enlace metileno es preferiblemente una estructura de metilendifenilo o polimetileno-polifenilo si el mismo tiene una estructura molecular relativamente lineal. Además, el peso molecular en la parte de la estructura molecular con aromáticos unidos mediante enlace metileno no está particularmente limitado, pero el peso molecular es preferiblemente de no más 6.000, y más preferiblemente de no más de 2.000. Cuando el peso molecular es de más de 6.000, deviene pequeña la difusión en el interior del sustrato, independientemente del considerablemente constante efecto de anclaje.

Asimismo, el peso molecular del compuesto de uretano acuoso (I) no está particularmente limitado, pero es preferiblemente de no más de 9.000, y más preferiblemente de no más de 5.000.

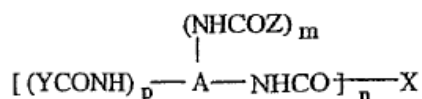
- 25 El compuesto (δ) no está particularmente limitado siempre que sea un compuesto que tenga al menos un hidrógeno activo y un grupo hidrófilo aniónico y/o no iónico. En calidad de los compuestos que tienen al menos un hidrógeno activo y un grupo hidrófilo aniónico, pueden citarse como ejemplos la taurina, la N-metiltaurina y la N-butiltaurina, y ácidos aminosulfónicos tales como ácido sulfanílico; ácidos aminocarboxílicos tales como glicina, alanina, etc. Asimismo, en calidad de los compuestos que tienen al menos un hidrógeno activo y un grupo hidrófilo no iónico, pueden citarse como ejemplo compuestos que tienen una cadena de poliéter hidrófilo.

- 30 En calidad del método para introducir un grupo hidrófilo aniónico, pueden citarse como ejemplos un método en el que se hace que una parte de un grupo isocianato terminal en el producto tras la reacción entre poliisocianato y poliol reaccione con una sal de un ácido orgánico que tiene un hidrógeno activo tal como taurina, N-metiltaurina o N-butiltaurina, o una sal sódica de ácido aminosulfónico tal como ácido sulfanílico; y un método en el que es introducido previamente un átomo de nitrógeno terciario añadiendo N-metil-dietanolamina en el paso de hacer que reaccionen el poliisocianato y el poliol, y tal átomo de nitrógeno terciario es cuaternizado con ácido dimetilsulfúrico.

- 35 En calidad del método para introducir el grupo hidrófilo tal como la cadena de poliéter hidrófilo, puede citarse como ejemplo un método en el que se hace que una parte de un grupo isocianato terminal en el producto tras la reacción de poliisocianato y poliol reaccione con un compuesto que tiene al menos un hidrógeno activo y una cadena de poliéter hidrófilo tal como polietilenglicolmonoalquiléter monofuncional que tiene un peso molecular de 350-3.000 (tal como los BROX 350, 550, 750, fabricados por la BP Chemical Co., Ltd.).

- 40 La cadena de poliéter hidrófilo de estos compuestos incluye al menos un 80%, y preferiblemente un 100%, de unidades de óxido de alquileo tales como óxido de etileno y/u óxido de propileno.

Asimismo, el compuesto de uretano acuoso (I) está preferiblemente representado por la fórmula general siguiente:



- 45 en la que A es un residuo de un compuesto de poliisocianato orgánico (α) tras la desorción del hidrógeno activo, Y es un residuo de un agente bloqueador termodisociable (γ) tras la desorción del hidrógeno activo, Z es un residuo de un compuesto (δ) tras la desorción del hidrógeno activo, X es un residuo de un compuesto (β) tras la desorción del hidrógeno activo, n es un entero de 2-4, y p+m es un entero de 2-4 ($m \geq 0,25$).

- 50 En calidad del poliisocianato orgánico (α) que tiene una estructura con aromáticos unidos mediante enlace metileno, puede hacerse mención de poliisocianato de metilendifenilo, poliisocianato de polimetileno-polifenilo, etc. Preferiblemente, dicho poliisocianato orgánico es poliisocianato de polimetileno-polifenilo que tiene un peso molecular de no más de 6.000, y más preferiblemente de no más de 40.000.

Asimismo, el compuesto (β) es un compuesto que tiene preferiblemente 2-4 hidrógenos activos y un peso molecular medio de no más de 5.000. En calidad del compuesto que tiene tal pluralidad de hidrógenos activos, se mencionan compuestos que son seleccionados de entre los miembros del grupo que consta de los siguientes (I)-(VII):

- (i) alcoholes polivalentes que tienen 2-4 grupos hidroxilo;
- 5 (ii) aminas polivalentes que tienen 2-4 grupos amino primarios y/o secundarios;
- (iii) aminoalcoholes que tienen 2-4 grupo(s) amino primarios y/o secundarios y grupo(s) hidroxilo;
- (iv) poliéster-polioles que tienen 2-4 grupos hidroxilo;
- (v) polibutadieno-polioles que tienen 2-4 grupos hidroxilo, y copolímeros de los mismos con otro monómero vinílico;
- 10 (vi) policloropreno-polioles que tienen 2-4 grupos hidroxilo, y copolímeros de los mismos con otro monómero vinílico;
- (vii) poliéter-polioles que tienen 2-4 grupos hidroxilo, tales como productos de poliadición con óxido de alquileo de C2-C4 de amina polivalente, fenol polihídrico y aminoalcohol, productos de poliadición con óxido de alquileo de C2-C4 de alcohol polivalente de C3 o más, copolímero de óxido de alquileo de C2-C4 o polímero de óxido de alquileo de C3-C4.
- 15

En calidad del compuesto de poliol que tiene de 2 a 4 grupos hidroxilo y un peso molecular medio de no más de 5.000, pueden también usarse los susodichos polioles que constituyen el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) siempre que su peso molecular medio sea de no más de 5.000. De entre ellos, el compuesto de poliol que tiene la estructura con aromáticos unidos mediante enlace metileno, tal como un producto de adición de bisfenol A con óxido de etileno, puede introducir la estructura con aromáticos unidos mediante enlace metileno no tan sólo en el residuo del isocianato orgánico (α) del compuesto de uretano acuoso (I), sino también en el residuo del compuesto (β).

En calidad del agente bloqueador termodisociable (γ) que aísla el grupo isocianato mediante tratamiento térmico, se mencionan los agentes bloqueadores de isocianato que son perfectamente conocidos.

25 El compuesto de uretano acuoso (I) puede ser fabricado mediante métodos de sintetización perfectamente conocidos tales como un método que está descrito en el documento JP-B-63-51474. Además de la resina de uretano acuoso de tipo termorreactivo que es sintetizada mediante los métodos anteriormente mencionados, pueden usarse productos comerciales tales como el ELASTRON BN27 y el ELASTRON BN77, que son fabricados por la Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd. El ELASTRON BN27 corresponde al compuesto que está representado por la fórmula general anteriormente mencionada, mientras que el ELASTRON BN77 corresponde a un compuesto que tiene $m = 0$ en la fórmula general. Puesto que la parte hidrofílica se encuentra en la parte X de la fórmula general, el ELASTRON BN77 también presenta hidrosolubilidad.

35 Además, algunas partes de la estructura molecular con aromáticos unidos mediante enlace metileno están dispuestas en la relativamente flexible cadena molecular del compuesto de uretano acuoso (I) a través de enlace uretano, de manera que cuando la parte de la estructura molecular con aromáticos unidos mediante enlace metileno queda estrechamente adherida al sustrato, las otras partes forman anclajes o IPN (red polimérica interpenetrante) en la composición de adhesivo, y por consiguiente puede obtenerse con eficacia el efecto de promoción de la adherencia.

40 Naturalmente, un compuesto que tenga una estructura molecular con aromáticos unidos mediante enlace metileno en su molécula puede ser simultáneamente añadido como agente promotor de la adherencia a la composición de adhesivo junto con el compuesto de uretano acuoso (I).

[5] Se explica a continuación el compuesto epoxídico alifático (D).

El compuesto epoxídico alifático es influido como agente reticulante de la composición de adhesivo.

45 El compuesto epoxídico alifático (D) es un compuesto que tiene preferiblemente no menos de dos, y más preferiblemente no menos de 4 grupos epoxi en su molécula.

Al devenir más polifuncional el grupo epoxi, se acentúa el efecto de represión de la deformación progresiva o fluencia por sometimiento a esfuerzo de la composición de adhesivo a temperaturas situadas dentro de la gama de las altas temperaturas, y deviene mayor la fuerza de adherencia a la alta temperatura.

50 Asimismo, el compuesto que tiene 2 o más grupos epoxi es preferiblemente un producto de reacción de alcoholes polivalentes y epíclorhidrina.

En calidad del compuesto epoxídico alifático, se mencionan glicidilésteres de ácido alifático, glicidiléteres de alcohol polivalente alifático y compuestos epoxídicos alifáticos cíclicos.

En calidad de este compuesto epoxídico se usan preferiblemente glicidilésteres de ácido alifático de cadena larga, lo cual es en particular la resina epoxi anteriormente mencionada, y glicidiléteres de alcohol polivalente.

- 5 Como ejemplos del compuesto epoxi (D), se mencionan productos de reacción entre alcohol polivalente y epiclorhidrina tales como dietilenglicol-diglicidiléter, polietilen-diglicidiléter, polipropilenglicol-diglicidiléter, neopentilglicol-diglicidiléter, 1,6-hexanodiol-diglicidiléter, glicerol-poliglicidiléter, trimetilolpropano-poliglicidiléter, poliglicerol-poliglicidiléter, pentaeritrol-poliglicidiléter, diglicerol-poliglicidiléter y sorbitol-poliglicidiléter.

- 10 De entre los productos de reacción entre alcohol polivalente y epiclorhidrina, son particularmente preferibles el poliglicerol-poliglicidiléter y el sorbitol-poliglicidiléter.

- 15 El grupo epoxi es polifuncional y presenta una menor disminución de la fuerza de adherencia a alta temperatura debido a la fluencia y a la deformación progresiva basada en el esfuerzo de la capa de adhesivo a alta temperatura, y tiene una estructura esquelética principal blanda y de cadena larga y es flexible, con lo cual se produce menos endurecimiento/encogimiento de la capa de adhesivo debido a la reticulación y deviene pequeña la disminución de la fuerza de adherencia debido a los esfuerzos de deformación internos.

En calidad del sorbitol-poliglicidiléter, del poliglicerol-poliglicidiléter y de la resina epoxi tipo novolac pueden usarse sustancias químicas de las que están disponibles comercialmente.

- 20 Un compuesto poliepoxídico de este tipo puede ser usado disolviéndolo en agua, o bien dispersándolo en agua mediante emulsionado. En la preparación de una emulsión, un compuesto poliepoxídico de este tipo es disuelto en agua tal cual es, o bien es disuelto en una pequeña cantidad de un disolvente, de ser necesario, y puede ser emulsionado en agua con un agente emulsionante conocido tal como alquilbencenosulfonato sódico, dioctilsulfosuccinato sódico y un producto de adición de nonilfenol con óxido de etileno.

[6] Se explican a continuación la sal metálica (E) y el óxido metálico (F).

- 25 La sal metálica (E) y el óxido metálico (F) son incluidos en calidad de carga económica en la composición de adhesivo y pueden impartir ductilidad y capacidad para absorber trabajo a la composición de adhesivo.

- 30 En calidad de la sal metálica y del óxido metálico, son preferibles las sales metálicas polivalentes y los óxidos metálicos polivalentes. El vocablo "metal" que aquí se usa sirve para designar metales análogos tales como boro, silicio, etc. La sal metálica polivalente y el óxido metálico polivalente preferiblemente presentan una menor acción de deterioro del material de resina tal como poliéster como sustrato por hidrólisis alcalina, en comparación con un álcali monovalente tal como hidróxido sódico. Adicionalmente, puede ser de esperar que se produzca un efecto de reticulación de polímeros que contengan un grupo carboxilo en la composición de adhesivo por medio de una interacción de formación de enlaces iónicos.

- 35 En calidad de la sal metálica polivalente, se mencionan sales tales como las que tienen la forma de sulfato, nitrato, acetato, carbonato, cloruro, hidróxido y silicato de metales bivalentes o polivalentes tales como el calcio, el magnesio, el cinc, el bario, el aluminio, el hierro, el níquel, etc.

En calidad del óxido metálico polivalente, se mencionan óxidos de magnesio, calcio, bario, cinc, aluminio, titanio, boro, silicio, bismuto, manganeso, hierro y níquel; o bentonita, sílice, zeolita, arcilla, talco, blanco satén y esmectita que contengan estos óxidos como elemento constituyente.

- 40 En general, estas sales metálicas polivalentes y estos óxidos metálicos polivalentes apenas se disuelven en un disolvente tal como agua, pero se dispersan fácilmente en la composición de adhesivo en lugar de experimentar disolución, de manera que actúan fácilmente como carga. Por consiguiente, estas sales metálicas y estos óxidos metálicos son preferiblemente añadidos en forma de finas partículas, y el tamaño de partículas de promedio de los mismos es de no más de 20 μm , y más preferiblemente, de no más de 5 μm . Puesto que el espesor de la capa de recubrimiento hecha de la composición de adhesivo es en general de aproximadamente varias μm a 50 μm en los hilos de las cubiertas, es deseable que el tamaño de partículas sea menor que el espesor anteriormente indicado.

- 45 Asimismo, la sal metálica y el óxido metálico pueden ser usados dispersándolos en agua con un agente surfactante conocido o un alto polímero hidrosoluble. En la invención, se obtiene una dispersión acuosa relativamente estable utilizando el polímero hidrosoluble (B) como coloide protector, pero la invención no queda limitada a tal método por cuanto que las sales metálicas y los óxidos metálicos pueden ser dispersados en agua.

- 50 [7] Se explica a continuación el látex de caucho (G).

En calidad del látex de caucho, puede usarse el látex de caucho que es perfectamente conocido.

Pueden mencionarse látex sintéticos tales como un látex de copolímero basado en un compuesto de vinilpiridina-dieno conjugado y su látex modificado, un látex de copolímero de estireno-butadieno y su látex modificado y un látex

de copolímero de acrilonitrilo-butadieno y su látex modificado; y un látex de caucho natural. Dichos látex pueden ser usados en solitario o bien en forma de una combinación de dos o más.

Además, el látex sintético puede contener un monómero que tenga un grupo funcional reticulable tal como un grupo carboxilo o un grupo epoxi que pueda experimentar reticulación con la matriz de la composición de adhesivo. Pueden usarse además látex modificados tales como látex modificados con carboxilo y látex modificados con epoxi.

En particular, cuando el látex contiene un grupo funcional reticulable para la matriz de la composición de adhesivo, mejora la resistencia al fracaso de la cohesión de la matriz, y por consiguiente se ven preferiblemente mejoradas la fuerza de adherencia inicial y la durabilidad de la adherencia en condiciones de sometimiento a esfuerzos de deformación.

En calidad del látex de copolímero basado en un compuesto de vinilpiridina-dieno conjugado puede usarse un copolímero que tenga una menor cantidad de butadieno y sea obtenido mediante un método de polimerización con alimentación multietápica sin deteriorar las características funcionales en materia de adherencia, como se describe en el documento WO 97/13818. En calidad de este látex nVp pueden usarse productos fabricados por la JSR Corporation, etc.

[8] Se explica a continuación el derivado de benceno (H) que tiene dos o más grupos isocianato (bloqueado).

En calidad del derivado de benceno (H) puede hacerse mención de derivados isocianáticos de benceno tales como el diisocianato de tolieno, el diisocianato de m-fenileno, el diisocianato de p-fenileno, el diisocianato de tetrametilxileno y el diisocianato de isopropenildimetilbencilo, o dímeros de los mismos.

[9] Se explica a continuación la composición porcentual de la composición de adhesivo.

[9-1] En el caso de la composición de adhesivo que contiene el polímero hidrosoluble (B) y el compuesto de uretano acuoso (I):

La cantidad del polímero hidrosoluble (B) es la misma que la mencionada anteriormente. Cuando el contenido de polímero hidrosoluble (B) es de menos de un 5% en peso, en peso seco, es demasiado pequeño y no puede obtenerse suficientemente el efecto de acrecentar la durabilidad a la termodeformación, la capacidad para absorber trabajo y similares en la composición de adhesivo, que es la finalidad perseguida con la adición del polímero hidrosoluble (B), mientras que cuando dicha cantidad es de más de un 75% en peso, la cantidad del alto polímero hidrosoluble (B) que está contenido en la composición de adhesivo se hace demasiado grande y la reticulación del polímero hidrosoluble (B) en la composición de adhesivo se hace menor y disminuye la fuerza de adherencia.

El compuesto de uretano acuoso (I) es preferible que sea 15-77%.

Cuando la cantidad es menor que un 15% en peso, la cantidad del compuesto de uretano acuoso (I) como mejorador de la adherencia se hace demasiado pequeño y la fuerza de adherencia disminuye desde la etapa inicial, mientras que cuando dicha cantidad es de más de un 77% en peso, las cantidades de los otros componentes en la composición de adhesivo devienen demasiado pequeñas y disminuye la fuerza de adherencia a alta temperatura o la fuerza de adherencia en condiciones de resistencia al calor.

Desde el punto de vista similar, la cantidad del polímero hidrosoluble (B) es preferiblemente de un 15-60%, y más en particular de un 18-45%, y la cantidad del compuesto de uretano acuoso (I) es preferiblemente de un 15-55%, y más en particular de un 18-55%.

Además de los componentes que han sido mencionados anteriormente, la composición de adhesivo [9-1] pueden contener adicionalmente al menos un componente seleccionado de entre los miembros del grupo que consta del compuesto epoxídico alifático (D), la sal metálica (E), el óxido metálico (F), el látex de caucho (G) y el derivado de benceno (H) que tiene dos o más grupos isocianato (bloqueado). Se explican a continuación las cantidades de mezcla en un caso de este tipo.

La cantidad de un compuesto epoxídico alifático (D) es preferiblemente de no más de un 70% en la composición de adhesivo, sobre la base del peso en seco.

Cuando dicha cantidad es de más de un 70% en peso, la composición de adhesivo deviene demasiado dura y disminuye la propiedad de fatiga en condiciones de sometimiento a esfuerzos de deformación tal como en el ensayo de fatiga con probeta tubular.

Desde un similar punto de vista, dicha cantidad es preferiblemente de no más de un 45%, y más en particular de un 10-30%.

En el caso en el que el compuesto (C) es un compuesto reticulable que contiene grupos epoxi tal como una resina novolac de cresol epoxi, el total de los "contenidos de compuesto epoxídico alifático (D) y de compuesto (C)" contenido en la composición de adhesivo es preferiblemente de un 9-70% o menos sobre la base del peso en seco de la composición de adhesivo.

5 Cuando dicha cantidad total es de menos de un 9% en peso, disminuye la cantidad de compuesto (C) y disminuye el efecto de suprimir el movimiento molecular de la composición de adhesivo debido a la reticulación, y por consiguiente se da una disminución de la fuerza de adherencia a alta temperatura, mientras que cuando dicha cantidad total es de más de un 70% en peso, la composición de adhesivo deviene demasiado dura y disminuye la propiedad de fatiga en condiciones de sometimiento a esfuerzos de deformación tal como en el ensayo de fatiga con probeta tubular.

10 La cantidad de la sal metálica (E) es preferiblemente de no más de un 50%. Cuando dicha cantidad es de más de un 50% en peso, disminuye la capacidad para absorber trabajo de la composición de adhesivo, con lo cual disminuye la fuerza de adherencia. Desde un similar punto de vista, dicha cantidad es preferiblemente de un 3-40%, y más en particular de un 5-25%.

La cantidad del óxido metálico (F) es preferiblemente de no más de un 50%. Cuando dicha cantidad es de más de un 50% en peso, también disminuye la capacidad para absorber trabajo, con lo cual disminuye la fuerza de adherencia. Desde un similar punto de vista, dicha cantidad es preferiblemente de un 3-40%, y más en particular de un 5-25%.

15 La cantidad del látex de caucho (G) es preferiblemente de no más de un 18%. Cuando dicha cantidad es de más de un 18%, la composición de adhesivo reacciona con el azufre, y la fuerza de adherencia disminuye debido a los esfuerzos de deformación basados en los esfuerzos internos. Desde un similar punto de vista, dicha cantidad es preferiblemente de no más de un 15%.

20 La cantidad del derivado de benceno (H) es preferiblemente de no más de un 50%. Cuando dicha cantidad es de más de un 50%, deviene baja la capacidad para absorber trabajo de la composición de adhesivo, con lo cual disminuye la fuerza de adherencia. Desde un similar punto de vista, dicha cantidad es preferiblemente de no más de un 20%.

25 Además, en cada uno de los susodichos componentes (A)-(H) pueden usarse dos o más clases de los respectivos constituyentes sin tener que quedar limitados a un constituyente. En este caso, la cantidad total estará preferiblemente situada dentro de las susodichas gamas de valores que se han indicado para las cantidades que constituyen la composición.

30 La composición de adhesivo según la invención convenientemente contiene los susodichos componentes (A)-(H) en calidad de los componentes principales, pero puede contener otro componente de resina acuosa tal como una resina de uretano acuosa que no contenga grupo funcional reticulable alguno o un copolímero basado en celulosa. En general, las cantidades de estos componentes acuosos son preferiblemente de no más de un 30% del peso en seco del adhesivo, si bien no quedan limitadas a ello.

Asimismo, cada componente puede ser usado disolviéndolo o dispersándolo en varios disolventes tales como agua o un disolvente orgánico en los pasos de producción y de aplicación de la composición de adhesivo.

35 Además, la cantidad de metal alcalino es preferiblemente de no más de un 2% en la composición de adhesivo sobre la base del peso en seco. Esto es debido al hecho de que cuando la composición de adhesivo es básica, el metal alcalino deteriora la molécula del material de resina como adherendo tal como poliéster por hidrólisis. Incluso cuando la composición de adhesivo no es básica, la cantidad de metal alcalino es preferiblemente de no más de un 2% por la razón que se indica a continuación: Concretamente, el componente de amina que es generado desde el componente acelerador de la vulcanización en el caucho en el paso de vulcanización en la fabricación de los artículos de caucho penetra en la composición de adhesivo para afectar al material de resina. En este punto deviene menor la cantidad de metal alcalino que interactúa con el grupo carboxilo del alto polímero hidrosoluble en la composición de adhesivo, y se obtiene el efecto de escudar al componente de amina que penetra en la composición de adhesivo, de manera que en el caso del poliéster se obtiene el efecto de hacer que se vea reducida la disminución de la tenacidad del hilo al disminuir la cantidad de metal alcalino contenido en la composición de adhesivo.

Por consiguiente, en el caso del material de resina tal como poliéster, es preferible hacer que disminuya la cantidad de metal alcalino incluido en la composición de adhesivo para lograr una composición de adhesivo que tenga una buena durabilidad a alta temperatura.

[10] Se explica a continuación el módulo de almacenamiento G' (a 60°C y a 200°C) de la composición de adhesivo.

50 En la susodicha composición de adhesivo, es importante reprimir la viscoelasticidad de la composición de adhesivo a cada temperatura. Particularmente en las cubiertas que no son para todo uso las deseables propiedades físicas de la composición de adhesivo son las de que la misma no sea reblandecida a una alta temperatura de aproximadamente 200°C, que es la temperatura que se da durante la rodadura en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación, y la de que a aproximadamente 60°C, que es la temperatura que se da en las condiciones habituales de rodadura, dicha composición de adhesivo sea flexible a los esfuerzos de deformación y presente un alto grado de flexibilidad, y se mantenga la dureza.

La composición de adhesivo según la invención preferiblemente tiene un módulo de almacenamiento G' de no más de 10^9 cuando la viscoelasticidad dinámica es medida a 60°C y a una frecuencia de 10 Hz usando un dispositivo de medición de la viscoelasticidad dinámica del tipo de los de placas. Cuando dicho módulo de almacenamiento es de más de 10^9 , el material pasa en general a adquirir un estado prácticamente vítreo, y la durabilidad en la cubierta disminuye en la rodadura en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación o en el ensayo de fatiga con probeta tubular. Desde un similar punto de vista, dicho módulo de almacenamiento es más preferiblemente de no más de 10^8 . Un efecto de este tipo es obtenido mediante la acción del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) o del alto polímero hidrosoluble (B).

Asimismo, el módulo de almacenamiento G' es preferiblemente de no menos de 10^6 a 200°C y a una frecuencia de 10 Hz. A alta temperatura es característico el hecho de que el módulo a aproximadamente 200°C se ve mejorado por la unión intermolecular de la matriz de la composición de adhesivo o la reticulación del grupo funcional que está contenido en el polímero termoplástico de alto peso molecular (A) o en el alto polímero hidrosoluble (B), con lo cual se establece una región llamada región de plató extenso (el módulo de almacenamiento es de aproximadamente 10^6 - 10^8). Cuando el módulo de almacenamiento G' es de menos de 10^6 , el material entra en general en una región de bajo módulo cercana a la de un agente del tipo de los que reciben el nombre de agentes que imparten pegajosidad, y la composición de adhesivo deviene desfavorablemente propensa a experimentar deformación y rotura por efecto del calor en la rodadura de la cubierta a alta temperatura.

Así, una de las características preferibles para obtener una composición de adhesivo que tenga una buena durabilidad a alta temperatura y en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación es la de que el control del módulo de almacenamiento G' a 60°C para mantener la flexibilidad sea establecido simultáneamente junto con el control del reblandecimiento y el mantenimiento de un alto módulo de almacenamiento G' a una alta temperatura de 200°C .

[11] Se explica a continuación la cantidad de calor de reacción integrada de la composición de adhesivo.

Puesto que la cantidad de calor de reacción integrada está interrelacionada con el calor de reacción basado en la reacción entre un enlace doble de carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alilo y azufre, la cantidad de enlaces dobles de los anteriormente mencionados puede ser evaluada a partir de tal cantidad.

Es preferible que la cantidad de calor de reacción integrada por 1 g de la composición de adhesivo secada sea de no más de 85 J (julios) cuando se hace que 100 partes en peso en seco de la composición de adhesivo y 10 partes en peso de azufre reaccionen entre sí a 160°C por espacio de 90 minutos según el método que se describe en el ejemplo.

Cuando dicha cantidad de calor es de más de 85 J, deviene notable la disminución de la fuerza de adherencia tras el deterioro térmico y de la cantidad de caucho adherido, y en particular el porcentaje de caucho adherido es en contra de lo deseado no superior al nivel C según la Tabla 14. Como resultado de ello, se produce un empeoramiento de la fuerza de adherencia global en condiciones de resistencia al calor y del nivel de caucho adherido.

Esto es debido al hecho de que al verse la reacción de vulcanización acelerada por el estímulo térmico, el caucho es endurecido, con lo cual disminuye la propiedad de relajación de esfuerzos gracias a la blandura que es inherente al polímero termoplástico de alto peso molecular (A), y es asimismo creado esfuerzo como acompañamiento al confinamiento de la cadena molecular debido a la reticulación, y por consiguiente deviene notable el empeoramiento de la adherencia química debido a la vulcanización. Desde un similar punto de vista, dicha cantidad de calor es más preferiblemente de no más de 65 J.

Además, la reactividad de la composición de adhesivo para con el azufre puede ser determinada midiendo la cantidad de calor de reacción a la temperatura de vulcanización usando el método que se define en el ejemplo según la invención.

El efecto de definir la cantidad de calor de reacción integrada para que se mantenga situada dentro de una gama de valores predeterminada es obtenido en un método de adherencia en el que un agente vulcanizante incluido en cualquiera de los miembros del grupo que consta de un adherendo de un material de resina sintética tal como fibra sintética y un adherendo de una composición de caucho que contiene un agente vulcanizante tal como azufre migra para pasar a la composición de adhesivo, y por consiguiente la composición de adhesivo puede ser reticulada por tal agente vulcanizante.

En calidad del agente vulcanizante, se mencionan el azufre; compuestos de polisulfuro de tiuram tales como disulfuro de tetrametiltiuram y tetrasulfuro de dipentametilentiuram; agentes vulcanizantes orgánicos tales como 4,4-ditiomorfolina, p-quinonadioxima, p,p'-dibenzoquinonadioxima e imida de azufre cíclica.

[12] Se explica a continuación el material de resina.

Un material de resina que tiene adherida a su superficie una composición de adhesivo puede ser preparado aplicando la susodicha composición de adhesivo a la superficie de un material de resina tal como resina de poliéster, resina de poliamida aromática o resina acrílica y sometándolo a un adecuado tratamiento térmico.

En calidad del material de resina al que queda adherida la composición de adhesivo según la invención, es particularmente preferible un material de resina de poliéster. El poliéster es un alto polímero que tiene enlaces estéricos en su cadena principal, siendo la forma de enlace de la unidad que se repite en la cadena principal en no menos de un 80% la forma de enlace estérico. Un poliéster de este tipo es obtenido mediante condensación por medio de una reacción de esterificación o reacción de intercambio de éster entre un glicol tal como etilenglicol, propilenglicol, butilenglicol, metoxipolietilenglicol o pentaeritritol y un ácido dicarboxílico tal como ácido tereftálico, ácido isoftálico o un derivado dimetilico del mismo. El poliéster más representativo es el tereftalato de polietileno y el naftalato de polietileno.

Además del susodicho material de resina de poliéster, se mencionan materiales de resina de poliamida alifática tales como el nilón 6, el nilón 6,6 y el nilón 4,6, y materiales de resina de poliamida aromática tales como parafenileno-tereftalamida.

En cuanto a la forma de estos materiales de resina, se mencionan las formas de un hilo, un cable, una película, un filamento, un filamento cortado, una tela de hilo, una lona, una fibra corta y una tela no tejida. En particular, para reforzar un artículo de caucho tal como una cubierta o una cinta transportadora se usa preferiblemente un hilo que es obtenido retorciendo una pluralidad de filamentos del susodicho material de resina.

Un hilo de este tipo comprende una torsión de doblado y una torsión de cable de las fibras sintéticas, siendo preferible que el coeficiente de torsión N1 de la torsión de doblado sea de 0-0,70 y que el coeficiente de torsión N2 de la torsión de cable sea de 0,12-0,90 según queda definido por las siguientes ecuaciones (1) y (2).

$$N1 = n1 \times (0,125 \times D1/\rho)^{1/2} \times 10^{-3} \quad (1)$$

$$N2 = n2 \times (0,125 \times D2/\rho)^{1/2} \times 10^{-3} \quad (2)$$

donde D1 es el número indicado en decitex del manajo de torsión de doblado, D2 es el número total indicado en decitex, n1 es el número de torsiones de doblado (vueltas/10 cm), n2 es el número de torsiones de cable (vueltas/10 cm) y ρ es la gravedad específica de la fibra orgánica.

Cuando el coeficiente de torsión N1 de la torsión de doblado es de más de 0,70, deviene bajo el módulo de elasticidad del hilo. Más preferiblemente, dicho coeficiente de torsión es de 0,15-0,60. Por otro lado, cuando el coeficiente de torsión N2 de la torsión de cable es de menos de 0,12, el hilo tiende a devenir "desenmarañado", con lo que empeora la trabajabilidad. A fin de mantener el módulo de elasticidad del hilo, dicho coeficiente de torsión es preferiblemente de no más de 0,9, y más preferiblemente es de 0,18-0,75.

Asimismo, la cantidad de composición de adhesivo que recubre al susodicho hilo es preferiblemente de un 0,5-6,0% en peso referido al peso en seco del hilo.

Además, al alcanzar un excesivo nivel de dureza la rigidez del hilo tratado con la composición de adhesivo según la invención, la resistencia a la fatiga en el ensayo de fatiga con probeta tubular deviene baja en contra de lo deseado. En un hilo en el que la composición de adhesivo según la invención es adherida a un hilo de cubierta de tereftalato de polietileno como material de resina que tiene una estructura de torsión de 1670 dtex/2, un número de torsiones de cable de 40 vueltas/10 cm y un número de torsiones de doblado de 40 vueltas/10 cm en una cantidad de aproximadamente un 2,0-2,5% en peso en seco referido al peso del hilo, la rigidez del hilo tipo Galley es preferiblemente de no más de 150 mN, y más preferiblemente de no más de 100 mN. Cuando la rigidez del hilo es de más de 150 mN, el hilo deviene demasiado duro y deviene corta la vida activa según determinación efectuada en el ensayo de fatiga con probeta tubular.

Además, después de haber sido el hilo tratado con la composición de adhesivo, el ablandamiento de un hilo de este tipo puede ser efectuado mediante un dispositivo de ablandamiento de hilos.

El procedimiento de recubrimiento no está particularmente limitado, y puede seleccionarse un procedimiento adecuado tal como un método según el cual se sumerge al material de resina en la composición de adhesivo, un método según el cual se aplica la composición de adhesivo como recubrimiento con un pincel, y un método según el cual la composición de adhesivo es aplicada por pulverización, de ser necesario.

En el tratamiento de recubrimiento, es preferible que la composición de adhesivo esté disuelta en varios tipos de disolvente para disminuir la viscosidad de la misma, porque ello facilita el trabajo de aplicación. Un disolvente de este tipo es preferiblemente agua por razones medioambientales.

Es preferible que el material de resina con la composición de adhesivo aplicada como recubrimiento sobre su superficie sea secado por ejemplo a una temperatura de 100°C-200°C y sea a continuación sometido a un tratamiento térmico a una temperatura superior a la temperatura de transición vítrea del polímero que constituye el material de resina, y preferiblemente no inferior a una temperatura igual a la temperatura de fusión del polímero - 70°C pero no superior a una temperatura igual a la temperatura de fusión del polímero - 10°C. Cuando dicha temperatura es inferior a la temperatura de transición vítrea del polímero, la movilidad molecular del polímero deja que desear y no puede darse una suficiente interacción entre el componente promotor de la adherencia de la

composición de adhesivo y el polímero, y por consiguiente no se obtiene la fuerza de unión entre la composición de adhesivo y el material de resina.

Los materiales de resina pueden ser previamente sometidos a un tratamiento previo tal como un tratamiento con haz electrónico, con microondas, con descarga corona o con plasma.

- 5 El material de resina así obtenido y recubierto con la composición de adhesivo puede ser embebido directamente en un caucho no curado y adherido por vulcanización para obtener una buena adherencia. Además, el material de resina recubierto con la composición de adhesivo puede ser adherido al caucho mediante un método en el que el material de resina es recubierto con una solución de tratamiento que contiene una composición de RFL preparada mediante un método perfectamente conocido, y dicho material de resina es a continuación embebido en el caucho no curado para llevar a cabo la vulcanización.

- 10 La solución de tratamiento que contiene la composición de RFL es, por ejemplo, una combinación de condensado inicial de resorcina-formalina/látex de caucho (como por ejemplo una emulsión al 30-60% de látex de butadieno-estireno, látex de polímero de vinilpiridina-estireno-butadieno o algo similar) = 1:2-1:20 (proporción en peso), y puede contener un mejorador de la adherencia que tenga una estructura con aromáticos unidos mediante enlace metileno tal como un condensado de resorcina-formalina obtenido mediante reacción novolac, o una dispersión acuosa de un isocianato bloqueado que contenga dipoliisocianato de metilendifenilo, etc., de ser necesario.

- 15 Como método para preparar una solución de RFL madurada, hay un método de maduración que se desarrolla en dos pasos y en el que se mezclan agua, resorcina y/o condensado de resorcina-formaldehído, formaldehído y un álcali y se lleva a cabo hasta cierto punto la condensación entre la resorcina y el formaldehído y la solución resultante es mezclada con un látex de caucho y sometida a adicional maduración, y un método que se desarrolla en un solo paso y en el que se mezclan desde la primera etapa agua, resorcina y/o condensado de resorcina-formaldehído, formaldehído, un álcali y un látex de caucho, y se procede a la maduración. Puede usarse cualquiera de estos métodos.

- 20 En el método de maduración que se desarrolla en un solo paso, puesto que un líquido de látex de caucho contiene en general una gran cantidad de un álcali para mantener la estabilidad de la dispersión del mismo, aunque no se añada catalizador alcalino para hacer que reaccionen la resorcina y el formaldehído, podría obtenerse una solución de RFL madurada mezclando la resorcina (o el condensado de resorcina-formaldehído) y el formaldehído y el líquido de látex de caucho. En la invención, el método para obtener una solución de RFL madurada mediante el álcali que está contenido en el látex de caucho está ilustrado mediante el ejemplo de mezcla T-2 de los ejemplos siguientes.
- 25 La disminución del contenido de álcali que va incluido en la solución de RFL en un método de maduración de este tipo es preferible cuando el adherendo es un material tal como poliéster, que se ve fácilmente deteriorado al ser sometido a la acción del calor.

- 30 Como método para tratar a un hilo con una solución de tratamiento que contiene RFL, el hilo es cubierto con la composición de la solución de tratamiento de RFL en una cantidad de un 0,5-6,0% en peso, y preferiblemente de un 2-6% en peso referido al peso en seco del hilo. El hilo recubierto es secado (p. ej. a una temperatura de 100-150°C) y es adicionalmente sometido a un tratamiento térmico a una temperatura de 200-250°C.

[13] Se explican a continuación artículos de caucho y cubiertas neumáticas:

- 35 En calidad del artículo de caucho a reforzar con el material de resina recubierto con la composición de adhesivo según la invención, se mencionan una cubierta, una cinta transportadora, una correa, una manguera, un amortiguador de aire, etc.

En el caso de una cubierta neumática, el artículo de caucho puede ser preferiblemente aplicado a un elemento de caucho tal como una tela de la carcasa o una capa de refuerzo del cinturón.

En la descripción que se da a continuación se hace referencia a los dibujos acompañantes, en los cuales:

La Fig. 1 es una vista en perspectiva de una máquina de pruebas tipo Galley.

- 45 La Fig. 2 es una vista ampliada de una parte principal de la Fig. 1.

En los siguientes ejemplos, ha de entenderse que solamente los ejemplos 43-67, 68-77, 82, 83, 88 y 89 están dentro del alcance de la invención reivindicada.

Se describe más ampliamente a continuación la invención, si bien el alcance de la invención no queda limitado a estos ejemplos.

- 50 Además, la concentración de sólidos en los ejemplos es medida según un método de medición de un componente involátil de un adhesivo de entre los métodos de medición de "Otros Adhesivos" de la norma JIS K6833 (JIS = Normas Industriales Japonesas).

Los componentes usados en los ejemplos son los siguientes:

ES 2 388 534 T3

Polímero A

Ejemplos de productos: A-1, A-2, A-3, A-4, A-5, A-8, A-9

Productos de los Ejemplos Comparativos: A-6, A-7

A-1 EPOCLOTH K1010E; fabricado por la Nippon Shokubai Co., Ltd.

5 Concentración de sólidos: 40%

(emulsión de copolímero basado en acrílo-estireno que contiene grupos 2-oxazolina)

Tg del polímero: -50°C, Cantidad de grupos oxazolina: 0,9 (mmoles/g, como sólido)

A-2 EPOCLOTH K1030E; fabricado por la Nippon Shokubai Co., Ltd.

Concentración de sólidos: 40%

10 (emulsión de copolímero basado en acrílo-estireno que contiene grupos 2-oxazolina)

Tg del polímero: 50°C, Cantidad de grupos oxazolina: 0,9 (mmoles/g, como sólido)

A-3 EPOCLOTH K2030E; fabricado por la Nippon Shokubai Co., Ltd.

Concentración de sólidos: 40%

(emulsión de copolímero del tipo de acrílo-estireno que contiene grupos 2-oxazolina)

15 Tg del polímero: 50°C, Cantidad de grupos oxazolina: 1,8 (mmoles/g, como sólido)

A-4 Polímero del Ejemplo de Síntesis 1 (el método de preparación será descrito más adelante)

(emulsión de copolímero basado en estireno que contiene grupos 2-oxazolina)

Tg del polímero: 140°C

A-5 Polímero del Ejemplo de Síntesis 2 (el método de preparación será descrito más adelante)

20 (emulsión de copolímero basado en acrílo-estireno-butadieno y que contiene grupos 2-oxazolina, si bien el butadieno está incluido en una cantidad de no más de un 10% como porcentaje de la composición de monómeros)

A-6 Polímero del Ejemplo de Síntesis 3 (el método de preparación será descrito más adelante)

25 (emulsión de copolímero basado en acrílo-estireno-butadieno y que contiene grupos 2-oxazolina, si bien el butadieno está incluido en una cantidad de más de un 10% como proporción de la composición de monómeros)

A-7 Polímero del Ejemplo de Síntesis 4 (el método de preparación será descrito más adelante)

(emulsión de copolímero basado en acrílo-estireno y que no contiene grupos oxazolina)

A-8 Polímero del Ejemplo de Síntesis 5 (el método de preparación será descrito más adelante)

(emulsión de copolímero acrílico que contiene grupos isocianato bloqueado)

30 A-9 Polímero del Ejemplo de Síntesis 6 (el método de preparación será descrito más adelante)

(emulsión de copolímero basado en uretano que contiene un grupo hidrazino)

Polímero hidrosoluble B

Ejemplos de productos: B-1, B-2, B-3, B-4, B-5, B-6

B-1 ISOBAM 10; fabricado por Kuraray Co., Ltd.

35 Contenido de sólidos: 100%

(copolímero de isobutileno y anhídrido maleico)

Peso molecular: 160.000~170.000

B-2 ISOBAM 04; fabricado por Kuraray Co., Ltd.

ES 2 388 534 T3

- Contenido de sólidos: 100%
(copolímero de isobutileno y anhídrido maleico)
Peso molecular: 55.000~65.000
B-3 ISOBAM 110; de Kuraray Co., Ltd.
- 5 Contenido de sólidos: 100%
(derivado de copolímero de isobutileno y anhídrido maleico, obtenido haciendo que la unidad de anhídrido maleico reaccione con amoniaco para formar una unidad de monoamida de ácido maleico y llevando a cabo el cierre del anillo con calentamiento para formar una unidad de maleimida))
Peso molecular: 190.000~200.000
- 10 B-4 JULIMER AC-10L; fabricado por Nippon Junyaku Co., Ltd.
Ácido poliacrílico
B-5 SCRIPSET 520; fabricado por Monsanto
(copolímero de estireno-anhídrido maleico; peso molecular: 350.000)
B-6 Polímero del Ejemplo de Síntesis 7 (el método de preparación será descrito más adelante)
- 15 Contenido de sólidos: 100%
(copolímero de aliléter-anhídrido maleico; peso molecular: 27.000) Compuesto (C)
Ejemplos de productos: C-1, C-2, C-3, C-4, C-5, C-6.
C-1 DELION PAS-037; fabricado por Takemoto Yushi Co., Ltd.
(difenilmetano bis(4,4'-carbamoil-ε-caprolactama): que incluye una estructura molecular de diisocianato de difenilmetano y un agente bloqueador)
- 20 Concentración de sólidos: 27,5%
C-2 GRILBOND IL-6; fabricado por EMS-CHEMIE AG
(Diisocianato de difenilmetano bloqueado con caprolactama; incluyendo diisocianato de difenilmetano y un agente bloqueador)
- 25 Concentración de sólidos: 50%
C-3 PENACOLITE R-50; fabricado por la Indspec Chem. Co.
(Condensado de resorcina y formaldehído mediante reacción novolac)
Concentración de sólidos: 50%
C-4 DENABOND-AF; fabricado por Nagase Kasei Kogyo Co., Ltd.
- 30 (Condensado de clorofenol y formaldehído y resorcinol)
Concentración de sólidos: 30%
C-5 Polímero del Ejemplo de Síntesis 8 (el método de preparación será descrito más adelante)
(Producto sulfometilado de condensado de resorcina-formaldehído mediante reacción novolac)
C-6 ARLDITE ECN1400; fabricado por Asahi Chiba Co., Ltd.
- 35 Concentración de sólidos: 40%
(Dispersión acuosa al 40% de resina novolac de cresol epoxi, pH 7,5, índice epoxi 0,44 (equivalentes/100 g, como sólido))
Compuesto de Uretano Acuoso (I)
Ejemplos de productos: I-1, I-2, I-3, I-4;

ES 2 388 534 T3

- I-1 Polímero del Ejemplo de Síntesis 9 (el método de preparación será descrito más adelante)
(Resina de uretano acuosa de tipo termorreactivo que contiene poliisocianato de polifenileno-polimetileno)
I-2 ELASTRON BN27; fabricado por la Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.
Concentración de sólidos: 30%
- 5 (Resina de uretano acuosa de tipo termorreactivo que tiene una estructura molecular de metilendifenilo)
I-3 Polímero del Ejemplo de Síntesis 10 (el método de preparación será descrito más adelante)
(Resina de uretano acuosa de tipo termorreactivo que contiene poliisocianato de polifenileno-polimetileno)
I-4 ELASTRON BN77; fabricado por Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.
Concentración de sólidos: 31%
- 10 (Resina de uretano acuosa de tipo termorreactivo que tiene una estructura molecular de metilendifenilo)
(D) Compuesto Epoxídico Alifático
Ejemplos de productos: D-1, D-2
D-1 DENAKOL EX614B; fabricado por Nagase Kasei Kogyo Co., Ltd.
(Poliglicidiléter de sorbitol)
- 15 D-2 SR-AGL; fabricado por Sakamoto Yakuhin Kogyo Co., Ltd.
(Poliglicidiléter de poliglicerina)
(E) Sal Metálica
Ejemplos de productos: E-1, E-2
E-1 WHITON P-30; fabricado por Shiraishi Calcium Co., Ltd.
- 20 (Carbonato cálcico); Tamaño de partículas promedio 0,15 μm
E-2 Hidróxido de aluminio; reactivo que está disponible comercialmente, fabricado por Wako Junyaku Co., Ltd.
(F) Óxido Metálico
Ejemplo de producto: F-1
F-1 FINEX-75; fabricado por Sakai Kagaku Kogyo Co., Ltd.
- 25 (Óxido de cinc); Tamaño de partículas promedio 0,01 μm .
(G) Látex de caucho
Ejemplos de productos: G-1, G-2
G-1 JSR2108; fabricado por JSR Corporation
Concentración de sólidos: 40%
- 30 (látex de copolímero de estireno-butadieno (látex SBR))
G-2 Polímero del Ejemplo de Síntesis 11 (el método de preparación será descrito más adelante)
(látex de copolímero de vinilpiridina-butadieno-estireno (nombre: látex nVp)
Derivado de benceno que contiene dos o más grupos isocianato (bloqueado) (H)
Ejemplo de producto: H-1
- 35 H-1 Thanecure T9; fabricado por TSE Industry Inc.
(1,3-bis(3-isocianato-4-metilfenil)-1,2-diazetidín-2,4-diona; dímero de diisocianato de tolieno)
Contenido de sólidos: 100%

(1) Método de preparación del polímero termoplástico de alto peso molecular (A)

a) Ejemplo de Síntesis 1 (A-4)

En un matraz provisto de un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un embudo de goteo se cargan 782,4 partes de agua desionizada y 128 partes de solución acuosa al 15% de HITENOL N-08 (sulfato amónico de polioxietileno nonilfeniléter, fabricado por Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), lo cual es ajustado a un pH de 9,0 con una adecuada cantidad de agua amoniacal al 28%, efectuándose a continuación calentamiento hasta 70°C mientras se hace circular lentamente un gas nitrógeno. Se vierten al interior de ello 64 partes de solución acuosa al 5% de persulfato potásico, y luego se añade gota a gota por espacio de 3 horas una mezcla de monómeros preparada previamente que comprende 576 partes de estireno y 64 partes de 2-isopropenil-2-oxazolina. Durante la reacción se siguió aportando por soplado el gas nitrógeno y la temperatura dentro del matraz fue mantenida al nivel de 70±1°C. Incluso tras la adición gota a gota, se mantiene la misma temperatura por espacio de 2 horas, y la temperatura interior es luego incrementada hasta 80°C, y se lleva a cabo agitación por espacio de 1 hora para concluir la reacción. A continuación se efectúa enfriamiento para así obtener una dispersión acuosa de un polímero que contiene grupos 2-oxazolina y tiene un 39,5% de materia involátil y un pH de 8,0.

La presencia de los grupos 2-oxazolina en la dispersión acuosa resultante es confirmada mediante un espectrofotómetro de infrarrojos según la transformada de Fourier (FT-IR) sobre la base de la fuerte absorción del enlace doble de carbono-nitrógeno en el grupo 2-oxazolina (número de onda 1655-1657 cm⁻¹).

b) Ejemplo de Síntesis 2 (A-5)

Se repite el mismo procedimiento como en el Ejemplo de Síntesis 1, exceptuando el hecho de que la mezcla de monómeros previamente preparada comprende 18,8 partes de 1,3-butadieno, 557,2 partes de estireno y 64 partes de 2-isopropenil-2-oxazolina, con lo cual se obtiene una dispersión acuosa de un polímero con contenido de grupos 2-oxazolina que tiene un 39,3% de materia involátil y un pH de 8,0.

La presencia de los grupos 2-oxazolina es confirmada de la misma manera como se ha mencionado anteriormente.

c) Ejemplo de Síntesis 3 (A-6)

Se repite el mismo procedimiento como en el Ejemplo de Síntesis 1, exceptuando el hecho de que la mezcla de monómeros previamente preparada comprende 105 partes de 1,3-butadieno, 471 partes de estireno y 64 partes de 2-isopropenil-2-oxazolina, con lo cual se obtiene una dispersión acuosa de un polímero que contiene grupos 2-oxazolina y tiene un 40,1% de materia involátil y un pH de 8,0.

La presencia de los grupos 2-oxazolina es confirmada de la misma manera que se ha mencionado anteriormente.

d) Ejemplo de Síntesis 4 (A-7)

Se repite el mismo procedimiento como en el Ejemplo de Síntesis 1, exceptuando el hecho de que la mezcla de monómeros previamente preparada comprende 2200 partes de acrilato de butilo y 432 partes de estireno, con lo cual se obtiene una dispersión acuosa de un polímero que tiene un 39,5% de materia involátil y un pH de 8,0.

e) Ejemplo de Síntesis 5 (A-8)

I) Síntesis del monómero de acrilato de uretano que contiene el grupo isocianato bloqueado a polimerizar

En un matraz de cuatro cuellos provisto de un agitador, un condensador y un termómetro se cargan 1500 partes de adipato 3-metilpentano que tiene un peso molecular de 500, 134 partes de trimetilolpropano y 1464 partes de isocianato de tetrametilxilileno. Ello es a continuación calentado hasta 100°C, y se hace que estos ingredientes reaccionen por espacio de 5 horas para así obtener un prepolímero con isocianato terminal polifuncional (porcentaje del contenido de NCO 4,1%). La temperatura del producto es entonces ajustada a 60°C, y se añaden 174 partes de metacrilato de β-hidroxietilo para llevar a cabo la reacción por espacio de 2 horas. A continuación son añadidas adicionalmente 130 partes de metiletilcetoxima para llevar a cabo la reacción por espacio de 2 horas, con lo cual se obtiene acrilato de uretano.

II) Preparación de la mezcla de monómeros para polimerización en emulsión

Se cargan en el interior de un vaso 125 partes de un agua sometida a intercambio iónico, a lo cual se añaden 10 partes de NOIGEN EA190D (agente surfactante de tipo iniónico, fabricado por la Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.) y 15 partes de PLYSURF A-215E (agente surfactante de tipo aniónico, fabricado por la Daiichi Kogyo Seiyaku Co., Ltd.), que son disueltas uniformemente en dicha agua con agitación. Entonces se añaden y se emulsionan plenamente en el agua para así obtener una mezcla de monómeros 130 partes del acrilato de uretano obtenido en el susodicho paso I, 250 partes de acrilato de etilo, 100 partes de acrilato de butilo, 10 partes de N-metilolacrilamida y 10 partes de ácido acrílico.

III) Polimerización de emulsión de la emulsión de copolímero acrílico que contiene el grupo isocianato bloqueado

Se sustituye plenamente con nitrógeno la atmósfera del interior de un matraz cilíndrico provisto de un agitador, dos embudos de goteo, un condensador y un termómetro. Se introducen entonces en dicho matraz 250 partes de un agua sometida a intercambio iónico y se añade 1 parte de PLYSURF A-215E con agitación y con calentamiento hasta 70°C, y se añaden a ello 20 partes de la mezcla de monómeros obtenida en el paso II. Después de haber transcurrido 15 minutos, se añaden 25 partes de una solución acuosa al 5% de persulfato sódico para iniciar la polimerización por espacio de 15 minutos.

A continuación se añaden gota a gota a lo largo de un periodo de tiempo de 3 horas 630 partes de la mezcla de monómeros restante y 25 partes de solución acuosa al 5% de persulfato sódico, y se efectúa polimerización. Tras haber transcurrido 30 minutos desde la conclusión del goteo, se añaden gota a gota a lo largo de un periodo de tiempo de 1 hora 50 partes de solución acuosa al 5% de persulfato sódico. A continuación se efectúa enfriamiento y filtración a través de una tela metálica de un tamaño de tamiz de 200, para así obtener una emulsión. Esta emulsión tiene una concentración de sólidos de un 50%.

f) Ejemplo de Síntesis 6 (A-9) (Véase: Ejemplo de Síntesis 1 de la JP-A-10-139839)

En el interior de un matraz de cuatro cuellos provisto de un condensador de reflujo, un termómetro y un agitador se cargan 80 partes en peso de policaprolactona (fabricada por la Daicel Chemical Industries Ltd.; peso molecular 2.000), 99,9 partes en peso de diisocianato de isoforona, 30 partes en peso de ácido dimetilolpropiónico, 100 partes en peso de poliéster-poliol (ERITEL 3320 peso molecular 2.000, fabricado por la Unitika Ltd.), 28,1 partes en peso de un producto de adición de ácido acrílico-diglicidiléter de propilenglicol (fabricado por la Kyoeisha Kagaku Co., Ltd.), 30 partes en peso de N-metilpirrolidona y 150 partes en peso de acetato de etilo, siendo dichos ingredientes agitados en una atmósfera de nitrógeno y calentados hasta 90°C, y entonces se lleva a cabo la reacción del uretano a esta temperatura por espacio de 1 hora. A continuación se efectúa enfriamiento hasta 40°C para así obtener un prepolímero que tiene un NCO terminal. Entonces se añaden al prepolímero 20 partes en peso de trietilamina, y se añaden después de la neutralización 600 partes en peso de un agua sometida a intercambio iónico. Entonces se añaden al sistema de reacción 12,0 partes en peso de dihidrazida de ácido adípico y se efectúa agitación a 50°C por espacio de 1 hora, y a continuación se separa por destilación el acetato de etilo bajo presión reducida y se efectúa dilución en agua para así obtener un contenido de sólidos de un 30%, con lo cual se obtiene una emulsión de copolímero basado en uretano que tiene hidrazina terminal.

El peso molecular medio en peso (Mw) convertido en poliestireno es de 35.000 según medición efectuada por GPC (cromatografía de infiltración sobre gel).

(2) Método de preparación del polímero hidrosoluble (B)

a) Ejemplo de Síntesis 7 (B-6)

En el interior de un recipiente de reacción de vidrio provisto de un termómetro, un agitador, un embudo de goteo, un tubo de introducción de nitrógeno y un condensador de reflujo se cargan 336 partes de éter alílico de metoxi-6-etilenglicol (fabricado por la NOF Corporation), 98,0 partes de anhídrido maleico, 6,0 partes de peróxido de benzoilo y 566,0 partes de tolueno. Después de haber sido la atmósfera interior del recipiente sustituida con nitrógeno con agitación, se efectúa calentamiento hasta 80°C y se mantiene esta temperatura por espacio de 4 horas para que vaya desarrollándose la reacción. Tras haber sido separado por destilación el tolueno a 110°C bajo una presión reducida de 1333 Pa (10 mm Hg), el interior es ajustado a una temperatura normal y una presión normal para así obtener un copolímero de éter alílico-anhídrido maleico que tiene un peso molecular medio en peso de 27.000 (conversión en polietilenglicol).

(3) Método de preparación del compuesto (C)

a) Ejemplo de Síntesis 8 (C-5)

En el interior de un recipiente de reacción provisto de un termómetro, un agitador, un condensador de reflujo y un embudo de goteo se cargan 100 partes en peso de resorcina, 16,3 partes en peso de agua y 0,16 partes en peso de ácido paratoluensulfónico, que son disueltas a temperatura ambiente y a las cuales se añaden gota a gota 97,7 partes en peso de solución de formalina al 37% a lo largo de un periodo de tiempo de 0,5 horas con agitación a 110°C. Tras haber sido continuada la agitación por espacio de 5,0 horas, se añaden 6,3 partes en peso de sulfito sódico para llevar a cabo reacción a 90°C por espacio de 2 horas con agitación, para con ello obtener un condensado basado en fenol sulfometilado.

(4) Preparación del compuesto de uretano acuoso (I)

a) Ejemplo de Síntesis 9 (I-1) (Véase el Ejemplo (6) de la JP-A-58-49770)

En un matraz provisto de un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un embudo de goteo se hace que reaccionen a 85°C y por espacio de 30 minutos 100 partes de

5 poliiisocianato de polifenilo-polimetileno (contenido de NCO 31,5%) y 24,4 partes de producto de adición de bisfenol A con 2 moles de óxido de etileno (índice de hidroxilo = 35,4), para obtener un prepolímero de uretano que tiene un 20,7% de isocianato libre. Entonces se añaden a 50°C y se hace que reaccionen a una temperatura en el interior del sistema de 75°C por espacio de 120 minutos 62,2 partes de dioxano, 72 partes de p-sec-butilfenol y 0,25 partes de trietilamina para obtener un prepolímero parcialmente bloqueado que tiene un 4,2% de isocianato libre referido a la suma de poliiisocianato de polifenilo-polimetileno y producto de adición de bisfenol A con 2 moles de óxido de etileno. A continuación se añaden 55 partes de una solución acuosa de sosa de taurina que tiene una concentración de un 30% a una temperatura en el interior del sistema de 40°C, y se efectúa reacción a 40-45°C por espacio de 30 minutos. A continuación se efectúa dilución con agua y remoción del dioxano para así obtener un contenido de sólidos de un 30%, con lo cual se obtiene una resina de uretano acuosa de tipo termorreactivo.

10 b) Ejemplo de Síntesis 10 (1-3) (Véase el Ejemplo de la JP-A-9-111050)

En un matraz provisto de un agitador, un condensador de reflujo, un tubo de introducción de nitrógeno, un termómetro y un embudo de goteo se hace que reaccionen a 85°C por espacio de 30 minutos 100 partes de poliiisocianato de polifenilo-polimetileno (contenido de NCO 31,5%) y 46 partes de polipropilenglicol que tiene un peso molecular medio de 500 para así obtener un prepolímero de uretano que tiene un 15,4% de isocianato libre. Entonces se añaden y se hace que reaccionen a una temperatura en el interior del sistema de 75°C y por espacio de 120 minutos 70 partes de dioxano, 43 partes de ϵ -caprolactama y 0,2 partes de trietilamina, para obtener un prepolímero parcialmente bloqueado que tiene un 4,8% de isocianato libre referido a la suma de poliiisocianato de polifenilo-polimetileno y polipropilenglicol. A continuación se añaden a una temperatura en el interior del sistema de 40°C y se hace que reaccionen a 40-45°C por espacio de 30 minutos 80 partes de una solución acuosa de sosa de taurina que tiene una concentración de un 30%. A continuación se efectúa dilución con agua y remoción del dioxano para así obtener un contenido de sólidos de un 30%, con lo cual se obtiene una resina de uretano acuosa de tipo termorreactivo.

(5) Preparación del látex de caucho (G)

25 a) Ejemplo de Síntesis 11 (G-2) (Véase el Ejemplo 1 de la WO 97/13818, látex nVp producido mediante una polimerización con alimentación multietápica)

En el interior de una autoclave purgada con nitrógeno, de 5 litros de capacidad y provista de un agitador se cargan y disuelven 130 partes en peso de agua desionizada y 4,0 partes en peso de rosinato de potasio. Se añaden a la solución resultante una mezcla de monómeros (a) que comprende 7,5 partes en peso de 2-vinilpiridina, 36 partes en peso de estireno y 16,5 partes en peso de 1,3-butadieno, y 0,2 partes en peso de t-dodecilmercaptano como agente de transferencia de cadena, y se efectúa emulsionado. A continuación se incrementa la temperatura hasta 50°C, y se añaden 0,5 partes en peso de persulfato potásico para iniciar la polimerización. Tras haber llegado a ser de un 80-90% la conversión de la mezcla de monómeros (a), se añaden para continuar la polimerización una mezcla de monómeros (b) que comprende 6 partes en peso de 2-vinilpiridina, 6 partes en peso de estireno y 28 partes en peso de 1,3-butadieno y 0,2 partes en peso de t-dodecilmercaptano. Tras haber llegado a ser del 95% la conversión, se añaden 0,1 partes en peso de hidroquinona para detener la polimerización. Entonces los monómeros que no han reaccionado son retirados bajo presión reducida, y entonces se ajusta la concentración para obtener un látex de caucho de copolímero que tiene una concentración de sólidos de un 40%.

(6) Preparación de líquido adhesivo (S)

40 (6-1) Preparación de soluciones acuosas que tienen una concentración de sólidos de un 10%

(I) Soluciones acuosas B-1 - B-6

En un matraz provisto de un agitador, el polímero hidrosoluble (B) es añadido a agua o a una solución mixta de agua y alcohol al 25% en la cantidad de mezcla que se indica en la Tabla 1, se efectúa disolución a una temperatura de aproximadamente 90°C y se efectúa enfriamiento hasta la temperatura ambiente. Además, el polímero hidrosoluble (B) alcanza temperaturas de no menos de 90°C debido al calor de hidratación, y es añadido gradualmente para no ocasionar ebullición intermitente. En cada solución acuosa obtenida mediante disolución con las partes en peso que se indican en la Tabla 1, la concentración es ligeramente superior al contenido de sólidos del 10% debido a la evaporación de agua al ser añadido el alto polímero hidrosoluble, por lo cual la concentración de sólidos es medida y ajustada al 10% mediante dilución con agua.

50 (II) Soluciones acuosas A-1 - A-9, C-1, C-2, C-4 - C-6, G-1, G-2, I-1 - I-4

Con respecto a las soluciones acuosas A-1 - A-9, C-1, C-2, C-4 - C-6, G-1, G-2 e I-1 - I-4, cada una de las cuales es ya una solución acuosa o una dispersión acuosa, la concentración de sólidos es ajustada al 10% mediante dilución con agua.

(III) Solución acuosa C-3

A pesar de que la C-3 es ya una solución acuosa, al ser diluida con agua se produce una precipitación de sólidos, por lo que se lleva a cabo dilución con agua para hacer que la concentración de sólidos en seco sea de un 10% mezclando 20 partes en peso de C-3 con una solución mixta que comprende 74 partes en peso de agua y 6 partes en peso de agua amoniacal al 25% y efectuando una suficiente agitación.

5 (IV) Soluciones acuosas D-1, D-2

Cada una de las soluciones D-1 y D-2, que son compuestos epoxídicos alifáticos hidrosolubles, es disuelta para obtener una concentración de sólidos de un 10% añadiendo 10 partes en peso del compuesto epoxídico alifático a 90 partes en peso de agua y efectuando una suficiente agitación.

(6-2) Preparación de las soluciones de adhesivo S-1 - S-114

10 (I) Soluciones de adhesivo S-1 - S-45, S-48, S-50 - S-75, S-79, S-80, S-82 - S-101, S-105, S-106, S-108, S-109, S-112 - S-114

15 Las soluciones acuosas de las clases y los porcentajes en peso que se indican en las Tablas 2-10, que tienen una concentración de sólidos ajustada de un 10%, son compuestas mezclando por este orden la solución acuosa C, la solución acuosa I, la solución acuosa A, la solución acuosa G, la solución acuosa B y la solución acuosa D y mezclando suficientemente con agitación.

(II) Soluciones de adhesivo S-46, S-47, S-49, S-76 - S-78, S-81, S-102 - S-104, S-107, S-110, S-111

20 Primeramente, la sal metálica (E), el óxido metálico (F) o el derivado de benceno (H) como componente sólido que tiene una concentración de un 100% es mezclado con solución acuosa B de la clase y del porcentaje en peso que se indica en las Tablas 2-10, y se efectúa agitación a fondo para así formar una dispersión en agua. De esta manera se prepara previamente la dispersión acuosa que contiene el polímero hidrosoluble (B) como coloide protector y tiene una estabilidad de dispersión más estabilizada. Entonces se mezclan por este orden un 9% en peso de agua y solución acuosa C, solución acuosa I y solución acuosa A de las clases y en los porcentajes en peso que se indican en las Tablas 2-10, y a continuación se mezcla la susodicha dispersión acuosa y se incorpora a la mezcla y se mezcla plenamente con agitación adicional solución acuosa D de la clase y en el porcentaje en peso que se indica en las Tablas 2-10-

(7) Preparación de material de resina recubierto superficialmente con solución de adhesivo (S)

30 Como material de resina destinado a ser tratado superficialmente con la solución de adhesivo (S), se usan tres clases de hilos de cubierta que tienen el denier y la estructura de torsión (número de torsiones, coeficiente de torsión) que se indican en la Tabla 11. Esto quiere decir que se usan un hilo de tereftalato de polietileno para cubiertas y un hilo de naftalato de polietileno para cubiertas (marca de fábrica: Pentex, fabricados por la Allied Signal Corporation) como material de resina de poliéster, y un hilo de aramida para cubiertas (marca de fábrica: Kevlar, fabricado por la DuPont Ltd.) como material de resina aromática.

35 Estos materiales de resina son sumergidos en la solución de adhesivo (S) y son sometidos a un tratamiento que produce el secado del disolvente de agua de la solución de adhesivo (S) y adicionalmente a un tratamiento de adherencia bajo calentamiento. A este respecto, se indican en la Tabla 11 las condiciones del tratamiento de secado (la temperatura de secado y el tiempo de secado) y las condiciones del tratamiento de adherencia bajo calentamiento (la temperatura en caliente y el tiempo en caliente).

40 Asimismo, el peso en seco de la composición de adhesivo que recubre al hilo es ajustado mediante aspiración por vacío. El peso en seco (adherencia de sólidos; que se indica en forma abreviada con las siglas SPU de aquí en adelante) de la composición de adhesivo referido al peso del hilo es medido a partir de la diferencia de peso de la composición de adhesivo antes y después del tratamiento del hilo, y los resultados están indicados en las Tablas 2-10 como porcentaje de adherencia (S).

(8) Composición de adhesivo de RFL usada en un sistema de dos baños

45 Ésta es una composición de adhesivo que contiene un látex de caucho y está destinada a ser aplicada como recubrimiento a la superficie de una capa de la composición de adhesivo (S) según la invención aplicada a la superficie de la resina en el anterior paso (7).

(8-1) Preparación de la solución de adhesivo (T)

50 Primeramente se prepara una mezcla mezclando por este orden y con suficiente agitación agua, resorcina, formalina y solución acuosa al 10% de hidróxido sódico de las clases y en los porcentajes en peso que se indican en la Tabla 12. Estas mezclas son maduradas a la temperatura y por espacio del periodo de tiempo que se indican en la Tabla 12, de ser necesario, para obtener soluciones mixtas de resorcina-formaldehído.

Entonces, para obtener una solución de RFL madurada se añaden a la solución mixta de resorcina-formaldehído y se someten a maduración a la temperatura y por espacio del periodo de tiempo que se indican en la Tabla 12 látex

de copolímero de vinilpiridina-estireno-butadieno (JSR0655, fabricado por la JSR Corporation, concentración de sólidos 41%, valor pH medido realmente = 10,7) y látex de copolímero de estireno-butadieno (JSR2108, fabricado por la JSR Corporation, concentración de sólidos 40%, valor pH medido realmente = 10,6) en las partes en peso que se indican en la Tabla 12.

- 5 Además, la solución de adhesivo T-2 es usada en el Ejemplo 76, y la solución de adhesivo T-3 es usada en el Ejemplo 77, y la solución de adhesivo T-1 es usada en los otros ejemplos comparativos y ejemplos.

(8-2) Preparación de material de resina adicionalmente recubierto en superficie con solución de adhesivo (T)

- 10 El hilo para cubiertas recubierto en la superficie del material de resina con la composición de adhesivo según la invención en el anterior paso (7) es sumergido en la solución de adhesivo (T) y sometido a un tratamiento que produce el secado del disolvente de agua de la solución de adhesivo (T) y adicionalmente a un tratamiento de adherencia bajo calentamiento. A este respecto, se indican en la Tabla 11 las condiciones del tratamiento de secado (la temperatura de secado y el tiempo de secado) y las condiciones del tratamiento de adherencia bajo calentamiento (la temperatura en caliente y el tiempo en caliente) para la composición de adhesivo (T). Asimismo, no está particularmente limitado el peso en seco de la composición de adhesivo que recubre al hilo. Sin embargo, para poder establecer una comparación de los ejemplos y los ejemplos comparativos en la invención, la cantidad de adherencia es ajustada mediante aspiración por vacío para que sea de aproximadamente un 1,5-2,5% en peso referido al peso del hilo.

(9) La propiedad de adherencia inicial (la fuerza de adherencia y el porcentaje adherido al caucho)

- 20 El hilo tratado con la composición de adhesivo en el paso (8) es embebido en una mezcla de caucho y otros varios ingredientes que no está curada y tiene la formulación de mezcla que se indica en la Tabla 13 para preparar una probeta que es curada a una presión de 20 kg/cm² a 160°C x 20 minutos.

- 25 El producto curado es enfriado hasta la temperatura ambiente y el hilo es arrancado del mismo y entonces se mide a una temperatura de la atmósfera de interior de 25±1°C la resistencia al pelado del hilo que estaba adherido al producto curado a una velocidad de 30 cm/min., para así obtener como fuerza de adherencia inicial los resultados que se indican en las Tablas 2-10.

Además se observa el estado de adherencia al caucho tras el pelado para así obtener los resultados que como porcentaje de adherencia al caucho (adherencia al caucho) y según la clasificación de la Tabla 14 se indican en las Tablas 2-10.

(10) La propiedad de adherencia a alta temperatura (la fuerza de adherencia y la adherencia al caucho)

- 30 La resistencia al pelado es medida de la misma manera como se ha mencionado anteriormente, exceptuando el hecho de que el hilo es desprendido por pelado del producto curado en una estufa que es mantenida a una temperatura atmosférica de 200±1°C como representación de la fuerza de adherencia a alta temperatura, y también el porcentaje de adherencia al caucho (la adherencia al caucho) es medido de manera similar. Los resultados están indicados en las Tablas 2-10.

- 35 (11) La propiedad de adherencia tras el deterioro térmico (la fuerza de adherencia y la adherencia al caucho)

La resistencia al pelado es medida de la misma manera como en el anterior paso (9), exceptuando el hecho de que la temperatura y el tiempo de vulcanización son de 200°C x 30 minutos como representación de la propiedad de adherencia tras el deterioro térmico, y también el porcentaje de adherencia al caucho (la adherencia al caucho) es medido de la misma manera. Los resultados están indicados en las Tablas 2-10.

- 40 Además, el deterioro térmico a 200°C en este método de ensayo es llevado a cabo aplicando una presión de curado superior a la presión atmosférica, el cual es un estado que es suscitado en gran medida en lugar del deterioro térmico a presión atmosférica.

(12) La propiedad de adherencia en condiciones de resistencia global al calor (Características funcionales totales de resistencia física al calor y resistencia química al calor) (Fuerza de adherencia y adherencia al caucho)

- 45 El hilo tratado con la composición de adhesivo en el paso (8) es embebido en una mezcla no curada de caucho y otros varios ingredientes que tiene la composición de mezcla que se indica en la Tabla 13, y se efectúa curado a una presión de 20 kg/cm² a 160°C x 20 minutos.

- 50 El producto curado es enfriado hasta la temperatura ambiente y el hilo es arrancado del mismo para preparar una probeta de adherencia que se deja en reposo en una estufa a 200±1°C por espacio de 30 minutos, y la resistencia al pelado al ser el hilo desprendido por pelado del producto curado a una velocidad de 30 cm/min. es medida a la misma temperatura atmosférica de 200±1°C como fuerza de adherencia en condiciones de resistencia global al calor. Asimismo se observa el estado de adherencia al caucho tras el pelado como porcentaje de adherencia al caucho (adherencia al caucho) según la clasificación de la Tabla 14. Estos resultados están indicados en las Tablas 2-10.

(13) Ensayo de fatiga con probeta tubular

El tiempo de fatiga con probeta tubular es medido según el punto 3.2.2.1 del método A de la norma JIS L1017-1983 para obtener los resultados que se indican en las Tablas 2-10. Las condiciones de curado de la probeta son de 160°C x 20 minutos y 20 kg/cm².

5 (14) Calor de reacción integrado de la composición de adhesivo

El calor de reacción integrado de la composición de adhesivo es medido como se indica a continuación.

10 Primeramente, cada una de las soluciones de adhesivo (S), en estado de mezcla con agua, es secada al aire sobre una placa de petri de Teflon, y se la deja en reposo a 40°C bajo una presión reducida de no más de 133 Pa (1 torr) por espacio de 1 día para preparar una película seca. Esta película seca es sometida a un tratamiento térmico en una estufa a 140°C por espacio de 80 segundos, a 200°C por espacio de 60 segundos, a 140°C por espacio de 80 segundos y a 240°C por espacio de 60 segundos.

15 Entonces, la película ya sometida al tratamiento térmico es pulverizada por el método que se indica a continuación. Primeramente se pone la película tratada térmicamente en un mortero (o un cuenco metálico) y se vierte nitrógeno líquido al interior de dicho mortero o cuenco metálico hasta un 80% del mismo. Tras haberse enfriado la muestra y el recipiente y haberse estabilizado relativamente la evaporación del nitrógeno líquido, la película sumergida en el nitrógeno líquido es pulverizada mediante una mano de mortero. Esta película pulverizada es filtrada a través de una tela metálica con un tamaño de tamiz de 80 junto con el nitrógeno líquido, y luego el nitrógeno líquido es evaporado para así obtener un polvo de adhesivo clasificado según un tamaño de tamiz de no más de 80. Además, la pulverización puede ser efectuada usando un molino de pequeño tamaño (un mezclador fabricado por Woring que se usa uniendo una tapa a un molino de pequeño tamaño hecho de un recipiente metálico) en lugar del mortero. 20 Asimismo, la razón para usar el nitrógeno líquido radica en el hecho de que la pulverización resulta fácil al quedar dura la película a pulverizar.

25 Una muestra de aproximadamente 10 mg del polvo de adhesivo obtenido se pone y se pesa en una vasija inoxidable resistente a la presión. Se introduce adicionalmente en la vasija inoxidable resistente a la presión azufre insoluble que tiene un tamaño de partículas de no más de 80 como tamaño de tamiz en una cantidad de un 10% en peso ($\pm 0,5\%$) referido al peso del polvo de adhesivo, efectuándose entonces el pesaje de ello. A continuación, el azufre y el polvo de adhesivo que están en la vasija inoxidable resistente a la presión son mezclados uniformemente con tenacillas de punta afilada, y son amasados suficientemente. Después de la amasadura, se confirma que la variación de peso está situada dentro de una tolerancia de $\pm 1\%$ con respecto al peso antes de la amasadura, y se procede a cerrar fuertemente la vasija. 30

A continuación se mide la cantidad de calor de reacción a la temperatura de curado mediante un calorímetro diferencial de barrido que es capaz de controlar el ajuste de la temperatura para la medición como se indica a continuación.

35 Primeramente, la vasija inoxidable resistente a la presión que incluye la muestra es puesta en el calorímetro diferencial de barrido y es mantenida a 90°C sin iniciar la vulcanización por espacio de 5 minutos, incrementándose luego la temperatura hasta 160 (± 1)°C en un minuto y manteniéndose esta temperatura. Se integra (CICLO 1) la cantidad de calor medida a lo largo de un periodo de tiempo de 90 minutos desde 3 minutos después del inicio del incremento de la temperatura.

40 A continuación la vasija es tratada a 180°C por espacio de 10 minutos y mantenida de nuevo a 90°C por espacio de 5 minutos, y luego se incrementa la temperatura hasta 160(± 1)°C en un minuto, y entonces se integra la cantidad de calor medida a lo largo de un periodo de tiempo de 90 minutos desde 3 minutos después del inicio del incremento de la temperatura (CICLO 2).

45 El calor de reacción integrado cuando se hace que 100 partes en peso en seco de la composición de adhesivo y 10 partes en peso de azufre reaccionen a 160°C por espacio de 90 minutos es obtenido restando el valor del CICLO 2 (la capacidad calorífica del recipiente y de la muestra) del valor del CICLO 1 (cantidad de calor de reacción + capacidad calorífica del recipiente y de la muestra) y hallando la diferencia referida al susodicho peso unitario. El calor de reacción integrado (J/g) de la composición de adhesivo (S) así medido se indica de la manera siguiente:

Ejemplo 27	34 J/g
Ejemplo 34	68 J/g
Ejemplo 38	113 J/g
Ejemplo 40	66 J/g
Ejemplo 41	72 J/g

Puesto que durante la vulcanización es generado gas de sulfuro de hidrógeno, el recipiente que es usado en la calorimetría diferencial de barrido es una vasija resistente a la presión que no ocasiona variación del peso durante la

medición, y el material para la misma es preferiblemente un producto inoxidable (SUS 15) que tiene una baja reactividad para con el azufre. Asimismo, el estado de insuficiente mezcla y amasadura del azufre y del polvo de adhesivo puede ser enjuiciado poniendo la vasija en el nitrógeno líquido a los 2 minutos después del incremento de la temperatura a 160°C para llevar a cabo enfriamiento rápido y cortando la muestra para observar las partículas de azufre en la superficie cortada (mediante un microscopio electrónico de barrido y análisis del material por rayos X).

(15) Módulo de almacenamiento G' de la composición de adhesivo

El módulo de almacenamiento G' de la composición de adhesivo se mide como se indica a continuación.

Primeramente, cada una de las soluciones de adhesivo (S) en forma de mezcla con agua es secada sobre una placa de petri bajo una presión reducida de 15960 a 3990Pa (120-30 torr) y es luego secada bajo una presión reducida de no más de 133 Pa (1 torr) por espacio de un día para preparar una película seca que tiene un espesor de 1,00±0,05 mm. Esta película seca es puesta en una parte de medición del tipo de placas paralelas de 8 mm de diámetro en un dispositivo de medición de la viscoelasticidad dinámica (fabricado por Perphysica, UDS200). Mientras se aplica una fuerza constante (corregida automáticamente al nivel de 2 N) a la placa para empujar ligeramente la muestra de la película seca mediante la placa para impedir el desplazamiento debajo de la placa o la separación de la placa por pelado debido al encogimiento térmico, el dispositivo de medición de la viscoelasticidad es primeramente calentado a una velocidad de incremento de la temperatura de 60°C/min., y al llegar a los 240°C es sometido a un tratamiento térmico a 240°C por espacio de 1 minuto y es luego enfriado hasta 0°C a una velocidad de enfriamiento de 20°C/min. usando un dispositivo de enfriamiento tal como un enfriador a gas. De esta manera es medido por el susodicho dispositivo de medición de la viscoelasticidad dinámica respectivamente a 60°C y a 200°C el módulo de almacenamiento G' (dinas/cm) de la muestra así secada y tratada térmicamente a una frecuencia de 10 Hz, con una deformación de un 0,05% y a una velocidad de incremento de la temperatura de 10°C/min. Los resultados son los siguientes.

Ejemplo Comparativo 12	8,83x10 ⁸ (60°C)	2,73x10 ⁵ (200°C)
Ejemplo Comparativo 28	1,39x10 ⁹ (60°C)	9,20x10 ⁸ (200°C)
Ejemplo Comparativo 31	1,78x10 ⁹ (60°C)	1,04x10 ⁹ (200°C)
Ejemplo 2	8,20x10 ⁸ (60°C)	3,82x10 ⁷ (200°C)
Ejemplo 7	8,71x10 ⁸ (60°C)	6,94x10 ⁷ (200°C)
Ejemplo Comparativo 33	2,26x10 ⁹ (60°C)	8,95x10 ⁸ (200°C)
Ejemplo Comparativo 36	2,70x10 ⁹ (60°C)	1,11x10 ⁹ (200°C)
Ejemplo 21	8,43x10 ⁸ (60°C)	2,63x10 ⁷ (200°C)
Ejemplo 43	1,48x10 ⁹ (60°C)	8,75x10 ⁸ (200°C)
Ejemplo 58	7,73x10 ⁸ (60°C)	2,47x10 ⁷ (200°C)
Ejemplo 69	5,63x10 ⁸ (60°C)	2,47x10 ⁷ (200°C)

(16) Rigidez del hilo

El índice de rigidez según Galley como rigidez a la flexión del hilo tratado con la composición de adhesivo en los pasos (7) y (8) es medido según un método de verificación de la rigidez de un hilo que está descrito en el documento JP-A-5-29304. Es decir, el hilo tratado es fijado a un bastidor y ajustado térmicamente a una temperatura de 130°C por espacio de 30 minutos manteniendo el hilo recto. Éste es cortado a una determinada longitud de muestra para medir la rigidez del mismo mediante una máquina de pruebas de materiales para la determinación de la rigidez según Galley (fabricada por la Toyo Seiki Co., Ltd.).

En la Fig. 1 se muestra una vista en perspectiva de la máquina de pruebas de materiales del tipo Galley, y la Fig. 2 muestra una parte principal de la misma. El número de referencia 1 es un brazo móvil (A), el número de referencia 2 es un péndulo (B), el número de referencia 3 es un nivel, el número de referencia 4 es un tornillo de nivelación, el número de referencia 5 es un portaprobeta, el número de referencia 6 es una probeta, el número de referencia 7 es un apoyo (fulcro), el número de referencia 8 es una placa graduada, el número de referencia 9 es un peso, y el número de referencia 10 es un mando de accionamiento.

Los procedimientos de montaje y medición de la probeta son los que se indican a continuación.

(a) El portaprobeta que va unido al brazo móvil es ajustado y fijado a un punto de marcación de "1 pulgada" del brazo móvil. La probeta (el hilo de muestra) es unida al portaprobeta verticalmente (a 90±1°).

(b) El peso es unido a la parte inferior del brazo móvil (más bajo que el apoyo). Puesto que los orificios para la unión del peso están situados a 25,4 mm (1 pulgada) (w1 en la Fig. 1), a 50,8 mm (2 pulgadas) (w2 en la Fig. 1) y a 101,6 mm (4 pulgadas) (w3 en la Fig. 1) del apoyo, el peso es unido de acuerdo con el peso de carga y la

situación del orificio que correspondan a la flexibilidad de la probeta (muestra). Además, la "manera de seleccionar la carga del peso y la situación del orificio" consiste en que la carga del peso y la situación del orificio son seleccionadas de forma tal que la "carga del peso" y la "situación del orificio" son variadas de diversas maneras y el "valor medido en la placa graduada" para la probeta es de hecho medido mediante la siguiente operación (c) y el valor leído está situado dentro de una gama de valores de 2,0-4,0.

(c) Una vez concluido el ajuste de "la carga del peso y la situación del orificio" que son adecuadas para la flexibilidad de la probeta, se pulsa el pulsador de accionamiento para mover el péndulo hacia la izquierda y hacia la derecha. Entonces, un indicador situado en el extremo inferior del brazo móvil empujado por el péndulo es puesto en oscilación con una amplitud que corresponde a la rigidez de la probeta. El "valor de la pendulación máxima" es en este momento leído en la placa graduada de la Fig. 1 con una precisión de 0,1 unidades, constituyendo el "valor medido en la placa graduada".

(d) Se determina un valor medio de una muestra midiendo un valor de una pendulación hacia la izquierda y un valor de una pendulación hacia la derecha para una probeta y un total de 20 valores para 10 probetas.

El procedimiento de cálculo es el que se indica a continuación. La rigidez es calculada a partir del promedio de los valores medidos según la ecuación siguiente:

$$\text{Rigidez (mN)} = \text{RG} \times \{(W1 \times 1) + (W2 \times 2) + (W3 \times 4)\} / 5 \times L^2 / W \times 0,1089$$

donde RG: un valor de promedio del "valor medido en la placa graduada",

W1: carga (en g) aplicada al punto de carga (orificio) que está a 25,4 mm (1 pulgada),

W2: carga (en g) aplicada al punto de carga (orificio) que está a 50,8 mm (2 pulgadas),

W3: carga (en g) aplicada al punto de carga (orificio) que está a 101,6 mm (4 pulgadas),

L: longitud de la muestra - 12,7 mm (1/2 pulgada),

W: anchura de la muestra (mm).

En las Tablas 2-10 se indican el valor de la rigidez a la flexión (rigidez: mN) del hilo obtenido en el paso (7) como rigidez (tratamiento S) y el valor de la rigidez a la flexión (rigidez: mN) del hilo obtenido en el paso (8) como rigidez (tratamiento S+T).

(17) Durabilidad de la cubierta (porcentaje de adherencia al caucho (adherencia al caucho) al producirse el fallo de la cubierta)

Usando los hilos tratados obtenidos en el paso (8) como tela de hilos cauchutados de la carcasa se prepara una cubierta radial que es para automóviles de turismo y tiene unas dimensiones de la cubierta de 225/50ZR15.

La cubierta así obtenida es montada en una llanta homologada (llanta normalizada) según la norma del ANUARIO DE 1999 DE LA JATMA (JATMA = Asociación de los Fabricantes Japoneses de Cubiertas para Automóviles), es ajustada a una presión interna de 1,9 kPa en un local que está a 25°C±2°C y es dejada en reposo por espacio de 24 horas, y luego se reajusta la presión de aire y se aplica a la cubierta una carga del 100% según la norma de la JATMA (presión de aire: 1,9 kPa, velocidad: 210 km/h), y a continuación se hace que la cubierta ruede continuamente sobre un tambor que tiene un diámetro de aproximadamente 3 m a una velocidad de 60 km/h recorriendo 20.000 km. Éstas son condiciones en las que la composición de adhesivo se ve sometida a fatiga en la rodadura por sobre un pavimento de calle.

Con respecto a la cubierta que rueda continuamente recorriendo 20.000 km, es efectuado un ensayo de durabilidad a alta velocidad en el que se aplican altas temperaturas y altos niveles de esfuerzos de deformación a la cubierta mediante un método que se desarrolla con velocidad escalonada (la velocidad es incrementada cada 30 minutos) y se ajusta a un método de ensayo de la norma U.S. FMVSS N° 109 (U.S. FMVSS = Normas y Reglamentos Federales de Seguridad para los Automóviles en EE.UU.) hasta que se produce avería por desunión en las inmediaciones de la tela de la carcasa desde la parte que constituye el enlace entre el flanco y la banda de rodadura de la cubierta hacia la parte lateral. Entonces se observa el estado de adherencia al caucho de los hilos de la cubierta en dicha zona de la avería por desunión y el mismo se clasifica según la Tabla 14 para así obtener los resultados que se indican en las Tablas 2-10.

Se describen a continuación las consideraciones relativas a los susodichos resultados.

A la luz de los Ejemplos Comparativos 1-9 y del Ejemplo Comparativo 33, puede apreciarse que varias características funcionales tales como las fuerzas de adherencia y la fatiga con probeta tubular están a bajo nivel cuando el componente de la composición de adhesivo es solamente uno.

- A la luz de los Ejemplos Comparativos 10-13, de los Ejemplos Comparativos 16-18 y de los Ejemplos Comparativos 26-29, puede apreciarse que la fuerza de adherencia inicial alcanza un bajo nivel y por consiguiente es bajo el nivel de varias características funcionales tales como las fuerzas de adherencia y el tiempo de fatiga con probeta tubular cuando no está incluido como mejorador de la adherencia el compuesto (C) o el compuesto de uretano acuoso (I).
- 5 A la luz de los Ejemplos Comparativos 14 y 15, puede apreciarse que es ocasionada fácilmente termodeformación a alta temperatura y que en particular alcanza un bajo nivel la fuerza de adherencia a la alta temperatura, y que por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global cuando es menor la cantidad de componente reticulante en la composición de adhesivo.
- 10 A la luz de los Ejemplos Comparativos 19-23, puede apreciarse que la composición de adhesivo que no contiene agente reticulante se ve fluidizada a alta temperatura, con lo cual es bajo el nivel de la fuerza de adherencia a la alta temperatura y por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global.
- 15 A la luz del Ejemplo Comparativo 24, puede apreciarse que es bajo el nivel de la fuerza de adherencia global en la composición de adhesivo que contiene el compuesto (C), teniendo un componente del compuesto (C) una propiedad de reticulación, pero que no contiene polímero termoplástico de alto peso molecular (A) ni compuesto de uretano acuoso (I).
- A la luz de los Ejemplos Comparativos 25-29, puede apreciarse que la composición de adhesivo que no contiene polímero termoplástico de alto peso molecular (A) ni compuesto de uretano acuoso (I) presenta un bajo nivel de la fuerza de adherencia global.
- 20 A la luz de los Ejemplos Comparativos 30-32 y de los Ejemplos Comparativos 34-37, puede apreciarse que cuando la composición de adhesivo no contiene cualquiera de los miembros del grupo que consta del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) y del alto polímero hidrosoluble (B), es bajo nivel de la fuerza de adherencia tras el deterioro térmico, y por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global porque es menor la cantidad del componente termoplástico que absorbe los esfuerzos de deformación que acompañan a la reacción bajo calentamiento.
- 25 Los Ejemplos 1-4 (no son de la invención) y los Ejemplos 14-17 (no son de la invención) son realizaciones en las que la formulación composicional de la composición de adhesivo está situada dentro de una preferible gama de valores.
- 30 A la luz de los Ejemplos 19-36 (que no son de la invención), puede apreciarse que la fuerza de adherencia a alta temperatura y por consiguiente la fuerza de adherencia global se ven mejoradas cuando la composición de adhesivo que comprende al polímero (A) y al compuesto de uretano (I) contiene adicionalmente el compuesto epoxídico alifático (D).
- 35 El Ejemplo Comparativo 38 es una realización en la que el polímero (A) contiene como porcentaje composicional de monómeros más de un 10% de enlaces dobles de carbono-carbono que tienen reactividad por adición para con el azufre, por lo cual puede apreciarse que el calor de reacción es de no menos de 85 J, es bajo el nivel de la fuerza de adherencia en condiciones de resistencia al calor, y por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global.
- 40 El Ejemplo Comparativo 39 es una realización en la que el polímero (A) no contiene un grupo funcional reticulable en su grupo colgante. Se aprecia que ésta es una realización en la que es bajo el nivel de la fuerza de adherencia inicial y por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global.
- Los Ejemplos 44-62 son realizaciones en las que la fuerza de adherencia a alta temperatura y por consiguiente la fuerza de adherencia global se ven mejoradas cuando la composición de adhesivo que comprende el polímero hidrosoluble (B) y el compuesto de uretano acuoso (I) contiene adicionalmente el compuesto epoxídico alifático (D).
- El Ejemplo 47 es un ejemplo en el que la cantidad adherida de la composición de adhesivo según la invención es 4,2%.
- 45 El Ejemplo Comparativo 40 es una realización que incluye no menos de un 18% de látex de caucho (G), a la luz de lo cual puede apreciarse que es bajo el nivel de la fuerza de adherencia en condiciones de resistencia al calor, y que por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global.
- 50 El Ejemplo 76 es una realización en la que la fuerza de adherencia en condiciones de resistencia al calor se ve acrecentada cuando se usa la T-2, que tiene una cantidad de mezcla de hidróxido sódico que es inferior a la de la T-1.
- El Ejemplo 77 es una realización en la que la solución de adhesivo (T) contiene un líquido de RFL y el condensado de resorcina-formaldehído tipo novolac (C-3). Éste es un caso en el que el líquido de RFL y el compuesto (C) pueden estar contenidos en la solución de adhesivo (T).

El Ejemplo 34 (que no es de la invención) es una realización en la que el polímero puede ser un polímero que como porcentaje composicional en el monómero de la cadena principal tenga no más de un 10% de un enlace doble de carbono-carbono reactivo por adición y derivado de un monómero de dieno conjugado.

5 Los Ejemplos 5-17 (que no son de la invención), 19-42 (que no son de la invención), 44-67, 69-77 son realizaciones en las que el compuesto epoxídico alifático (D) es un producto de reacción de un alcohol polivalente y epiclorhidrina.

Los Ejemplos 37 (que no es de la invención), 63, 71 son realizaciones en las que la sal metálica (E) es carbonato cálcico pesado.

10 A la luz de los Ejemplos Comparativos 47, 49 y 50, puede apreciarse que es bajo el nivel de la fuerza de adherencia inicial y por consiguiente deviene bajo el nivel de las distintas fuerzas de adherencia cuando la composición de adhesivo no contiene el compuesto (C) o el compuesto de uretano acuoso (I) como mejorador de la adherencia.

A la luz del Ejemplo Comparativo 48, puede apreciarse que cuando es menor la cantidad del componente reticulante en la composición de adhesivo, es ocasionada fácilmente termodeformación y deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia a alta temperatura, y por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global.

15 A la luz del Ejemplo Comparativo 51, puede apreciarse que es bajo el nivel de la fuerza de adherencia global en la composición de adhesivo que contiene el compuesto (C), teniendo un componente del compuesto (C) una propiedad de reticulación, pero que no contiene polímero termoplástico de alto peso molecular (A) ni compuesto de uretano acuoso (I).

20 A la luz de los Ejemplos Comparativos 52 y 53, puede apreciarse que es bajo el nivel de la fuerza de adherencia global en la composición de adhesivo que no contiene polímero termoplástico de alto peso molecular (A) ni el compuesto de uretano acuoso (I).

25 A la luz del Ejemplo Comparativo 54, puede apreciarse que cuando la composición de adhesivo no contiene cualquiera de los miembros del grupo que consta del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) y del polímero hidrosoluble (B), es bajo el nivel de la fuerza de adherencia tras el deterioro térmico, y por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global porque es menor la cantidad del componente termoplástico que absorbe el esfuerzo de deformación que acompaña a la reacción bajo calentamiento.

A la luz de los Ejemplos Comparativos 61, 63 y 64, puede apreciarse que es bajo el nivel de la fuerza de adherencia inicial y por consiguiente deviene bajo el nivel de las distintas fuerzas de adherencia cuando el compuesto (C) o el compuesto de uretano acuoso (I) no está contenido como mejorador de la adherencia.

30 A la luz del Ejemplo Comparativo 62, puede apreciarse que cuando es menor la cantidad del componente reticulante en la composición de adhesivo, es ocasionada fácilmente termodeformación y deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia a alta temperatura, y por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global.

A la luz de los Ejemplos Comparativos 65-67, puede apreciarse que es bajo el nivel de la fuerza de adherencia global en la composición de adhesivo que no contiene polímero termoplástico de alto peso molecular (A) ni compuesto de uretano (I).

35 A la luz del Ejemplo Comparativo 68, puede apreciarse que cuando la composición de adhesivo no contiene cualquiera de los miembros del grupo que consta del polímero termoplástico de alto peso molecular (A) y del polímero hidrosoluble (B), es bajo el nivel de la fuerza de adherencia tras el deterioro térmico y por consiguiente deviene bajo el nivel de la fuerza de adherencia global porque es menor la cantidad del componente termoplástico que absorbe el esfuerzo de deformación que acompaña a la reacción bajo calentamiento.

40 Tabla 1

Solución acuosa B	Agua	Agua amoniacal al 25%	Alto polímero hidrosoluble (partes en peso de contenido de sólidos)
Solución acuosa B-1	212,5 partes	12,5 partes	25,0 partes de B-1
Solución acuosa B-2	212,5 partes	12,5 partes	25,0 partes de B-2
Solución acuosa B-3	225,0 partes	-	25,0 partes de B-3
Solución acuosa B-4	213,0 partes	12,0 partes	25,0 partes de B-4
Solución acuosa B-5	210,7 partes	14,3 partes	25,0 partes de B-5
Solución acuosa B-6	210,7 partes	14,3 partes	25,0 partes de B-6

Tabla 2(a)

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina		
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D		Solución acuosa de E, F, H o G				
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%			
		A-1	100		-		-		-		-		-			
Ejemplo Comparativo 1	S-1														PET	
Ejemplo Comparativo 2	S-2			B-1	100											PET
Ejemplo Comparativo 3	S-3					C-1	100									PET
Ejemplo Comparativo 4	S-4					C-2	100									PET
Ejemplo Comparativo 5	S-5					C-3	100									PET
Ejemplo Comparativo 6	S-6					C-4	100									PET
Ejemplo Comparativo 7	S-7					C-5	100									PET
Ejemplo Comparativo 8	S-8					C-6	100									PET
Ejemplo Comparativo 9	S-9									D-1	100					PET

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina	
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D		Solución acuosa de E, F, H o G			
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%		
Ejemplo Comparativo 10	S-10	A-1	20	B-1	80		-		-		-		-		PET
Ejemplo Comparativo 11	S-11	A-1	40	B-1	60		-		-		-		-		PET
Ejemplo Comparativo 12	S-12	A-1	60	B-1	40		-		-		-		-		PET
Ejemplo Comparativo 13	S-13	A-1	80	B-1	20		-		-		-		-		PET
Ejemplo Comparativo 14	S-14	A-1	80		-	C-1	20		-		-		-		PET
Ejemplo Comparativo 15	S-15	A-1	30		-	C-3	70		-		-		-		PET
Ejemplo Comparativo 16	S-16	A-1	70		-		-	D-1	30		-		-		PET
Ejemplo Comparativo 17	S-17	A-1	40	B-1	20		-	D-1	40		-		-		PET
Ejemplo Comparativo 18	S-18	A-9	40	B-1	20		-	D-1	40		-		-		PET

Tabla 2(b)

	Características funcionales											Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta	
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho global		Tratamiento (S)		Tratamiento (S+T)
Ejemplo Comparativo 1	2,1	2,6	E	0,7	E	2,2	E	0,6	E	10 min	59	62	E
Ejemplo Comparativo 2	2,2	2,5	E	0,5	E	2,2	E	0,5	E	10 min	129	133	E
Ejemplo Comparativo 3	2,1	2,8	E	0,5	E	2,7	E	0,4	E	20 min	60	65	E
Ejemplo Comparativo 4	2,1	2,4	E	0,6	E	2,3	E	0,5	E	20 min	58	68	-
Ejemplo Comparativo 5	2,2	2,7	E	0,7	E	2,2	E	0,5	E	20 min	57	59	-
Ejemplo Comparativo 6	2,2	2,2	E	0,6	E	2,1	E	0,6	E	20 min	59	63	-
Ejemplo Comparativo 7	2,1	2,7	E	0,6	E	2,6	E	0,6	E	20 min	56	61	-
Ejemplo Comparativo 8	2,3	3,9	E	1,0	E	2,8	E	0,5	E	20 min	151	153	E
Ejemplo Comparativo 9	2,3	3,3	E	0,8	E	2,5	E	0,7	E	20 min	182	184	E

Características funcionales													
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo Comparativo 10	2,4	3,8	E	0,7	E	2,7	E	0,7	E	20 min	64	71	-
Ejemplo Comparativo 11	2,2	6,7	E	1,3	E	6,6	E	0,9	E	20 min	63	68	-
Ejemplo Comparativo 12	2,2	9,2	D	1,1	D	7,9	D	0,9	E	10 min	60	68	E
Ejemplo Comparativo 13	2,3	5,6	E	0,8	E	4,2	E	0,7	E	20 min	58	65	-
Ejemplo Comparativo 14	2,4	2,2	E	0,8	E	2,0	E	0,6	E	10 min	59	64	E
Ejemplo Comparativo 15	2,2	15,2	B	0,8	E	2,7	E	0,7	E	40 min	62	66	-
Ejemplo Comparativo 16	2,3	9,3	D	1,2	D	8,2	D	1,0	E	25 min	63	71	E
Ejemplo Comparativo 17	2,2	9,5	B	2,6	C	7,1	C	0,9	E	50 min	65	73	E
Ejemplo Comparativo 18	2,1	7,7	B	2,8	C	6,8	C	1,1	E	1 h 40 min	66	75	-

Tabla 3(a)

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina				
		Solución acuosa de A			Solución acuosa de B			Solución acuosa de C			Solución acuosa de D				Solución acuosa de E, F, H o G			
		Clase	%		Clase	%		Clase	%		Clase	%			Clase	%		
Ejemplo Comparativo 19	S-19		-		B-1	60		C-1	40									PET
Ejemplo Comparativo 20	S-20		-		B-1	60		C-2	40									PET
Ejemplo Comparativo 21	S-21		-		B-1	60		C-3	40									PET
Ejemplo Comparativo 22	S-22		-		B-1	60		C-4	40									PET
Ejemplo Comparativo 23	S-23		-		B-1	60		C-5	40									PET
Ejemplo Comparativo 24	S-24		-		B-1	60		C-6	40									PET
Ejemplo Comparativo 25	S-25		-		B-1	20		C-1	40			D-1	40					PET
Ejemplo Comparativo 26	S-26		-		B-1	20			-			D-1	80					PET
Ejemplo Comparativo 27	S-27		-		B-1	40			-			D-1	60					PET

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina		
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D		Solución acuosa de E, F, H o G				
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%			
Ejemplo Comparativo 28	S-28		-	B-1	60		-			D-1	40				-	PET
Ejemplo Comparativo 29	S-29		-	B-1	80		-			D-1	20				-	PET
Ejemplo Comparativo 30	S-30		-	B-1	-	C-1	40			D-1	60				-	PET
Ejemplo Comparativo 31	S-31		-	B-1	-	C-3	40			D-1	60				-	PET
Ejemplo Comparativo 32	S-32		-	B-1	-	C-6	40			D-1	60				-	PET

Tabla 3(b)

Características funcionales													
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho global		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo Comparativo 19	2,4	4,5	E	1,2	E	3,3	E	0,9	E	10 min	60	66	-
Ejemplo Comparativo 20	2,1	5,1	E	0,8	E	3,5	E	0,8	E	20 min	63	68	-
Ejemplo Comparativo 21	2,1	6,3	E	1,1	E	3,4	E	1,0	E	20 min	58	62	-
Ejemplo Comparativo 22	2,1	5,5	E	1,4	E	3,7	E	1,1	E	10 min	50	65	-
Ejemplo Comparativo 23	2,2	4,6	E	0,9	E	3,6	E	0,7	E	20 min	57	61	-
Ejemplo Comparativo 24	2,2	19,2	A	4,7	B	7,8	D	1,8	D	50 min	124	127	E
Ejemplo Comparativo 25	2,3	20,1	A	4,4	B	8,2	D	1,7	D	45 min	114	115	E
Ejemplo Comparativo 26	2,2	3,8	E	1,0	D	3,1	E	0,7	E	30 min	167	169	-
Ejemplo Comparativo 27	2,2	4,9	E	1,5	D	3,3	E	1,1	E	45 min	141	144	E

Características funcionales													
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo Comparativo 28	2,4	4,5	E	1,2	D	3,2	E	1,3	D	40 min	121	122	-
Ejemplo Comparativo 29	2,3	2,9	E	1,2	E	2,8	E	0,6	E	25 min	111	113	-
Ejemplo Comparativo 30	2,2	20,3	A	5,2	A	6,4	D	1,6	D	20 min	150	151	E
Ejemplo Comparativo 31	2,1	19,9	B	4,8	B	6,1	D	1,3	E	20 min	136	139	-
Ejemplo Comparativo 32	2,3	20,5	A	4,9	B	4,9	E	1,2	E	10 min	180	182	-

Tabla 4(a)

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina	
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D		Solución acuosa de E, F, H o G			
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%		
Ejemplo 1	S-33	A-1	70	B-1	15	C-6	15		-						PET
Ejemplo 2	S-34	A-1	30	B-1	30	C-6	40		-						PET
Ejemplo 3	S-35	A-1	20	B-1	10	C-6	70		-						PET
Ejemplo 4	S-36	A-1	5	B-1	70	C-6	25		-						PET
Ejemplo 5	S-37	A-1	5	B-1	15	C-1	20		-	D-1	60				PET
Ejemplo 6	S-38	A-1	5	B-1	5	C-1	60		-	D-1	30				PET
Ejemplo 7	S-39	A-1	30	B-1	20	C-1	30		-	D-1	20				PET
Ejemplo 8	S-40	A-1	30	B-1	20	C-2	30		-	D-1	20				PET
Ejemplo 9	S-41	A-1	30	B-1	20	C-3	30		-	D-1	20				PET
Ejemplo 10	S-42	A-1	30	B-1	20	C-4	30		-	D-1	20				PET
Ejemplo 11	S-43	A-1	30	B-1	20	C-5	30		-	D-1	20				PET
Ejemplo 12	S-44	A-1	30	B-1	20	C-6	30		-	D-1	20				PET
Ejemplo 13	S-45	A-9	30	B-1	20	C-1	30		-	D-1	20				PET
Ejemplo 14	S-46	A-1	20	B-1	20	C-1	30		-	D-1	20	F-1	1		PET
Ejemplo 15	S-47	A-1	20	B-1	20	C-1	30		-	D-1	20	F-1	1		PET
Ejemplo 16	S-48	A-1	20	B-1	20	C-1	30		-	D-1	20	G-1	10		PET
Ejemplo 17	S-49	A-1	20	B-1	20	C-1	30		-	D-1	20	H-1	1		PET

Tabla 4(b)

Características funcionales													
Ejemplo	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo 1	2,4	23,6	A	4,0	B	15,4	A	3,1	B	20h 20 min	78	82	-
Ejemplo 2	2,3	24,4	A	5,2	A	13,1	B	3,8	B	6h 20 min	101	104	B
Ejemplo 3	2,2	25,6	D	5,4	A	10,2	D	2,3	B	2h 40 min	131	133	-
Ejemplo 4	2,3	23,6	A	4,7	B	12,8	B	2,4	B	11h 50 min	93	96	-
Ejemplo 5	2,4	21,9	A	4,6	B	13,5	B	2,6	B	1h 30 min	138	140	-
Ejemplo 6	2,1	24,1	A	5,2	A	15,3	A	3,2	A	21h 10 min	124	125	-
Ejemplo 7	2,2	25,3	A	5,5	A	13,9	B	3,5	B	10h 30 min	106	108	B
Ejemplo 8	2,2	25,3	A	5,5	A	13,9	B	3,5	B	10h 30 min	110	111	-
Ejemplo 9	2,2	25,3	A	5,5	A	13,9	B	3,5	B	10h 30 min	97	100	-
Ejemplo 10	2,2	25,3	A	5,5	A	13,9	B	3,5	B	10h 30 min	103	105	-
Ejemplo 11	2,1	24,5	A	5,0	B	15,0	A	3,6	B	23h 00 min	111	112	-
Ejemplo 12	2,1	23,8	A	5,4	A	12,6	B	2,9	B	16h 30 min	119	122	-

Características funcionales													
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo 13	2,2	25,2	A	5,3	A	14,5	B	4,4	A	Más de 24h	103	105	-
Ejemplo 14	2,3	24,6	A	5,5	A	15,8	A	4,7	A	Más de 24h	103	105	-
Ejemplo 15	2,2	23,9	A	5,2	A	14,9	A	4,6	A	Más de 24h	104	107	-
Ejemplo 16	2,3	25,5	A	4,5	B	12,6	B	2,5	B	Más de 24h	89	92	-
Ejemplo 17	2,2	23,6	A	4,6	B	13,3	B	3,7	B	Más de 24h	100	102	-

Tabla 5(b)

	Características funcionales												Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho global		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo Comparativo 33	2,0	4,5	E	0,6	E	3,2	E	0,6	E	20 min	153	154	E
Ejemplo Comparativo 34	2,1	18,4	B	1,6	D	3,8	E	1,3	E	20 min	106	109	-
Ejemplo Comparativo 35	2,2	19,8	B	2,8	D	4,7	E	1,9	D	40 min	117	118	-
Ejemplo Comparativo 36	2,4	19,6	B	5,3	A	4,5	E	1,8	D	20 min	142	142	-
Ejemplo Comparativo 37	2,3	20,2	A	4,9	B	2,8	E	1,1	E	10 min	188	191	-
Ejemplo 18	2,1	17,2	B	3,8	B	10,8	B	2,3	B	2h 10 min	130	132	-
Ejemplo 19	2,2	20,7	A	3,8	B	15,7	B	2,5	B	Más de 24h	84	88	-
Ejemplo 20	2,2	22,9	A	4,5	B	18,2	A	3,6	B	Más de 24h	92	96	-
Ejemplo 21	2,1	23,4	A	5,6	A	15,7	A	4,4	A	Más de 24h	101	102	A
Ejemplo 22	2,1	22,2	A	4,0	B	14,8	A	3,9	B	22h 20 min	142	145	-

Características funcionales													
Ejemplo	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo 23	2,3	22,6	A	5,3	A	13,1	B	3,9	B	20 h 00 min	147	148	-
Ejemplo 24	2,1	22,1	A	4,9	A	12,0	A	5,5	A	Más de 24h	120	122	-
Ejemplo 25	2,3	25,5	A	5,8	A	14,5	B	5,5	A	Más de 24h	116	119	-
Ejemplo 26	2,1	24,3	A	4,2	A	15,8	A	7,3	A	Más de 24h	105	106	-

Tabla 6(a)

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D		Solución acuosa de E, F, H o G		
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	
Ejemplo 27	S-64	A-1	45		-			I-1	30	D-1	25		-	PET
Ejemplo 28	S-65	A-1	45		-			I-2	30	D-1	25		-	PET
Ejemplo 29	S-66	A-1	45		-			I-3	30	D-1	25		-	PET
Ejemplo 30	S-67	A-1	45		-			I-4	30	D-1	25		-	PET
Ejemplo 31	S-68	A-2	45		-			I-1	30	D-2	25		-	PET
Ejemplo 32	S-69	A-3	45		-			I-1	30	D-2	25		-	PET
Ejemplo 33	S-70	A-4	45		-			I-1	30	D-2	25		-	PET
Ejemplo 34	S-71	A-5	45		-			I-1	30	D-2	25		-	PET
Ejemplo Comparativo 38	S-72	A-6	45		-			I-1	30	D-2	25		-	PET
Ejemplo Comparativo 39	S-73	A-7	45		-			I-1	30	D-2	25		-	PET
Ejemplo 35	S-74	A-8	45		-			I-1	30	D-2	25		-	PET
Ejemplo 36	S-75	A-9	45		-			I-1	30	D-2	25		-	PET
Ejemplo 37	S-76	A-1	35		-			I-1	30	D-1	25	E-1	1	PET
Ejemplo 38	S-77	A-1	35		-			I-1	30	D-1	25	E-2	1	PET
Ejemplo 39	S-78	A-1	35		-			I-1	30	D-1	25	F-1	1	PET
Ejemplo 40	S-79	A-1	41		-			I-1	30	D-1	25	G-1	4	PET
Ejemplo 41	S-80	A-1	35		-			I-1	30	D-1	25	G-2	10	PET
Ejemplo 42	S-82	A-1	35		-			I-1	30	D-1	25	H-1	1	PET

Tabla 6(b)

Características funcionales													
Ejemplo	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo 27	2,2	23,5	A	5,8	A	14,7	A	4,3	A	Más de 24h	106	108	-
Ejemplo 28	2,0	24,4	A	5,2	A	15,0	A	4,7	A	Más de 24h	107	110	-
Ejemplo 29	2,1	21,2	A	4,1	A	12,8	B	3,8	B	Más de 24 h	104	105	-
Ejemplo 30	2,4	26,0	A+	6,2	A	17,7	A	5,1	A	Más de 24h	113	114	A
Ejemplo 31	2,1	24,2	A	5,8	A	15,5	A	4,4	A	Más de 24h	112	115	-
Ejemplo 32	2,3	25,1	A	6,1	A	12,9	B	4,0	B	Más de 24h	110	114	-
Ejemplo 33	2,3	24,5	A	6,3	A	15,1	A	4,7	A	Más de 24h	108	113	-
Ejemplo 34	2,2	25,3	A	4,6	A	13,1	B	3,8	B	Más de 24h	105	107	-
Ejemplo 38	2,2	24,4	A	5,1	A	10,8	C	1,8	C	17h 00 min	102	103	-
Ejemplo 39	2,2	11,7	C	2,2	D	6,4	D	1,4	D	15h 30 min	114	116	-
Ejemplo 35	2,1	22,7	A	3,8	B	14,0	B	3,6	B	Más de 24h	119	122	-
Ejemplo 36	2,2	26,1	A+	6,3	A	15,3	A	5,5	A	Más de 24h	104	115	A

Características funcionales										Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta			
Ejemplo	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global			Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)	
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho			Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)
Ejemplo 37	2,3	25,0	A	6,2	A	15,4	A	4,7	A	Más de 24h	102	103	-
Ejemplo 38	2,2	24,3	A	5,9	A	15,8	A	4,6	A	Más de 24h	103	108	-
Ejemplo 39	2,2	24,4	A	6,0	A	16,3	A	5,0	A	Más de 24h	104	105	-
Ejemplo 40	2,1	25,1	A	4,7	A	14,5	A	4,5	A	Más de 24h	94	98	-
Ejemplo 41	2,2	25,3	A+	4,6	A	14,9	A	4,1	A	Más de 24h	92	97	-
Ejemplo 42	2,1	23,6	A	3,9	B	13,6	A	3,2	B	Más de 24h	101	104	-

Tabla 7(a)

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina									
		Solución acuosa de A			Solución acuosa de B			Solución acuosa de C			Solución acuosa de I				Solución acuosa de D			Solución acuosa de E, F, H o G					
		Clase	%		Clase	%		Clase	%		Clase	%			Clase	%		Clase	%				
Ejemplo 43	S-82		-		B-1	45						I-1	55					-				PET	
Ejemplo 44	S-83		-		B-1	75						I-1	15		D-1	10			-				PET
Ejemplo 45	S-84		-		B-1	60						I-1	30		D-1	10			-				PET
Ejemplo 46	S-85		-		B-1	45						I-1	45		D-1	10			-				PET
Ejemplo 47	S-86		-		B-1	45						I-1	45		D-1	10			-				PET
Ejemplo 48	S-87		-		B-1	25						I-1	65		D-1	10			-				PET
Ejemplo 49	S-88		-		B-1	20						I-1	20		D-1	60			-				PET
Ejemplo 50	S-89		-		B-1	40						I-1	20		D-1	40			-				PET
Ejemplo 51	S-90		-		B-1	60						I-1	20		D-1	20			-				PET
Ejemplo 52	S-91		-		B-1	45						I-1	30		D-1	25			-				PET
Ejemplo 53	S-92		-		B-1	45						I-2	30		D-1	25			-				PET
Ejemplo 54	S-93		-		B-1	45						I-3	30		D-1	25			-				PET
Ejemplo 55	S-94		-		B-1	45						I-4	30		D-1	25			-				PET
Ejemplo 56	S-95		-		B-2	45						I-1	30		D-1	25			-				PET
Ejemplo 57	S-96		-		B-3	45						I-1	30		D-1	25			-				PET
Ejemplo 58	S-97		-		B-4	45						I-1	30		D-1	25			-				PET
Ejemplo 59	S-98		-		B-5	45						I-1	30		D-1	25			-				PET
Ejemplo 60	S-99		-		B-6	45						I-1	30		D-1	25			-				PET
Ejemplo 61	S-100		-		B-1	45						I-1	30		D-2	25			-				PET
Ejemplo 62	S-101		-		B-1	30						I-1	30		D-2	40			-				PET

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D		Solución acuosa de E, F, H o G		
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	
Ejemplo 63	S-102		-	B-1	35		-	I-1	30	D-1	25	E-1	1	PET
Ejemplo 64	S-103		-	B-1	35		-	I-1	30	D-1	25	E-2	1	PET
Ejemplo 65	S-104		-	B-1	35		-	I-1	30	D-1	25	F-1	1	PET
Ejemplo Comparativo 40	S-105		-		-		-	I-1	30	D-1	25	G-1	45	PET
Ejemplo 66	S-106		-	B-1	41		-	I-1	30	D-1	25	G-1	4	PET
Ejemplo 67	S-107		-	B-1	35		-	I-1	30	D-1	25	H-1	1	PET

Tabla 7(b)

	Características funcionales											Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta	
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)		Tratamiento (S+T)
Ejemplo 43	2,1	17,2	B	3,8	B	10,8	B	2,3	B	2h 10 min	131	132	-
Ejemplo 44	2,2	20,3	A	5,3	A	12,8	B	2,4	B	Más de 24 h	107	110	-
Ejemplo 45	2,2	22,4	A	5,4	A	13,6	B	3,2	B	Más de 24 h	118	119	-
Ejemplo 46	2,1	24,4	A	5,9	A	14,1	A	4,1	B	Más de 24 h	124	126	-
Ejemplo 47	4,2	25,4	A	6,4	A	15,3	A	4,3	A	17 h 30 min	140	141	A
Ejemplo 48	2,1	21,1	A	5,0	A	11,6	B	2,4	B	19 h 10 min	139	139	-
Ejemplo 49	2,3	21,0	A	5,8	A	10,6	B	2,5	B	19 h 30 min	140	142	-
Ejemplo 50	2,1	22,2	A	5,9	A	11,7	B	4,3	A	22h 50 min	135	136	-
Ejemplo 51	2,1	21,2	A	5,6	A	13,0	B	4,1	A	Más de 24 h	127	132	-
Ejemplo 52	2,2	21,5	A	6,1	A	14,2	A	4,0	B	Más de 24 h	133	135	-

Características funcionales													
Ejemplo	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo 53	2,3	22,4	A	5,6	A	14,4	A	4,6	A	Más de 24 h	127	128	-
Ejemplo 54	2,4	19,6	B	4,7	A	12,4	B	3,6	B	Más de 24 h	130	132	-
Ejemplo 55	2,4	24,0	A	4,9	A	15,5	A	4,6	A	Más de 24 h	132	134	A
Ejemplo 56	2,1	20,9	A	5,3	A	13,5	B	3,8	B	Más de 24 h	123	125	-
Ejemplo 57	2,2	22,5	A	6,2	A	14,5	A	4,2	A	Más de 24 h	131	132	-
Ejemplo 58	2,0	23,0	A	4,6	B	13,0	B	3,6	B	21h 00 min	145	145	-
Ejemplo 59	2,5	20,5	A	4,2	B	12,4	B	3,2	B	23 h 40 min	140	143	-
Ejemplo 60	2,1	23,2	A	5,1	A	14,2	A	4,0	A	Más de 24 h	122	126	-
Ejemplo 61	2,4	22,6	A	5,0	A	13,8	A	4,2	A	Más de 24 h	121	122	-
Ejemplo 62	2,2	21,6	A	4,8	A	11,0	B	3,3	B	20 h 20 min	144	147	-

Características funcionales													
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo 63	2,4	23,6	A	5,8	A	15,6	A	4,9	A	Más de 24 h	117	119	-
Ejemplo 64	2,4	22,9	A	5,9	A	15,9	A	5,2	A	Más de 24 h	114	116	-
Ejemplo 65	2,2	23,8	B	6,1	A	14,8	A	5,1	A	Más de 24 h	108	111	-
Ejemplo Comparativo 40	2,2	22,5	A	3,7	B	6,1	D	1,8	C	Más de 24 h	80	85	-
Ejemplo 66	2,1	22,8	A	4,3	A	13,6	B	3,1	B	Más de 24 h	92	97	-
Ejemplo 67	2,3	23,8	A	5,3	A	13,7	B	4,4	A	20 h 10 min	126	127	-

Tabla 8(a)

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina	
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D		Solución acuosa de E, F, H o G			
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%		
Ejemplo 68	S-108	A-1	25	B-1	25		-	I-1	50		-				PET
Ejemplo 69	S-109	A-1	30	B-1	20		-	I-1	30	D-1	20				PET
Ejemplo 70	S-109	A-1	30	B-1	20		-	I-1	30	D-1	20				PET
Ejemplo 71	S-110	A-1	25	B-1	15		-	I-1	30	D-1	20	E-1	1		PET
Ejemplo 72	S-111	A-1	25	B-1	15		-	I-1	30	D-1	20	F-1	1		PET
Ejemplo 73	S-112	A-1	25	B-1	15		-	I-1	30	D-1	20	G-1	10		PET
Ejemplo 74	S-113	A-9	30	B-1	20		-	I-1	30	D-1	20				PET
Ejemplo 75	S-114	A-9	30	B-1	20	C-1	5	I-1	25	D-1	20				PET
Ejemplo 76	S-109	A-1	30	B-1	20		-	I-1	30	D-1	20				PET
Ejemplo 77	S-109	A-1	30	B-1	20		-	I-1	30	D-1	20				PET

Tabla 8(b)

Características funcionales													
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo 68	2,2	17,9	B	3,9	B	13,5	B	2,5	B	6 h 40 min	106	108	-
Ejemplo 69	2,2	25,3	A	5,8	A	16,2	A	5,3	A	Más de 24 h	89	95	A
Ejemplo 70	4,9	26,6	A+	6,3	A	16,3	A	5,4	A	Más de 24 h	94	97	-
Ejemplo 71	2,3	25,4	A	5,7	A	16,0	A	5,0	A	Más de 24 h	87	94	-
Ejemplo 72	2,4	25,2	A	5,3	A	15,5	A	4,8	A	Más de 24 h	90	95	-
Ejemplo 73	2,1	24,8	A	4,8	A	12,8	B	3,9	A	Más de 24 h	77	83	-
Ejemplo 74	2,3	25,3	A	4,9	A	15,7	A	4,2	A	Más de 24h	89	94	-
Ejemplo 75	2,2	25,6	A	5,1	A	15,9	A	4,2	A	Más de 24h	87	92	-
Ejemplo 76	2,2	24,8	A	5,3	A	15,4	A	4,8	A	Más de 24h	93	97	-
Ejemplo 77	2,2	24,6	A	6,2	A	15,3	A	5,9	A	Más de 24 h	92	94	-

Tabla 9(a)

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)										Material de resina						
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D			Solución acuosa de E, F, H o G					
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%		Clase	%				
Ejemplo Comparativo 41	S-1	A-1	100														PEN	
Ejemplo Comparativo 42	S-2		-	B-1	100													PEN
Ejemplo Comparativo 43	S-3		-			C-1	100											PEN
Ejemplo Comparativo 44	S-8		-			C-6	100											PEN
Ejemplo Comparativo 45	S-54		-							I-1	100							PEN
Ejemplo Comparativo 46	S-9		-											D-1	100			PEN
Ejemplo Comparativo 47	S-12	A-1	60	B-1	40													PEN
Ejemplo Comparativo 48	S-14	A-1	80			C-1	20											PEN
Ejemplo Comparativo 49	S-16	A-1	70											D-1	30			PEN

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D		Solución acuosa de E, F, H o G		
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	
Ejemplo Comparativo 50	S-17	A-1	40	B-1	20		-			D-1	40		-	PEN
Ejemplo Comparativo 51	S-24		-	B-1	60	C-6	40		-		-		-	PEN
Ejemplo Comparativo 52	S-25		-	B-1	20	C-1	40		-	D-1	40		-	PEN
Ejemplo Comparativo 53	S-27		-	B-1	40		-		-	D-1	60		-	PEN
Ejemplo Comparativo 54	S-30		-		-	C-1	40		-	D-1	60		-	PEN
Ejemplo 78	S-34	A-1	30	B-1	30	C-6	40		-		-		-	PEN
Ejemplo 79	S-39	A-1	30	B-1	20	C-1	30		-	D-1	20		-	PEN
Ejemplo 80	S-58	A-1	45		-		-	I-1	45	D-1	10		-	PEN
Ejemplo 81	S-75	A-9	45		-		-	I-1	30	D-2	25		-	PEN
Ejemplo 82	S-85		-	B-1	45		-	I-1	45	D-1	10		-	PEN
Ejemplo 83	S-109	A-1	30	B-1	20		-	I-1	30	D-1	20		-	PEN

Tabla 9(b)

	Características funcionales												Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo Comparativo 41	2,4	3,1	E	0,6	E	2,4	E	0,5	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 42	2,4	2,8	E	0,7	E	2,4	E	0,7	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 43	2,2	2,6	E	0,6	E	2,6	E	0,5	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 44	2,4	3,4	E	0,9	E	2,9	E	0,6	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 45	2,3	4,0	E	1,1	E	3,0	E	0,7	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 46	2,4	3,5	E	0,8	E	2,7	E	0,6	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 47	2,3	8,9	D	1,3	D	7,7	D	0,9	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 48	2,2	2,6	E	1,0	E	2,2	E	0,7	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 49	2,3	9,1	D	1,5	D	8,0	D	1,1	E	-	-	-	E

Características funcionales													
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo Comparativo 50	2,2	8,9	B	2,4	C	6,7	C	0,9	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 51	2,3	19,6	A	4,6	B	8,5	D	1,6	D	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 52	2,1	21,5	A	4,0	B	8,5	D	1,8	D	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 53	2,4	5,2	E	1,7	D	3,6	E	1,3	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 54	2,3	22,4	A	5,5	A	7,3	D	1,6	D	-	-	-	E
Ejemplo 78	2,3	25,6	A	5,2	A	13,1	B	3,7	B	-	-	-	B
Ejemplo 79	2,2	25,3	A	5,7	A	14,6	B	3,8	B	-	-	-	B
Ejemplo 80	2,2	25,5	A	5,8	A	15,9	A	5,2	A	-	-	-	A
Ejemplo 81	2,3	27,4	A	6,6	A	16,4	A	5,9	A	-	-	-	A
Ejemplo 82	4,7	26,3	A	6,8	A	15,7	A	5,4	A	-	-	-	A
Ejemplo 83	2,1	25,9	A	5,7	A	16,0	A	5,2	A	-	-	-	A

	Composición de adhesivo (S)	Composición de la solución de adhesivo (S)												Material de resina
		Solución acuosa de A		Solución acuosa de B		Solución acuosa de C		Solución acuosa de I		Solución acuosa de D		Solución acuosa de E, F, H o G		
		Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	Clase	%	
Ejemplo Comparativo 63	S-16	A-1	70	-	-	-	-	-	-	D-1	30	-	-	KEV
Ejemplo Comparativo 64	S-17	A-1	40	B-1	20	-	-	-	-	D-1	40	-	-	KEV
Ejemplo Comparativo 65	S-24	-	-	B-1	60	C-6	40	-	-	-	-	-	-	KEV
Ejemplo Comparativo 66	S-25	-	-	B-1	20	C-1	40	-	-	D-1	40	-	-	KEV
Ejemplo Comparativo 67	S-27	-	-	B-1	40	-	-	-	-	D-1	60	-	-	KEV
Ejemplo Comparativo 68	S-30	-	-	-	-	C-1	40	-	-	D-1	60	-	-	KEV
Ejemplo 84	S-34	A-1	30	B-1	30	C-6	40	-	-	-	-	-	-	KEV
Ejemplo 85	S-34	A-1	30	B-1	20	C-1	30	-	-	D-1	20	-	-	KEV
Ejemplo 86	S-58	A-1	45	-	-	-	-	I-1	45	D-1	10	-	-	KEV
Ejemplo 87	S-75	A-9	45	-	-	-	-	I-1	30	D-2	25	-	-	KEV
Ejemplo 88	S-85	-	-	B-1	45	-	-	I-1	45	D-1	10	-	-	KEV
Ejemplo 89	S-109	A-1	30	B-1	20	-	-	I-1	30	D-1	20	-	-	KEV

Tabla 10(b)

Características funcionales													
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo Comparativo 55	2,2	2,9	E	0,7	E	2,4	E	0,5	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 56	2,2	2,7	E	0,7	E	2,1	E	0,6	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 57	2,2	3,0	E	0,7	E	2,8	E	0,6	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 58	2,3	3,3	E	1,0	E	2,6	E	0,5	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 59	2,1	4,5	E	0,8	E	3,2	E	0,6	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 60	2,4	3,2	E	0,9	E	2,3	E	0,6	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 61	2,2	8,8	D	1,2	D	7,6	D	0,8	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 62	2,2	2,5	E	0,9	E	2,1	E	0,7	E	-	-	-	E

Características funcionales													
	Porcentaje de adherencia (S) (%)	Inicial		A alta temperatura		Tras el deterioro térmico		Resistiendo al calor global		Tiempo de fatiga con probeta tubular	Rigidez (mN)		Clasificación adherencia al caucho al fallar la cubierta
		Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho	Fuerza de adherencia (N/hilo)	Adherencia al caucho		Tratamiento (S)	Tratamiento (S+T)	
Ejemplo Comparativo 63	2,2	10,0	D	1,7	D	8,6	D	1,2	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 64	2,2	9,2	B	2,5	C	6,8	C	0,8	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 65	2,4	20,3	A	4,6	B	8,2	D	1,6	D	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 66	2,4	22,5	A	4,5	B	8,8	D	1,6	D	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 67	2,3	6,3	E	1,9	D	2,8	E	1,0	E	-	-	-	E
Ejemplo Comparativo 68	2,2	21,5	A	6,2	A	5,4	D	1,4	D	-	-	-	E
Ejemplo 84	2,1	23,8	A	5,4	A	14,4	B	3,6	B	-	-	-	B
Ejemplo 85	2,2	24,9	A	5,7	A	14,4	B	3,4	B	-	-	-	B
Ejemplo 86	2,1	24,7	A	5,4	A	15,5	A	4,2	A	-	-	-	A
Ejemplo 87	2,3	26,6	A	6,2	A	15,9	A	5,6	A	-	-	-	A
Ejemplo 88	4,1	25,8	A	6,6	A	15,6	A	4,9	A	-	-	-	A
Ejemplo 89	2,3	25,5	A	5,9	A	16,0	A	5,0	A	-	-	-	A

Tabla 11

Hilo	Material de resina		Tereftalato de polietileno (PET)	Naftalato de polietileno (PEN)	Aramida (Kevlar) (KEV)
	Denier		1670dtex/2	1670dtex/2	1670dtex/2
	Número de torsiones		40 x 40	39 x 39	32 x 32
	Coeficiente de torsión de cable		0,70	0,68	0,54
	Coeficiente de torsión de doblado		0,49	0,45	0,39
Condiciones de tratamiento con la solución de adhesivo (S)	Secado	Temperatura	140°C	150°C	120°C
		Tiempo	80 segundos	60 segundos	120 segundos
	En caliente	Temperatura	200°C	180°C	240°C
		Tiempo	60 segundos	60 segundos	60 segundos
Condiciones de tratamiento con la solución de adhesivo (T)	Secado	Temperatura	140°C	160°C	120°C
		Tiempo	80 segundos	60 segundos	120 segundos
	En caliente	Temperatura	240°C	240°C	220°C
		Tiempo	60 segundos	60 segundos	60 segundos

Tabla 12

(Unidades de mezcla: partes en peso)			
	Solución de adhesivo (T)		
	T-1	T-2	T-3
Agua	524,01	467,70	269,50
Resorcina	15,12	24,43	10,61
Formalina (37%)	16,72	28,81	9,39
Hidróxido sódico (solución acuosa al 10%)	4,00	-	1,40
Temperatura de maduración	Temperatura ambiente	-	-
Tiempo de maduración	8 horas	-	-
Látex de copolímero de vinilpiridina-estireno-butadieno	233,15	328,00	184,06
Látex de copolímero de estireno-butadieno	207,00	151,0	125,77
Temperatura de maduración	Temperatura ambiente	Temperatura ambiente	Temperatura ambiente
Tiempo de maduración	12 horas	36 horas	24 horas
Solución acuosa C3	-	-	400,00

Tabla 13

(Unidades de mezcla: partes en peso)	
Caucho natural	80
Caucho de copolímero de estireno-butadieno	20
Negro de carbón	40
Ácido esteárico	2
Agente suavizador de petróleo	10
Alquitrán para tuberías	4
Blanco de cinc	5
N-fenil- β -naftilamina	1,5
Disulfuro de 2-benzotiacilo	0,75
Difenilguanidina	0,75
Azufre	2,5

Tabla 14

Clasificación del porcentaje de adherencia al caucho (Adherencia al caucho)	Porcentaje del área de adherencia al caucho referido al área de la superficie del hilo	Estado del filamento del hilo
A+	-	El filamento está roto
A	100-80%	El filamento no está roto
B	80-60%	El filamento no está roto
C	60-40%	El filamento no está roto
D	40-20%	El filamento no está roto
E	20-0%	El filamento no está roto

Nota) El estado del filamento del hilo con respecto a la rotura pone habitualmente de manifiesto que la rotura en el ensayo de pelado se produce en el filamento del hilo en lugar de en la capa de adhesivo, y que la adherencia es buena

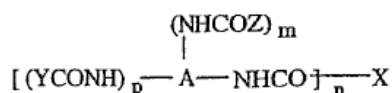
APLICABILIDAD INDUSTRIAL

5 Como se ha mencionado anteriormente, cuando se usa la composición de adhesivo según la invención, es excelente la fuerza de adherencia inicial y pueden también obtenerse los efectos de reprimir la disminución de la fuerza de adherencia a una alta temperatura de aproximadamente 200°C, la disminución de la fuerza de adherencia tras el deterioro térmico y la disminución de la resistencia a la fatiga del hilo en condiciones de sometimiento a altos niveles de esfuerzos de deformación.

10 Por consiguiente, los materiales de resina tratados con la composición de adhesivo según la invención, las piezas de caucho reforzadas con los mismos y varias cubiertas neumáticas en las que se usa un artículo de caucho como elemento de caucho tal como en el caso de una cubierta para todo uso, una cubierta apta para rodar a alta velocidad, una cubierta apta para seguir rodando tras haber quedado desinflada, etc., presentan un alto nivel de características funcionales y de durabilidad incluso en condiciones de sometimiento a altas temperaturas y a altos niveles de esfuerzos de deformación, por lo cual son muy útiles en la industria.

REIVINDICACIONES

- 5 1.- Una composición de adhesivo que comprende un polímero hidrosoluble (B) que tiene un peso molecular medio en peso de no menos de 3.000 y un compuesto de uretano acuoso (I) obtenido haciendo reaccionar un poliisocianato orgánico (α) que tiene una estructura con aromáticos unidos mediante enlace metileno, un compuesto (β) que tiene una pluralidad de hidrógenos activos y un agente bloqueador termodisociable (γ) para un grupo isocianato.
- 10 2.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 1, y que además contiene al menos un componente seleccionado del grupo que consiste en un compuesto epoxídico alifático (D), una sal metálica (E), un óxido metálico (F), un látex de caucho (G), y un derivado de benceno (H) que tiene dos o más grupos isocianato (bloqueado).
- 3.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 1 ó 2, en la que el polímero hidrosoluble (B) es un polímero hidrosoluble que contiene un grupo carboxilo.
- 15 4.- Una composición de adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, en la que el polímero hidrosoluble (B) contiene sustancialmente nada de doble enlace carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alílica.
- 5.- Una composición de adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, en la que el polímero hidrosoluble (B) es un (co)polímero que contiene una unidad etilénica incluyendo un monómero que contiene un grupo carboxilo.
- 20 6.- Una composición de adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, en la que el polímero hidrosoluble (B) es un copolímero que contiene una unidad de anhídrido maleico y una unidad de isobutileno, o un derivado de los mismos.
- 25 7.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 1, en la que el compuesto de uretano acuoso (I) es un compuesto de uretano acuoso que tiene al menos un grupo isocianato bloqueado termodisociable y un grupo hidrófilo, y el compuesto de uretano acuoso es un producto de reacción que es obtenido (i) haciendo que un compuesto de poliisocianato orgánico (α) que tiene una estructura con aromáticos unidos mediante enlace metileno reaccione con un compuesto (β) que tiene una pluralidad de hidrógenos activos para obtener un prepolímero de uretano que tiene un grupo isocianato libre, y (ii) tratando al prepolímero de uretano con un agente bloqueador termodisociable (γ) para un grupo isocianato y un compuesto (δ) que tiene al menos un hidrógeno activo y al menos un grupo hidrófilo de entre grupos hidrófilos aniónicos y/o no iónicos.
- 30 8.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 7, en la que el compuesto de uretano acuoso (I) es un producto de reacción que comprende un 40-85% en peso del compuesto de poliisocianato orgánico (α) que tiene 3-5 grupos isocianato y un peso molecular de no más 2,000, 5-35% en peso del compuesto (β) que tiene 2-4 hidrógenos activos y un peso molecular de no más de 5.000, 5-35% en peso del agente bloqueador termodisociable (γ) y 5-35% en peso del compuesto (δ), y la cantidad de grupos isocianato bloqueado termodisociable en el peso molecular del producto de reacción es 0,5-11% en peso (tras conversión en NCO = 42).
- 35 9.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 7 ó 8, en la que el compuesto de uretano acuoso (I) está representado por la siguiente fórmula general:



- 40 en la que A es un residuo del compuesto de poliisocianato orgánico (α), Y es un residuo del agente bloqueador termodisociable (γ), Z es un residuo del compuesto (δ), X es un residuo del compuesto (β), n es un entero de 2-4 y p+m es un entero de 2-4 ($m \geq 0,25$).

- 10.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 2, en la que el compuesto epoxídico alifático (D) es un compuesto que tiene dos o más grupos epoxi en una molécula.
- 45 11.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 10, en la que el compuesto epoxídico alifático (D) es un producto de reacción de alcohol polivalente y epiclohidrina.
- 12.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 2, en la que la sal metálica (E) es una sal de metal polivalente.
- 13.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 2, en la que el óxido metálico (F) es un óxido de metal polivalente.

- 5 14.- Una composición de adhesivo según la reivindicación 2, en la que la composición de adhesivo contiene 5-75% de un polímero de alto peso molecular termoplástico (A) que tiene un peso molecular medio en peso de no menos de 10.000 y que contiene un grupo funcional reticulable como un grupo colgante y sustancialmente libre de dobles enlaces carbono-carbono con un radical hidrógeno en su posición alílica en la cadena principal y 15-77% del compuesto de uretano acuoso (I) en peso seco, contiene además no más de 70% del compuesto epoxídico alifático (D), no más de 50% de la sal metálica (E), no más de 50% del óxido metálico (F), no más de 18% del látex de caucho (G) y no más de 50% del derivado de benceno (H).
- 10 15.- Una composición de adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 14, en la que un metal alcalino no constituye más de 2% sobre la base del peso en seco incluso cuando está contenido en la composición de adhesivo.
- 16.- Una composición de adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 15, en la que la composición de adhesivo tiene unos módulos de almacenamiento G' de no más de 10^9 a 60°C y a una frecuencia de 10 Hz y de no menos de 10^6 a 200°C y a una frecuencia de 10 Hz cuando se efectúa la medición de la viscoelasticidad dinámica.
- 15 17.- Una composición de adhesivo según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 16, en la que el calor de reacción integrado por g sobre la base del peso en seco de la composición de adhesivo es de no más de 85 J (julios) cuando la composición de adhesivo es tratada térmicamente a 240°C por espacio de 30 minutos y enfriada hasta la temperatura ambiente y se hace que 100 partes en peso en seco de la composición de adhesivo reaccionen con 10 partes en peso de azufre a 160°C por espacio de 90 minutos.
- 20 18.- Un material de resina caracterizado por tener una superficie recubierta con una capa de una composición de adhesivo según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 17.
- 19.- Un material de resina según la reivindicación 18, en el que una resina del material de resina es una resina de poliéster, una resina de poliamida aromática o una resina acrílica.
- 20.- Un material de resina según la reivindicación 19, en el que la resina de poliéster es tereftalato de polietileno o naftalato de polietileno.
- 25 21.- Un material de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 20, en el que el material de resina es un hilo que es obtenido retorciendo una pluralidad de filamentos, y el hilo comprende una torsión de cable y una torsión de doblado de la fibra sintética, siendo el coeficiente de torsión N1 de la torsión de doblado de 0-0,70 y siendo el coeficiente de torsión N2 de la torsión de cable de 0,12-0,90 como queda definido por las siguientes ecuaciones (1) y (2):
- 30
$$N1 = n1 \times (0,125 \times D1/\rho)^{1/2} \times 10^{-3} \quad (1)$$
- $$N2 = n2 \times (0,125 \times D2/\rho)^{1/2} \times 10^{-3} \quad (2)$$
- en las que D1 es el número decitex indicado del manojito de torsión de doblado, D2 es el número decitex indicado total, n1 es el número de torsiones de doblado (vueltas/10 cm), n2 es el número de torsiones de cable (vueltas/10 cm) y ρ es la gravedad específica de una fibra orgánica.
- 35 22.- Un material de resina según la reivindicación 21, en el que el hilo comprende torsión de cable y torsión de doblado de la fibra sintética, siendo el coeficiente de torsión de la torsión de doblado de 1300-2500 y siendo el coeficiente de torsión de la torsión de cable de 900-1800.
- 23.- Un material de resina según la reivindicación 21 ó 22, en el que la composición de adhesivo que recubre al hilo es 0,5-6,0% en peso referido al peso del hilo sobre la base del peso en seco.
- 40 24.- Un artículo de caucho caracterizado por estar reforzado con un material de resina según una cualquiera de las reivindicaciones 18 a 23.
- 25.- Una cubierta neumática caracterizada por aplicar un artículo de caucho según la reivindicación 24 como un elemento de caucho.