



181337

PATENTE DE INTRODUCCION

por 10 años

para "Un procedimiento para hacer adherir hilados o tejidos a base de fibras naturales o artificiales a la goma, en la fabricación de neumáticos y de otros artículos de goma natural o sintética"-----

a favor de: PIRELLI SOCIETÀ PER AZIONI, de nacionalidad italiana, residente en: 21, Via Fabio Filzi, MILANO (Italia).

-----

MEMORIA DESCRIPTIVA

Las características de uso y la duración de algunos de los más importantes artículos de goma, tales como los neumáticos, las correas planas y trapezoidales, los tubos flexibles para altas presiones y otros, están estrechamente ligados, no solo a las propiedades mecánicas y de resistencia al calor y a los agentes químicos de los hilados y de los tejidos de refuerzo, sino que también a su sólida unión a la goma, con la cual estos deben formar un cuerpo único, tanto en el acto de la fabricación como durante su uso.



Se puede decir que condición esencial para que una fibra textil natural o artificial pueda ser empleada para constituir los hilados y los tejidos de refuerzo usuales para la fabricación de los neumáticos y de los otros artículos de goma que requieren tales refuerzos, es que se conozca un adecuado sistema de fijación de la materia textil a la goma.

Las particulares propiedades mecánicas y de resistencia al calor de los retorcidos a base de rayón de viscosa de alta resistencia han sido en efecto puestas en valor en la producción de los neumáticos solo cuando se ha llegado a encontrar medios de fijación del rayón a la goma, tales que aseguren al retorcido de rayón una adhesión a la goma no inferior a la del retorcido de algodón.

Entre las fibras textiles actualmente conocidas se han revelado particularmente interesantes, por su elevada tenacidad, y por sus excepcionales elasticidad y flexibilidad, las resultantes de la hilatura y del sucesivo alargamiento de las resinas artificiales del tipo de las superpoliamidas, de las cuales es un ejemplo la polesametileno-dipamida, que se obtiene por condensación acentuada del ácido adípico con la exametilendiamina.

La adopción de estas fibras artificiales permitiría obtener neumáticos más ligeros y de menor espesor, en igualdad de tonelaje de carga que los que se fabrican actualmente empleando hilados de algodón y de rayón, más flexibles, y tales que consiguen un menor dispendio de energía mecánica y una menor producción de calor durante el



uso, con notables ventajas de orden práctico.

Las fibras superpoliamídicas son sin embargo excesivamente lisas, y no tienen por sí solas suficiente posibilidad de fijación a la goma, y ningún procedimiento ha sido hasta ahora señalado para realizar tal unión. La falta de cualquier medio eficaz de unión a la goma constituye un obstáculo insuperable para su empleo como materiales de refuerzo en la confección de los neumáticos para automóviles, y de cualesquiera otros artículos de goma.

Se ha descubierto que pueden obtenerse muy buenas fijaciones de los hilados y tejidos a base de resinas superpoliamídicas con la goma tratando preventivamente los hilados o los tejidos con una sustancia orgánica, o con una mezcla de sustancias orgánicas, pertenecientes a la serie de los isocianatos, que contengan el grupo isocianico  $-N=C=O$  directamente unido a un radical orgánico, como por ejemplo el parafenilendiisocianato, el metatolulendiisocianato y el exametilendiisocianato, que se obtengan haciendo reaccionar las aminas correspondientes, o sus clorhidratos, con fosgeno, o según otros procedimientos ya conocidos.

El tratamiento de los hilados o de los tejidos puede realizarse por simple inmersión en una solución del isocianato, o barnizándolos con una solución de goma a la cual se añade el isocianato, tal cual o en solución. El segundo procedimiento es preferible, porque también en el primero, para facilitar las sucesivas operaciones de confección, es conveniente barnizar el hilado o el tejido trata-



do con una solución de goma.

Las citadas soluciones de goma deben preferiblemente  
contener los ingredientes necesarios para la vulcanización,  
y convenientes sustancias de carga; pueden por ejemplo  
5 estar constituidas por una solución de la propia mezcla de  
goma de la que se quiere efectuar la fijación al hilado o  
al tejido. Operando según el segundo de los procedimien-  
tos la dosis del isocianato puede variar del 20 al 100 por  
100 del peso de la mezcla de goma contenida en la solución,  
10 y preferiblemente del 40 al 90 por 100. Se debe tener el  
cuidado de emplear disolventes que no puedan reaccionar  
con los isocianatos, o de cualquier modo alterarlos. Se  
prestan bien los hidrocarburos simples o clorurados, como  
el benzol y el cloruro de metileno; deben en cambio ex-  
15 cluirse los alcoholes y los disolventes que contengan tan  
solo un pequeño porcentaje de un alcohol.

El recubrimiento con goma del tejido sin trama y de  
los tejidos con trama, las sucesivas operaciones de con-  
fección, y la vulcanización de los neumáticos y en gene-  
20 ral de los artículos de goma, pueden efectuarse como de  
ordinario. Ninguna variación se requiere en la composi-  
ción de la mezcla y ninguna variación es necesaria en los  
tiempos actualmente seguidos para la vulcanización de los  
neumáticos. Para los otros artículos, es oportuno que el  
25 tiempo de vulcanización no sea excesivamente breve.

Como goma, en todo cuanto se ha dicho no se entiende  
solamente la goma natural, sino también las gomas sintéti-  
cas derivadas de la polimerización, en emulsión o en blo-



que, del butadieno, o de sus homologos y de sus derivados, o de la polimerización mixta de estos con otras sustancias susceptibles de polimerizar, como el esteroil o el nitrilo acrílico.

5 El procedimiento no se limita a la fijación de los hilados o tejidos a base de fibras superpoliamídicas, sino que además se preste para emplearlo en la fijación a la goma natural o sintética de hilados o tejidos obtenidos de muchas otras fibras naturales o artificiales, como el algodón, el rayón y la fibra a base de resinas artificiales textiles, como los poliesteres y polieteres, los productos de condensación mixta esteramídicos, los poliacetales y otros. El procedimiento tiene importancia fundamental para el empleo en la fabricación de los artículos de goma de las fibras como las superpoliamídicas para las cuales no se conoce ningún otro medio eficaz de fijación a la goma; pero también la tiene con los hilados de uso corriente, como el rayón, por que da resultados muy superiores a los que se obtienen con los procedimientos ya conocidos, como se podrá ver por algunos de los ejemplos siguientes.

#### E J E M P L O 1º

Se prepara el parafenilendisocianato, haciendo reaccionar una fuerte corriente de fosgeno sobre el clorhidrato de la parafenilendiamina, mantenido a 250 grados centígrados. El producto puede ser depurado por sublimación a presión reducida, y tiene entonces un punto de fusión de 25 91 a 92 grados centígrados.



- 6 -

El parafenilendiisocianato, disperso en benzol, es añadido a una solución de una mezcla de goma, en proporción del 90 por 100 de parafenilendiisocianato sobre la mezcla seca. La mezcla de goma contendrá goma natural y goma sintética, de tipo butadieno estírol, en relación en peso de 35 a 65. Con la solución mixta de goma y de parafenilendiisocianato se barnizan dos tiras formadas con diversos hilos paralelos de un retorcido superpoliamídico, dispuestas de modo que constituyan un tejido sin trama. La superpoliamida que constituye el hilado será la poliexametilenadipamida, hilada o estirada de modo que tenga un alargamiento a la rotura del 20 por 100 aproximadamente. Las dos tiras son acopladas a hilos paralelos, con la interposición de una delgada hoja de la misma mezcla de goma, y la placa resultante es vulcanizada durante 30 minutos a 143 grados centígrados. De la placa han sido recortadas muestras en sentido paralelo a los hilos en las cuales se han hecho a uno y otro extremo unas incisiones transversales que interesen tan solo el espesor de una capa. Las dos incisiones paralelas, a distancia apropiada (10 milímetros) delimitan un espacio de tejido de prueba, en el cual la fijación de las dos capas sin trama está asegurada solamente por su adhesión a la goma. Estirando la muestra al dinamómetro se determina el esfuerzo necesario para separar las dos capas de tejido, en el área comprendida entre los dos cortes. La determinación se ha efectuado sobre una muestra a temperatura ordinaria, y sobre otra, recalentada durante 10 minutos a 90 grados centígrados, inmediatamente después de este tratamiento



- 7 -

térmico. Las mismas pruebas se han repetido para comparación con los hilados superpoliamídicos no tratados y de los mismos hilados tratados con una solución de laticerresorcina, del tipo normalmente empleado para la fijación de la goma al rayón, con los siguientes resultados:

5

Hilado poliamídico tratado con:	A temperatura ordinaria:	Después de 10 minutos a 90 grados centí- grados:
------------------------------------	--------------------------	---

Gramos por milímetro cuadrado:

Solución de goma y parafenilendiisociano	517,2	360,9
Laticerresorcina	210,7	110,3
Hilados no tratados	187,0	97,3

Con la misma solución de laticerresorcina y con el mismo método de prueba, se obtienen para los retorcidos de rayón y para la mezcla de goma normalmente empleada en la confección de los neumáticos resultados medios de 330 gramos por milímetro cuadrado a temperatura ordinaria, y de 220 gramos por milímetro cuadrado después de 10 minutos de calentamiento a 90 grados centígrados.

10

## E J E M P L O 2º

Se prepara el metatoluilendisocianato haciendo pasar una fuerte corriente de fosgeno sobre el clorhidrato de la metatoluilendiamina, mantenido a 250 grados centígrados. El producto puede ser depurado por destilación a presión reducida. Este producto destila, bajo una presión de 14 milímetros de columna de mercurio, entre 135 y 138 grados, y constituye un líquido débilmente coloreado de amarillo, de

20



de olor picante, que se solidifica difícilmente.

El mismo hilado superpoliamídico como en el ejemplo precedente es tratado por inmersión en una solución al 15 por 100 de metatoluidiisocianato en benzol. Luego se le trata con una ligera capa de solución de mezcla de goma en benzol, y se emplea para confeccionar las muestras del tipo descrito en el ejemplo precedente. La mezcla de goma empleada ya sea como solución, ya sea en hoja, contiene goma natural y goma sintética del tipo butadieno estírol, en la relación en peso de 35:65.

Se han obtenido los siguientes resultados dinamométricos:

Hilado poliamídico	A temperatura ordinaria:	Después de 10 minutos a 90 grados centígrados:
	Gramos por milímetro cuadrado:	
Tratado con metatoluidiisocianato	477,0	328,8

#### E J E M P L O 3º

Las muestras para la determinación de la resistencia al despegamento se preparan haciendo uso de un retorcido de rayón de viscosa, del tipo comúnmente empleado en la confección de los neumáticos, tratado con una solución benzólica de una mezcla de goma en la cual se ha preventivamente unido el 90 por ciento en peso, calculado sobre la mezcla seca, de parafenilendiisocianato disperso en benzol. La mezcla de goma empleada ya sea en solución, ya sea en hoja, contiene goma natural y goma sintética,

181337



- 9 -

del tipo butandieno estírol, en la relación en peso de 35:65.

Se han obtenido los siguientes resultados:

Retorcido de rayón	A temperatura ordinaria:	Después de 10 minutos a 90 grados centígrados:
		Gramos por milímetro cuadrado:
Tratado con solución de goma y parafenilendiisocianato	921,9	296,2

En este caso, la unión es muy fuerte y no se despega la goma del rayón, por la laceración de la hoja de goma insertada entre dos capas de tejido sin trama.

#### EJEMPLO 4º

Un retorcido de rayón igual al utilizado en la prueba precedente, es impregnado con una solución benzólica de una mezcla de goma a la que se ha unido previamente el 40 por ciento en peso, calculado sobre la mezcla seca, de metatolulendiisocianato, y se emplea para la confección de muestras del tipo ya descrito. La mezcla de goma empleada contiene goma natural y goma sintética, del tipo butandieno estírol, en la relación en peso de 35:65.

Se han obtenido los siguientes resultados:

Retorcido de rayón	A temperatura ordinaria:	Después de 10 minutos a 90 grados centígrados:
		Gramos por milímetro cuadrado:
Tratado con solución de goma y metatolulendiisocianato	710,4	327,7



- 10 -

## E J E M P L O 5º

Las muestras para la determinación de la resistencia al despegamento han sido preparadas haciendo uso de un retorcido de rayón de viscosa, del tipo comúnmente empleado en la fabricación de los neumáticos, impregnada de una solución benzólica de una mezcla de goma natural, a la cual se ha unido preventivamente el 90 por ciento en peso, calculado sobre la mezcla seca, de metatolulendiisocianato. La hoja empleada para confeccionar las muestras está constituida de la misma mezcla de goma natural.

10 Se han obtenido los siguientes resultados:

Retorcido de rayón	A temperatura ordinaria:	Después de 10 minutos a 90 grados centígrados:
--------------------	--------------------------	--

Gramos por milímetro cuadrado:

Tratado con solución de goma natural y metatolulendiisocianato	633,7	392,2
--	-------	-------

## E J E M P L O 6º

La prueba precedente puede ser repetida empleando una mezcla de goma sintética, en vez de una mezcla de goma natural.

Se obtienen los siguientes resultados:

Retorcido de	A temperatura ordinaria:	Después de 10 minutos a 90 grados centígrados:
--------------	--------------------------	--

Gramos por milímetro cuadrado:

Tratado con solución de goma sintética y metatolulendiisocianato	949,2	368,5
--	-------	-------



Los ejemplos facilitados no se deben considerar como exclusivos, porque el procedimiento se aplica igualmente bien a mezclas de goma natural, de goma sintética, o de sus mezclas, y a hilados o tejidos de naturaleza muy diversa, y porque la unión entre el hilado, o el tejido, y la goma se mantiene igualmente bien cambiando el sistema de aplicación y variando entre límites bastante extensos el dosado del agente químico empleado. El valor de la resistencia de despegue es siempre muy elevado.

## N O T A

10 Por la patente de introducción a que se refiere la presente memoria descriptiva se REIVINDICA la explotación exclusiva de:

15 1.- Un procedimiento para hacer adherir hilados o tejidos, constituidos de fibras textiles naturales o artificiales, y particularmente de superpoliamidas hiladas o estiradas a la goma natural o sintética, que consiste en tratar tales hilados o tejidos previamente a las operaciones de adhesión y vulcanización con una substancia orgánica o mezcla de sustancias orgánicas de la serie de los isocianatos  
20 que contengan el grupo isocianico  $N=C=O$  directamente unido a un radical orgánico, tales como el parafenilendiisocianato, el metatolulendiisocianato y el exametilendiisocianato que pueden obtenerse haciendo reaccionar las aminas correspondientes o sus clorhidratos con fosgeno, empleados ya sea  
25 solas, ya sea incorporadas en soluciones de goma.

181337



- 12 -

2.- La explotación exclusiva del objeto de la patente sean cuales fueren las circunstancias que concurren con su esencialidad definida en la anterior reivindicación, cual objeto es:

5 "Un procedimiento para hacer adherir hilados o tejidos a base de fibras naturales o artificiales a la goma, en la fabricación de neumáticos y de otros artículos de goma natural o sintética.

Consta la presente memoria de doce hojas foliadas, escritas por una sola cara.

Barcelona, 17 de Diciembre de 1947.

P. p. de: PIRELLI SOCIETA PER AZIONI.