- 5 JUN

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case No. D.T.10468.

203861

M E M O R I A D E S C R I P T I V A

sobre:

"Procedimiento para la obtención de artículos plásticos "armados por medio de materias fibrosas"

SOLICITANTES: IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED, residentes en Millbank, Londres, Inglaterra.

Este invento se refiere a perfeccionamientos en, o relativos a artículos plásticos reforzados con materiales fibrosos y, más especialmente, a artículos plásticos reforzados con filamentos, fibras, hebras, telas y análogos constituidos por poliésteres aromáticos.

En la memoria de la patente inglesa nº 610.170, se han descrito artículos plásticos reforzados constituidos por caucho natural, caucho sintético o materiales plásticos sintéticos, en los que se utiliza un material de refuerzo que comprende - o está constituido por - una fibra,

hebra, tejido o estructura análoga formada por un poliéster aromático, de la clase que allí se describe, o sea, los ésteres lineares de alta polimerización, que pueden conseguirse calentando glicoles de la serie $HO(CH_2)_nOH$ en la que n es un entero mayor que 1 pero no superior a 10, con ácido tereftálico o con un derivado del mismo, generador de esteres, en condiciones que proporcionen los ésteres en condiciones de polimerización elevada. Son ejemplos de los ésteres mencionados de cadena linear y alta polimerización, los que pueden obtenerse con ácido tereftálico, o un derivado del mismo generador de ésteres, y los glicoles etilénico, trimetilénico, tetrametilénico, hexametilénico, y decametilénico. De estos poliésteres se prefiere el tereftalato polietilénico.

Este invento se relaciona con los artículos plásticos de la naturaleza descrita en la patente inglesa nº 610.170 en los que el poliester aromático se somete a un tratamiento prévio que tiene por efecto el acrecentar en alto grado la resistencia de la trabazón entre el poliester aromático y el caucho u otro material plástico.

Por las memorias de las patentes inglesas Nos: 609.943, 609.945 y 609.948 es sabido que los poliésteres aromáticos no absorben en gran cantidad los líquidos acuosos, pero que pueden teñirse con determinados tintes, especialmente en presencia de un agente de distensión o dilatación para los poliésteres aromáticos.

Se ha comprobado que el tratamiento prévio de los poliésteres aromáticos con los tintes o agentes de distensión o dilatación de las memorias de las patentes números 609.943, 609.945 o 609.948 acrecienta en alto grado la

- 5 JUN

resistencia de la trabazón entre el poliéster aromático y el caucho u otro material plástico de la memoria 610.170.

Así, de acuerdo con este invento, se obtienen artículos plásticos reforzados, constituidos por caucho natural , caucho sintético o materiales plásticos sintéticos, en los que se utiliza un material de refuerzo constituido por - o que contiene - una fibra, hebra, tejido o estructura análoga, formada por un poliéster aromático de la clase antes citada, caracterizados porque el material de refuerzo de poliester aromático se trata préviamente con un tinte y/o un agente de dilatación o distensión para aquel.

Los tintes o agentes de dilatación o distensión para los poliésteres aromáticos, comprenden los mencionados en las memorias Nos. 609.943, 609.945 y 609.948, o sea, tintes para el rayon acetato o seda artificial, tales como aminoantraquinonas y aminoazobencenos y sus derivados; tintes para cueros, tales como las diaminas fenilénicas y los aminofenoles; tintes básicos, tales como, por ejemplo, los tintes altrifenilmetano; tintes azínicos, tintes oxazínicos, tintes thiazínicos y tintes azobencénicos que contengan grupos amino, esteres leuco-sulfúricos de tintes de tina; tintes azoicos, fenoles, por ejemplo fenol, m-cresol, m-metoxifenol, β-naftol y catecol; aminas, por ejemplo α-naftilamina, guanidina, anilina y sales de anilina solubles en agua; ácidos carboxílicos, por ejemplo, ácido β-naftóico, ácido salicílico y ácido metacrílico; amidas, por ejemplo, dimetilformamida, dietilformamida, dimetilacetamida, p-toluenosulfonamida y melamina; alcoholes, por ejemplo alcohol bencílico; ketonas, por ejemplo,

acetofonona y ciclohexanona; nitrilos, por ejemplo glutaronitrilo, adiponitrilo y cianhidrina etilénica y lactonitrilo, y otros materiales, por ejemplo, nitrobenceno, tetracloroetano, fosfato tricresílico y tetrametilsulfona.

El tratamiento prévio puede realizarse por impregnación o agitación del poliester aromático en una solución o dispersión acuosa del tinte y/o agente de distensión o dilatación, con preferencia a una temperatura elevada, por ejemplo de 80 a 100º C.

El poliéster aromático tratado puede usarse luego como material de refuerzo, del modo descrito en la memoria de la patente inglesa nº 610.170. Así, puede utilizarse por ejemplo, en la fabricación de cubiertas para automóvil, mangueras, correas, globos, balsas o chinchorros, depósitos para combustible o agua, diafragmas y similares, solo o en combinación con materiales adicionales de refuerzo. Pueden emplearse adhesivos convencionales, tales como poli-isocianatos, del modo descrito en la memoria nº 574.903; composiciones de resorcinol-formaldehido, por ejemplo las indicadas en las memorias Nos. 477.380 y 613.931; composiciones de melamina-formaldehido, por ejemplo, las descritas en la memoria de la patente norteamericana nº 2.423.428; y compuestos obtenidos por la interacción de ésteres aceto-acéticos o análogos con poliisocianatos de poliaminas con ketenos, diketenos, ésteres acetoacéticos y similares, somo se describe en la memoria de la patente inglesa nº 654.331.

Este invento se aclara, sin limitarse, por los siguientes ejemplos, en los que las partes y porcentajes son ponderales.

EJEMPLO 1.- Se bañan 5 partes de cuerda de tereftalato

polietilénico para cubiertas , agitándolas en un baño constituido por 0,02% de un producto de condensación fenol alcohílico óxido de etileno y 0,01% de amoniaco a 60º C. durante 20 minutos. A continuación, se retiran las cuerdas, se escurren, se lavan con agua y luego se agitan en un baño constituido por 0,05 parte de 4-nitro-4'-amino-azobenceno y 250 partes de agua a 85º C., durante 90 minutos. Luego se retiran las cuerdas se lavan con agua y se secan. Las cuerdas tratadas se sumergen a continuación en una solución al 3% de p:p'-dicarbinido difenilmetano en cloruro de metileno y se secan durante 30 minutos a 100º C. en una estufa. Las cuerdas se encuentran ya en condiciones para utilizarlas en la fabricación de artículos compuestos. Esto puede hacerse del modo siguiente para obtener una muestra susceptible de utilizarse para ensayos.

Se prepara un bloque de 190 x 63 x 3,18 mm. de la siguiente composición de caucho natural:

Plancha ahumada	100 partes
Oxido de cinc	50 "
Acido esteárico	2 "
Alquitrán de pino	2,5 "
Azufre	2,75 "
Mercaptobenzotiazol	0,75 "
Antioxidante (condensado de fenol-aldehido)	1 "

El bloque se forra con una capa de 340 g. de loneta de algodón préviamente revestida con la misma composición por calandrado de fricción. Las cuerdas tratadas se disponen en líneas rectas paralelas sobre el lado no revestido del bloque y se curan o vulcanizan en un molde adecuado durante 30 minutos a 141º C.

Se preparan bloques análogos vulcanizados, empleando cuerdas de tereftalato de polietileno, para cubiertas, que no se hayan tratado en ninguna fase, y otros empleando

5 JUN 5 CENTIMOS 5 CTS ESPECIAL MOVIL

cuerdas de la misma clase que solamente se hayan tratado con el di-isocianato.

Los ensayos de adherencia en los tres bloques se realizan empleando una máquina de Goodbrand para ensayos de tensión. Se mide, a la temperatura ambiente, la carga media en libras, por pulgada de anchura de cuerdas en la cubierta, necesaria para desprender dichas cuerdas del caucho a un ángulo de 180º y a una velocidad de 10 cm./minuto. Los valores de la adherencia para las cuerdas tratadas y sin tratar, son:

	Carga en libras por pulgada de ancho, a la temperatura ambiente
Cuerdas tratadas	20
Cuerdas sin tratar	5
Cuerdas tratadas con di-isocianato solamente.	6,6

EJEMPLO 2.- Se repite el Ejemplo 1, sustituyendo el 4-nitro-4'-aminoazobenceno por 1-metilaminoantraquinona y empleando el di-isocianato en mezcla con una solución en xileno de la siguiente composición de caucho

Plancha ahumada	100 partes
Oxido de cinc	5 "
Negro de humo	47,5 "
Acido esteárico	3 "
Azufre	3 "
Mercaptobenzotiazol	0,85 "

en la proporción necesaria para dar una relación de caucho a di-isocianato de 2:1.

Al trabar y ensayar como se describe en el Ejemplo 1, se comprueba que la carga para desprender o desgarrar, es de 25 libras por pulgada de ancho. (Las cuerdas no teñidas y tratadas solamente con di-isocianato, precisan 15 libras por pulgada de ancho.

EJEMPLO 3.

Se repite el Ejemplo 2 sustituyendo la 1-metilamino-antraquinona por 1:4-di-(β-hidroxietilamino)-5:8-dihidroxi-antraquinona y el di-isocianato por p:p':p"-tricarbimidotri-fenilmetano. La carga para el desgarre o desprendimiento es de 22 libras por pulgada de ancho. (Las cuerdas sin teñir, tratadas solamente con tri-isocianato precisan 16 libras por pulgada de ancho).

EJEMPLO 4. Se repite el Ejemplo 1 sustituyendo el 4-nitro-4'-aminoazobenceno por 1:4-diamino-5-nitroantraquinona, y la solución al 3% de di-isocianato por una dispersión acuosa al 3% del producto obtenido por interacción de p:p'-diisocianato de difenilmetano, técnico, y éster aceto-acético en presencia de trazas de éster sódico aceto-acético, consistente, esencialmente, en N:N'-bis(α-carboetoxiacetoacetil)-p:p'-diamino-fenilmetano, y calentando la cuerda tratada, a 115º C., durante 30 minutos. La carga para el desprendimiento, en libras por pulgada de ancho, es de 17,5. (Las cuerdas sin teñir tratadas con el producto de reacción del di-isocianato y el éster aceto acético, precisan 10 libras por pulgada de ancho).

EJEMPLO 5.- Se repite el Ejemplo 3 sustituyendo la 1:4-diamino-4-nitroantraquinona, por 1:4-diaminoantraquinona. La carga para el desprendimiento es de 24,75 libras por pulgada de ancho. (Las cuerdas sin teñir, tratadas con tri-isocianato solamente, precisan 16 libras por pulgada de ancho).

EJEMPLO 6.- Se repite el Ejemplo 2 sustituyendo la 1-metil-aminoantraquinona por 2:4-dinitro-4'-hidroxidifenilamina. La carga para el desprendimiento es de 22 libras por pulgada de ancho. (Las cuerdas sin teñir, tratadas con di-isocianato

- 5 JUN

solamente, precisan 15 libras por pulgada de ancho).

EJEMPLO 7.- Se bañan, como se indica en el Ejemplo 1, 5 partes de cuerda para cubiertas, de tereftalato polietilénico, que se retiran, escurren, lavan con agua y se agitan luego durante 90 minutos en un baño constituido por 500 partes de agua y 50 partes de β-naftol, a 85º C. A continuación se retiran las cuerdas que se lavan con agua y se secan. Luego se sumergen en una dispersión acuosa de una resina de resorcinol-formaldehido en latex de caucho natural, con un contenido sólido de 6% aproximadamente y se secan, antes de unirse con la mezcla de óxido de cinc indicada en el Ejemplo 1. La carga para el desgarre es de 29 libras por pulgada de ancho. (Las cuerdas sin tratar 5 libras por pulgada de ancho).

EJEMPLO 8.- Se repite el Ejemplo 7 sustituyendo el β-naftol por m-nitro-p-toluidina y la dispersión de resorcinol formaldehido con la solución di-isocianato-caucho descrita en el Ejemplo 2, trabando y ensayando como se ha indicado en el Ejemplo 1. La carga para el desprendimiento es de 19 libras por pulgada de ancho. (Las cuerdas sin teñir, tratadas con di-isocianato solamente, precisan 16 libras por pulgada de ancho).

EJEMPLO 9.- Se repite el ejemplo 7 empleando 2,5 partes de β-naftol-éter metílico en 250 partes de agua, en lugar del β-naftol acuoso. Las cuerdas se tratan luego con la dispersión de resorcinol formaldehido, tal como se describe en el Ejemplo 7, y después de secarlas se traban con la mezcla de elevado contenido de óxido de cinc indicada en el Ejemplo 1. La carga para el desgarre es de 25 libras por pulgada de ancho. (Las cuerdas sin tratar, 5 libras por pulgada de ancho).

- 5 JUN

EJEMPLO 10.- Se bañan, como se describe en el Ejemplo 1, 2 partes de cuerdas para cubiertas, de tereftalato polietilénico, que se retiran, escurren, lavan con agua y luego se agitan durante 20 minutos en un baño constituido por 0,08 parte de catecol y 60 partes de agua a 90º C. Las cuerdas se retiran del baño y se añade 0,04 parte de fenilenodiamina en disolución en 4 partes de agua. Las cuerdas se reintroducen inmediatamente en el baño y se agitan durante otros 30 minutos a 90º C. Luego se retiran, se lavan con agua fria y se secan. A continuación se sumergen en una dispersión acuosa de una resina de resorcinol-formaldehido, en latex de caucho natural, con un contenido de sólidos de 6% aproximadamente y se secan antes de trabarse a la composición de elevado contenido de cinc mencionada en el Ejemplo 1. La carga para el desprendimiento es de 22 libras por pulgada de ancho.

EJEMPLO 11.- Se bañan, como se describe en el Ejemplo 1, 2 partes de cuerdas para cubiertas, de tereftalato polietilénico, que se retiran, escurren, lavan con agua y luego se agutan durante 45 minutos en un baño constituido por 0,02 parte de Verde Malaquita, AS (nº 657 del Indice de Colores) en 50 partes de agua a 95º C. A continuación las cuerdas se retiran, lavan y secan. Luego se sumergen en una dispersión acuosa de resina de resorcinol-formaldehido en latex de caucho natural con una proporción de sólidos de 6% aproximadamente y se secan antes de trabarse en la composición de elevado contenido de óxido de cinc indicada en el Ejemplo 1. La carga para el desprendimiento es de 19 libras por pulgada de ancho.

Cuando el teñido se realiza en presencia de 1 parte de β-naftol añadida al baño de tinte y las cuerdas teñidas,

después de tratarlas con resina de resorcinol-formaldehido/ latex de caucho natural, como antes se describió, se traban a la mezcla de elevada proporción de óxido de cinc indicada en el Ejemplo 1, se comprueba que la carga para el desprendimiento es de 27,5 libras por pulgada de ancho.

EJEMPLO 12.- Se tiñen, como se describe en la memoria de la patente inglesa nº 609.948, Ejemplo 6, cuerdas para cubiertas, de tereftalato polietilénico con Anaranjado Soledón RS (Schultz Farbstoff Tabellen nº 1349). Las cuerdas bañadas y teñidas se tratan luego con resina resorcinol-formaldehido/latex de caucho natural, como se ha descrito en el Ejemplo 10 y se traban al material de elevada proporción de óxido de cinc, que figura en el Ejemplo 1. La carga para el desprendimiento es de 16,5 libras por pulgada de ancho.

EJEMPLO 13.- Se bañan, como se describe en el Ejemplo 1, 2 partes de tereftalato polietilénico, para cubiertas , y luego se agitan durante 30 minutos a 90º C. en un baño preparado del modo siguiente: se forma una pasta con 0,35 parte de β-hidroxinaftanilida, 0,6 parte de Aceite Rojo Turco y 0,2 parte de agua caliente. A continuación se añaden 10 partes de agua hirviendo, y después 1 parte de licor de sosa cáustica, 1 parte de β-naftol y agua suficiente para obtener 50 partes. Las cuerdas tratadas se retiran, escurren y sumergen durante 15 minutos en un baño consistente en 5-cloro-o-toluidina diazotizada en 50 partes de agua, a la temperatura ambiente. Las cuerdas se retiran, se lavan con agua y se secan . Las cuerdas secas, después de tratarse con resina de resorcinol-formaldehido/latex de caucho natural, como se describe en el Ejemplo 10, se traban al material indicado en el Ejemplo 1, de elevada proporción de óxido de

cinc. La carga para el desprendimiento es de 19 libras por pulgada de ancho.

EJEMPLO 14.- Se bañan y secan, como en el Ejemplo 1, 2 partes de cuerdas de tereftalato polietilénico, para cubiertas que se agitan luego durante 45 minutos a 95º C. en un baño compuesto de 0,12 parte de p-nitrobencenoazo-α-naftilamina, 1,2 partes de β-naftol y 60 partes de agua. Las cuerdas se retiran, se enjuagan y luego se tratan durante 10 minutos con una solución acuosa, acidificada, de nitrito sódico. Las cuerdas se retiran, se enjuagan y se sumergen en un baño de 0,1 parte de ácido β-hidroxinaftóico, 1 parte de ácido acético y 60 partes de agua. Después de 20 minutos a la temperatura ambiente, se retiran las cuerdas, se lavan con agua y se secan. A continuación se tratan con una mezcla de resina de resorcinol-formaldehido/latex de caucho natural, como se describe en el Ejemplo 10, y se traban al material de alta proporción de óxido de cinc indicado en el ejemplo 1. La carga para el desprendimiento es de 16,5 libras por pulgada de ancho.

EJEMPLO 15.- Se repite el Ejemplo 7 sustituyendo la dispersión acuosa de resina de resorcinol-formaldehido en caucho natural, por una mezcla de latex-caseina que contenga 2% de caseina y 6% de caucho. Para solubilizar la caseina, se añade carbonato sódico en una proporción igual al 10% del peso de aquella. Después de sumergirlas en la mezcla anterior, las cuerdas se secan a 100º C. y se traban al material de gran proporción de óxido de cinc que se indica en el Ejemplo 1. La carga para el desprendimiento es de 18 libras por pulgada de ancho.

EJEMPLO 16.- Se tratan y secan, como en el Ejemplo 7, cuerdas

5 CENTIMOS
5 JUN.

de tereftalato polietilénico, con la excepción de que cada una de ellas se tensa a 53 gramos. Luego se sumergen, destensadas, en una dispersión acuosa de una resina de resorcinol-formaldehido en latex de caucho natural, de una proporción de sólidos del 6% aproximadamente, y se secan antes de trabarlas al material de gran proporción de óxido de cinc indicado en el Ejemplo 1. La carga para el desprendimiento es de 24 libras por pulgada de ancho. Cuando la tensión se aumenta a 260 gramos para el tratamiento, la carga para el desprendimiento es de 19 libras por pulgada de ancho.

EJEMPLO 17. Se repite el Ejemplo 16 empleando una temperatura de 60º C. para el tratamiento con β-naftol. La carga para el desprendimiento, con las cuerdas tensadas a 53 gramos es de 19 libras por pulgada de ancho y, para las tensadas a 260 gramos, es de 15 libras por pulgada de ancho.

N O T A

Descrita suficientemente la naturaleza del invento, así como la manera de realizarlo en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. Tambien se hace constar que el invento corresponde a una patente presentada en Inglaterra con fecha 15 de junio de 1951, nº 14.200, acogiéndose, por lo tanto, a los beneficios que conceden los Convenios Internacionales en vigor y siendo lo que constituye la esencia del referido invento y por lo que se solicita Patente de Invención ,por 20 años en España: "Procedimiento para la obtención de artículos plásticos armados por medio de materias fibrosas"; caracterizándose

- 5 JUN

por lo siguiente:

1º.= Procedimiento para la obtención de artículos plásticos armados por medio de materias fibrosas, caracterizado por ser éstas de un poliester aromático de la clase indicada y por tratarse préviamente el material de refuerzo o armadura, constituido por dicho poliéster aromático, con un tinte y/o un agente de distensión o dilatación para aquel.

2º.= Procedimiento, segun lo especificado en la reivindicación 1ª, caracterizado porque el tratamiento prévio del material de refuerzo o armadura se realiza por impregnación o agitación del poliester aromático en una solución o dispersión acuosa del tinte y/o agente de dilatación o distensión a una temperatura elevada, con preferencia de 80 a 100º C.

3º.= Procedimiento según lo especificado en la reivindicación 1ª o 2ª, caracterizado por utilizarse adhesivos convencionales.

4º.= Procedimiento, segun lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el adhesivo empleado es un poliisocianato o un producto de interacción del mismo con ésteres aceto-acéticos o similares.

5º.= Procedimiento, segun lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el adhesivo empleado es una composición de resorcinol-formaldehido.

6º.= Procedimiento, segun lo especificado en la reivindicación 3ª, caracterizado porque el adhesivo empleado es una composición melamina-formaldehido.

7º.= Procedimiento, para la obtención de artículos plásticos armados por medio de materias fibrosas; tal y como

- 5 JUN.

queda substancialmente descrito en la presente memoria, que consta de catorce hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid, - 5 JUN. 1952

IMPERIAL CHEMICAL INDUSTRIES LIMITED.

P.P. de J. GOMEZ ACEBO y MODET