

PATENTE DE INVENCION

I.C.I. Case Z/F.13629/14089.7

251072

21

JUL 1950

Memoria Descriptiva

251072

sobre:

"Procedimiento para reforzar artículos de caucho con material fibroso derivado de tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados".

Solicitante:

CANADIAN INDUSTRIES LIMITED, entidad canadiense, domiciliada en 1253 McGill College Avenue, MONTREAL, Provincia de Quebec, Canadá.

5.

Este invento se refiere a artículos contruídos con caucho, o sustitutivos del mismo, reforzados con filamentos, fibras, hilos, tejidos y similares derivados de poliesteres aromáticos, y proporciona un método para tratar dicho material fibroso con objeto de mejorar su adherencia al caucho o a los sustitutivos de éste.

10.

Ha habido ya muchas propuestas para reforzar artículos contruídos con caucho o sustitutivos del mismo, a continuación denominados artículos de caucho, con filamentos, fibras, hilos, tejidos y similares de



muchos materiales tales como algodón, rayón, nylon y seda. Estos artículos de caucho reforzados, se han utilizado en la fabricación de artículos de todas clases, tales como cubiertas para vehículos, correas de transmisión, correas transportadoras, mangueras, globos y otros artículos similares sujetos en general a condiciones mas o menos duras de servicio.

- 5.
- A causa de las propiedades notables con respecto, por ejemplo a la resistencia a la tensión, a la flexión, al calor y al desgarré, se ha propuesto también con anterioridad reforzar los artículos de caucho con filamentos, fibras, hilos, tejidos y similares, a continuación denominados material fibroso, derivados de los esteres lineales aromáticos altamente polimerizados, en general denominados tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados, de los cuales el mejor conocido comercialmente es el tereftalato de polietileno. Sin embargo, con anterioridad, no ha sido posible trabar satisfactoriamente estos poliesteres a los artículos de caucho. Por una parte, los agentes de trabazón tales como las dispersiones de latex de copolímero de vinil piridina-resorcinol-formaldehído, que poseen méritos técnicos comprobados para trabar los artículos de caucho a una variedad de materiales útiles para reforzar los artículos de caucho, tales como tejidos obtenidos de ciertas fibras de poliamida, proporcionan resultados no satisfactorios con estos tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados. Por otra parte, los agentes de trabazón fundados en adhesivos de poliisocianato, con los que los tereftalato
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



- de polimetileno altamente polimerizados pueden trabarse firmemente a los artículos de caucho, no han tenido una fácil aceptación en la industria, por una serie de razones, tales como los problemas de toxicidad de los adhesivos y los problemas asociados con los disolventes necesarios para el adhesivos.
- 5.
- Tal como se emplea en esta Memoria y en las reivindicaciones adjuntas, la denominación tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados,
10. comprende todos aquellos esteres polimerizados que contienen una gran cantidad de esteres susceptibles de obtenerse calentando glicoles de la serie $\text{HO}(\text{CH}_2)_n\text{OH}$, en la que n es un entero de 2 á 10, con ácido tereftálico o mezclas del mismo con ácido isoftálico, en condiciones
15. que produzcan los esteres en estado altamente polimerizado. En lugar del ácido tereftálico o del ácido isoftálico, o de ambos, puede usarse un derivado de los mismos, formador de esteres, por ejemplo un ester o semiester alifático (comprendiendo los cicloalifáticos) o aromático,
20. un haluro de ácido o una sal de amonio o de amina. En lugar del glicol alifático, puede utilizarse un glicol cicloalifático.
- Se ha comprobado que el material fibroso derivado de tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados, puede trabarse satisfactoriamente a los
25. artículos de caucho, y usarse por tanto comercialmente para reforzar dichos artículos de caucho, sin en la operación de trabazón se emplean compuestos que contengan haluro de vinilo polimerizado o grupos haluro de
30. vinilideno.



Un objeto de este invento, por consiguiente, es el facilitar artículos de caucho reforzados con material fibroso derivados de tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados.

5. Como ulterior objeto, este invento proporciona un método para trabar material fibroso derivado de tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados, a los artículos de caucho.

10. Otros objetos resultarán evidentes en el curso de la descripción de este invento.

15. De acuerdo con este invento, por tanto, se proporciona un método para reforzar artículos de caucho con material fibroso derivado de tereftalatos de polimetileno altamente polimerizado, que comprende las etapas de aplicar al material fibroso dos capas, la primera de una composición que contiene un compuesto elegido de los grupos constituidos por homopolímeros y copolímeros de haluros de vinilo o haluros de vinilideno, y la segunda de una composición que contenga una dispersión de latex; de calentar la primera capa antes de aplicar la segunda; de secar la segunda etapa y a continuación trabar o fijar el material fibroso así tratado al caucho.

25. Este invento proporciona también artículos de caucho reforzados con material fibroso derivado de tereftalato de polimetileno altamente polimerizado, que se traba al caucho por un enlace derivado, entre otros, de una composición que contenga un compuesto que encierra haluro de vinilo polimerizado o grupos haluro de vinilideno, y una dispersión seca de latex.

30.



- La trabazón entre el material fibroso y el caucho, se realiza generalmente por un tratamiento análogo a la vulcanización, el material fibroso que tiene las dos capas, una que contiene el compuesto que encierra haluro de vinilo polimerizado o grupos haluro de vinilideno, que se ha tratado térmicamente, y la otra la dispersión de latex que se ha secado, y el caucho, han de calentarse juntos, si se desea sometidos a presión. El secado de la segunda capa, se realiza ventajosamente por la aplicación de calor.
- 5.
- 10.

- Entre los compuestos que contienen haluro de vinilo polimerizado o grupos haluro de vinilideno, pueden mencionarse los distintos homopolímeros de cloruro de vinilo o cloruro de vinilideno y mezclas de los mismos, así como copolímeros de, por ejemplo, cloruro de vinilo y acetato de vinilo, cloruro de vinilo y cloruro de vinilideno, cloruro de vinilo y acrilonitrilo, cloruro de vinilideno y acrilonitrilo, terpolímeros de cloruro de vinilo, acetato de vinilo y anhídrido maleico, mezclas de los mismos, o cualesquiera otros copolímeros o mezclas de los mismos de cloruro de vinilo o de vinilideno y compuestos etilénicamente insaturados, o mezclas de los homopolímeros y los copolímeros. Estos compuestos pueden usarse en solución, en forma de plastisol, organisol o de una dispersión, pero en la aplicación práctica de este invento se prefieren las emulsiones de estos compuestos. Generalmente en la composición de la primera capa se añade un plastificante tal como ftalato de 2-etilhexilo, y pueden añadirse también diluyente adecuados tales como acetato de
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



1956

polivinilo, o estabilizadores.

- La segunda capa, que contiene la dispersión de latex, es con preferencia una dispersión de un latex adecuado de copolímero de vinil-piridina (tal como el latex de vinil-piridina "Gen-Tac", marca de la General Tire and Rubber Co.) en una solución acuosa de resorcinol y formaldehído ajustada a un pH que proporciona un resultado satisfactorio con el artículo de caucho a reforzar. Sin embargo pueden también emplearse latex distintos de los basados en polivinilpiridina, conocidos en la técnica como adhesivos para los artículos de caucho, cuando, como el latex preferido, se han dispersado en soluciones de resorcinol (u otras sustancias fenólicas tales como fenol o catecol) y formaldehído.
5. Como antes se indicó, la capa que contiene los compuestos que encierran grupos haluro de vinilo o haluro de vinilideno polimerizados, ayuda, después del tratamiento térmico, a la segunda capa, que contiene la dispersión de latex, a proporcionar un enlace útil del material fibroso el artículo de caucho. Este enlace puede obtenerse para cualquier artículo de caucho, entre los cuales pueden citarse los artículos constituidos por cualquier caucho natural, comprendiendo la gutapercha y la balata; el caucho preparado; el caucho modificado, por ejemplo los cauchos hidroxilados; los derivados de condensación de caucho y caucho ciclizado; los polímeros y copolímeros de dieno, análogos al caucho sintético, por ejemplo el neopreno, los interpolímeros de butadieno-estireno y los interpolímeros de butadieno-acrilonitrilo; el caucho polisulfuro; el
- 10.
- 15.
- 20.
- 25.
- 30.



polímero o copolímero de isobutileno análogo al caucho; el copolímero análogo al caucho de un acrilato alquílico con un éter cloroalkílvínilico, y las poliolefinas clorosulfonadas.

5. En un tipo preferido de este invento, se añaden compuestos que contienen un grupo amina (a continuación denominados aminas) a los compuestos que contienen grupos haluro de vinilo o haluro de vinilideno polimerizados. La adición de aminas tiende a mejorar la trabazón final obtenida, reduce el tiempo necesario para calentar la primera capa, y tiende a hacer que el material fibroso a que se ha aplicado la primera etapa, se moje con mas facilidad por una dispersión acuosa de la segunda capa.
10. Puede añadirse de este modo, cualquier amina, primaria, secundaria, terciaria o polímera. Incluso se ha comprobado que resultaban eficaces los hidróxidos amónicos sustituidos cuaternarios. En general, las aminas se usaran en proporciones de 10 á 25% en peso de los compuestos que contienen grupos haluro de vinilo o haluro de vinilo polimerizados, pero las mejores antes citadas pueden obtenerse en muchos casos con un 2% y aun con menos, y son asequibles cuando se usan cantidades de amina superiores al 25%.
15. Son aminas especialmente útiles, las obtenidas condensando ácido linoleico polimerizado con poliaminas, tales como la etileno-diamina, y de ellas, con preferencia las que se conservan todavía fluidas a la temperatura ambiente. Las aminas de esta naturaleza se describen en la Patente Norteamericana nº 2.379.413, y se venden por la General Mills Inc. con el nombre de, por ejemplo,
- 20.
- 25.
- 30.



"VERSAMID 115" o "VERSAMID 125".

En otro tipo de este invento, puede incorporarse de 1% hasta alrededor de 25% (en peso) de cianurato trialilico en la composición que contiene el compuesto

5. que encierra grupos haluro de vinilo o haluro de vinilideno polimerizados, si se desea en combinación con la amina antes citada. Al calentar esta composición después de aplicar una capa de la misma al material fibroso, el cianurato trialilico se polimerizará, y se
10. obtendrá eventualmente una trabazón de resistencia muy deseable entre el material fibroso y el caucho.

Si la composición de la primera capa contiene cianurato trialilico, la polimerización de este cuerpo puede facilitarse por cualquier catalizador conocido en

15. las reacciones de polimerización del vinilo y, por tanto, son utiles catalizadores tales como, por ejemplo, peroxidos diacíclicos simétricos, por ejemplo el peróxido de lauroilo o el peróxido de benzoilo, los peróxidos de terpeno tal como el ascaridol, y los

20. peroxidos dialkílicos, tales como el peróxido de dibutilo terciario. Como catalizador se prefiere el hidroperóxido de cumeno.

- Solo se precisan pequeñas cantidades del catalizador. Generalmente de 0,1 á 0,75% en peso de
25. la composición, es suficiente para llevar a cabo la polimerización del cianurato de trialilo en un tiempo razonable. Además, la velocidad de polimerización puede aumentarse considerablemente por el uso del sistema acelerador del catalizador descrito en la solicitud
30. de patente canadiense, pendiente, nº serie 754.156



presentada el 28 de junio de 1958. Así, con alrededor de 0,5% en peso de la composición, de catalizador mezclado que contenga por ejemplo hidroperóxido de cumeno, cloruro de aluminio y un componente amínico, el

5. cianurato de trialilo puede polimerizarse en 20 segundos a una temperatura de 200°C. aproximadamente.

La aplicación de las capas al material fibroso, puede realizarse de cualquier modo adecuado. Se prefiere generalmente aplicar el revestimiento por

10. sumersión del material fibroso, suelto o sometido a tensión, en las composiciones de tratamiento. Las composiciones de revestimiento pueden sin embargo aplicarse por pulverización o cepillado. Si no se obtiene en una aplicación la cantidad deseada de revestimiento, esto es, una cantidad de composición que deje

15. por lo menos 1% y con preferencia de 3 á 25% de revestimiento sólido, con respecto al peso del material fibroso, la composición puede aplicarse nuevamente o cuantas veces se desee con objeto de elevar la cantidad

20. de revestimiento al nivel deseado.

La preparación de cordones para cubiertas requiere que los cordones se traten para reducir cualquier tendencia a la dilatación sometidos a carga, o la contracción durante la vulcanización del caucho.

25. Puede hacerse esto calentando los cordones sometidos a tensión, durante un periodo de unos 30 segundos a una temperatura de 200°C., y resulta ventajoso combinar esta operación de regulación térmica con el tratamiento térmico de la primera capa.

30. Los ejemplos siguientes aclaran este invento,



sin limitarlo. Todas las partes son ponderales.

El cordón para cubierta utilizado en cualquiera de los ejemplos 1 á 10 siguientes, era de tereftalato de polietileno, obtenido hilando una hebra de 48 filamentos de éste poliéster, estirando este hilo, torciendo cuatro de estos hilos en una capa, y doblando finalmente dos de estos en forma de cuerda, con un denier resultante de 2.100 aproximadamente.

5.

EJEMPLO 1 -

10.

Se preparó una mezcla íntima de:

Cloruro de polivinilo (Geon 121)	10 partes
Ftalato dietil-hexílico	6 "
Tolueno	1 "
Tricloro etileno	3,4"

15.

y se sumergió cordón de tereftalato de polietileno, para cubiertas, en esta mezcla dejando que alrededor del 7% de la misma, con respecto al peso del cordón, permaneciera en éste. Se retiró el exceso de mezcla y el cordón así tratado se calentó durante 90 segundos a 220°C., manteniéndose el cordón sometido a tensión.

20.

A continuación se aplicó ^{al cordón} una capa de dispersión acuosa de latex de copolímero de vinil-piridina-resorcinol-formaldehído y se secó a 150°C. durante 20 segundos. Luego el cordón se enterró 9,5 mm. en material para cubierta de caucho G.R.S. por el procedimiento corriente de vulcanización a presión en un molde.

25.

30.

Los resultados de ensayos estáticos, empleando el método para cordón sencillo en adhesivo tipo "H", demostró una fuerza de trabazón superior a la resistencia del cordón que se rompió con 13,620 kg.



Un cordón tratado con la capa que contenía el latex, solamente, enterrado 9,5 mm. en caucho y vulcanizado como anterior, acusó una resistencia de trabazón de solamente 6,9 kg. en el ensayo anterior.

5. EJEMPLO 2 -

Se preparó una solución de:

Resina de copolímero de poli
(cloruro de vinilo-acetato
de vinilo)(que contenía
alrededor del 90% de cloruro
de vinilo) 5 partes

- 10. Ciclohexanona 45 "
- Ftalato dietil-hexílico 1,5 "

el cordón se sumergió en esta solución y luego se trató como en el ejemplo 1. La resistencia de la trabazón se comprobó que era de 9,08 kg.

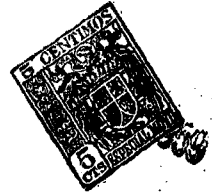
- 15. Sin embargo cuando el tiempo de caldeo de la primera capa se aumentó a 4 minutos la trabazón se comprobó que excedía de la resistencia del cordón que se rompió a 13, 6 kilogramos.

- 20. Si a la solución anterior se le añade 1,0 parte de "VERSAMID 115" y el cordón se trata en las condiciones del ejemplo 1, la resistencia de la trabazón obtenida excede a la resistencia del cordón, sin aumentar el tiempo necesario para calentar la primera capa.

25. EJEMPLO 3 -

Se preparó una mezcla íntima de:

- 30. Cloruro de polivinilo (Geon 121) 10 partes
- Ftalato de dietil-hexilo 6 "
- "VERSAMID 125" 2 "
- Ciclohexanona/ alcohol
 butílico (1/1) 2 "

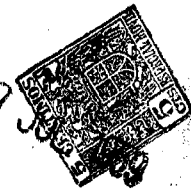


5. y el cordón para la cubierta se sumergió en esta mezcla, dejando que alrededor del 5% de ella, con respecto al peso del cordón permaneciera en éste. Se retiró la mezcla en exceso y el cordón se calentó durante 30 segundos a 220°C. manteniendo el cordón sometido a tensión.

10. El cordón tratado con la primera capa, se sumergio luego en una dispersión acuosa de latex de copolímero de vinilpiridina-resorcinol-formaldehído y se secó a 150°C. durante 20 segundos. Un aumento ulterior en el peso del cordón así tratado, correspondía a una captación de 2% de sólidos de la dispersión de latex.

15. Después de enterrar el cordón 9,5 mm. en material para cubierta de caucho G.R.S. y vulcanizando luego, la trabazón entre el cordón y el caucho, se comprobó que excedía de 13,6 kg. a cuyo valor se rompió el cordón.

20. En la composición para la primera capa, se sustituyeron las aminas siguientes en lugar del "VERSAMID 125". Después de tratar el cordón para cubiertas como se indica en este ejemplo, se comprobarón las resistencias de trabazón de las distintas aminas.



	<u>Amina</u>	<u>Resistencia trabazón (libras)</u>
	Anilina	26
	Metil anilina	25
	2-4 dimetil anilina	26
5.	o-toluidina	22
	m-toluidina	21
	Etil morfolina	25
	Trilauril amina	21
	Trietil tetramina	22 cuerda se rompió
10.	Tetraetileno pentamina	24 " "
	Amida de dietileno triamina y ácido cítrico	30 " "
	Amida de dietileno triamina y ácido metacrílico	30 " "
	Acetato de tetraetileno pentamina	22
15.	Trietileno tetramina - Glyoxal adduct	27
	"Genamid 250"	30 " "
	"Genamid 310"	30 " "
	Copolímero 2-vinilpiridina/metilmetacrilato (20/80)	27

20. EJEMPLO 4 -

Se preparó una solución de 5 partes de copolímero de cloruro de vinilideno y cloruro de vinilo, que contenía alrededor de 95% de cloruro de vinilo, y 25 partes de ciclohexanona. A esta solución se le añadieron 2 partes de ftalato dioctílico y 0,5 partes de "VERSAMID 125".

25. El cordón para cubierta se sumergió en esta solución y se calentó durante 90 segundos a 220°C. El cordón se sumergió luego en una dispersión de copolímero de piridina-resorcinol-formaldehído y se secó

30.



durante 20 segundos a 150°C. Después de vulcanizar en material de caucho para cubiertas G.R.S., se comprobó que la trabazón era de 27,24 kg.

EJEMPLO 5 -

5. Se preparó una mezcla íntima de:
- | | |
|--|-----------|
| Cloruro de polivinilo (Geon 121) | 10 partes |
| Ftalato dietil-hexílico | 6 " |
| Hidróxido de octadecil-trimetil-amonio | 1,5 " |
10. El cordón para cubiertas se sumergió en esta mezcla y se trató luego como en el Ejemplo 4. La trabazón se comprobó que excedía de 12,26 Kg. a cuyo peso se rompió el cordón.

EJEMPLO 6 -

15. Se preparó una mezcla íntima de:
- | | |
|---|------------|
| Cloruro de polivinilo finamente dividido (Geon 121) | 100 partes |
| Ftalato dietil-hexílico | 60 " |
| Cianurato trialílico | 32 " |
| Hidroperóxido de cumeno | 1 " |
20. Solución saturada de cloruro de aluminio en tetracloruro de carbono 0,5 "
- Solución al 15% de la base libre de "Arquad 18" en isopropanol 0,5 "
- "VERSAMID 125" 16 "
25. y el cordón para cubiertas se sumergió en esta mezcla, dejando que alrededor del 7% de la misma, con respecto al peso del cordón, permaneciera en éste, del que se retiró el exceso de mezcla, y se calentó a 200°C. durante 20 segundos, manteniendo el cordón sometido a tensión.
30. A continuación se aplicó al cordón una capa



de dispersión acuosa de copolímero de vinil-piridina latex-resorcinol-formaldehido, y se secó a 175°C. durante 20 segundos. Luego el cordón se incorporó por el procedimiento corriente, al cuerpo de una cubierta de caucho G.R.S.

5.

Los resultados de los ensayos estáticos utilizando el método adhesivo para un solo cordón tipo "H", acusaron una resistencia de trabazón superior a la del cordón, que se rompió a los 11,8 kilos. Un cordón tratado con el copolímero de vinil-piridina, dispersión de latex-resorcinol-formaldehido solamente, y vulcanizado como anteriormente se indica, falló en el ensayo anterior, a los 5,90 kg.

10.

EJEMPLO 7 -

15.

Se preparó una mezcla íntima de:

Cloruro de polivinilo (Geon 121)	10 partes
ftalato de dietil-hexilo	6 "
Dietileno-triamina	1 "

20.

En esta mezcla se sumergió un pedazo de cordón para cubiertas, y luego se calentó a 220°C. durante 90 segundos, tratándose a continuación como en el ejemplo 6. La trabazón se comprobó que excedía de la resistencia de la cuerda, que se rompió a los 9,08 kg. La dietileno-triamina energicamente básica, había debilitado el cordón para cubiertas.

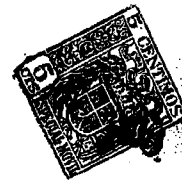
25.

EJEMPLO 8 -

La debilitación del cordón experimentada en el ejemplo 7, puede reducirse formando un derivado de la amina, de menor alcalinidad.

30.

Se mezclaron 12,6 partes de ácido oxálico con



10,3 partes de dietileno-triamina. La mezcla se calentó durante 3 horas a 200°C. con agitación constante. Se aplicó vacío durante la última hora. El producto era una diamida de ácido oxalico que contenía grupos

5. libres de amina secundaria.

Una parte del producto anterior, se disolvió en 10 partes de agua y se añadió lentamente a 3 partes de Ftalato de dietil-hexilo y 0,25 parte de agente de mojadura "Triton X-100", con agitación violenta. Se

10. obtuvo una emulsión suave, que a continuación se mezcló con 10 partes de emulsión de cloruro de polivinilo (Geon 151).

Se sumergió en esta emulsión combinada una pieza de cordón para cubiertas, y luego se trató como en el ejemplo 7. Después de vulcanizarse al caucho G.R.S. se comprobó que la trabazón era superior a la resistencia del cordón a la rotura, de 13,62 kg.

15.

EJEMPLO 9 -

Se preparó una composición llamada "Solución "A" con :

20.	Emulsión de cloruro de polivinilo al 50% (Geon 151)	40 partes
	"VERSAMID 125"	5 "
	Ftalato dioctílico	12 "
	"Catanac SP" (Am. Cyanamid Co.)	4 "
	"Triton X100" (Rohm & Haas)	0,6 "
25.	Acido acético glacial	0,3 "
	Alcohol isopropílico	2,8 "
	Agua	60 "

La "VERSAMID 125" se añadió al agua, y la mezcla se calentó a 70°C. La mezcla se agitó luego

30. hasta hacerla uniforme, y se añadió el ácido acético.



continuando la agitación.

5. A un recipiente distinto se añadió el "Triton X100", el "Catanac SP", el Ftalato dietil-hexílico, y el alcohol isopropílico. Se mezclaron hasta la clarificación, y se añadió Solución "A" lentamente, con agitación enérgica. Cuando toda la Solución "A" se hubo introducido, se añadió lentamente el "Geon 151".

10. El producto era una dispersión suave, muy adecuada para usarse en las máquinas para el mojado del cordón.

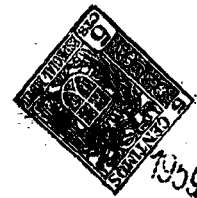
15. En esta dispersión se sumergió una pieza de cordón para cubiertas, y se calentó a 220°C. durante 90 segundos, manteniendo el cordón sometido a tensión, para evitar la contracción. El cordón se sumergió luego en dispersión "Gen-Tac"-resorcinol-formaldehído, y se secó durante 20 segundos a 150°C.

El cordón tratado se vulcanizó al caucho y se comprobó que tenía una adherencia al caucho superior a la resistencia de rotura del cordón, de 13,62 kg.

20. EJEMPLO 10 -

Se preparó una emulsión añadiendo lentamente 100 g. de una solución al 3% de alcohol polivinílico en agua, a 10 g. de "VERSAMID 125" que contenían 0,2 g. del agente de mojadura "Tween 60".

25. Se añadieron lentamente 20 partes de esta emulsión a 40 partes de cloruro de polivinilo emulsionado (contenido 25% de sólidos) con agitación eficiente. En la emulsión se dispersaron 6 partes de ftalato dietil-oxílico, mientras se continuaba la agitación.
- 30.



Un cordón para cubiertas, análogo al empleado en los ejemplos anteriores, se sumergió en esta emulsión y después de secarlo para eliminar el agua, se calentó a 200°C. durante 30 segundos.

5. El cordón se revistió luego con una dispersión acuosa de copolímero de vinil-piridina latex-resorcinol-formaldehido y se secó durante 20 segundos a 185°C.

10. Después de vulcanizarlo en caucho y ensayarlo como en el ejemplo 6, la trabazón se rompió sometida a una carga de 10,90 kg.

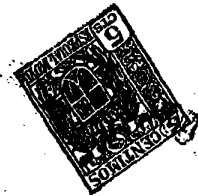
EJEMPLO 11 -

15. Una pieza de cordón de teleftalato de polietileno, de denier 11.000, destinado a usarse para el refuerzo de una correa en V, se sumergio en la composición descrita en el ejemplo 9. El cordón se calentó a 220°C. durante 2 minutos, a la vez que se tensaba longitudinalmente el 3%. A continuación el cordón se sumergió en dispersión "Gen-Tac"-resorcinol-formaldehido, se secó 30 segundos a 150°C. y se vulcanizó en el
20. centro de un cubo de 12,25 mm. de caucho natural para correas.

25. La separación del cordón del caucho, precisaba una carga de 31,33 kg. mientras que un cordón análogo tratado solamente con la dispersión "Gen-Tac"-resorcinol-formaldehido, se separó sometido a una carga de 13,62 kg.

Cuando se aplicaba a los ejemplos, la dispersión de copolímero de vinil-piridina latex-resorcinol-formaldehido, se preparaba como sigue

30. A 38 partes de latex de polivinil-piridina marca "Gen-Tac" se añadió una solución de



Agua	56 partes
Resorcinol	2,2 "
Formaldehido (37%)	3,5 "

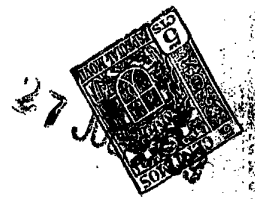
5. El pH de la mezcla se ajustó cuidadosamente a 9, con solución de hidróxido sódico al 10%. La dispersión se dejó envejecer durante 24 horas antes de usarla.

10. En cualquiera de los ejemplos anteriores, puede usarse también caucho natural o cauchos tales como el cloropreno, en substitución del caucho G.R.S., comunmente trabados a materiales del tipo rayón o nylon.

N O T A

15. Descrita suficientemente la naturaleza del invento así como la manera de realizarla en la práctica, debe hacerse constar que las disposiciones anteriormente indicadas son susceptibles de modificaciones de detalle, en cuanto no alteren su principio fundamental. También se hace constar que el invento corresponde a las solicitudes de patente presentadas en Inglaterra con fecha 28 de Julio de 1958, nº 24.196 y 29 de abril de 20. 1959 nº 14.600, 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 reforzar artículos de caucho con material fibroso derivado de tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados"; caracterizándose por lo siguiente:

30. 1º.- Procedimiento para reforzar artículos de caucho con material fibroso derivados de tereftalatos



de polimetileno altamente polimerizado, caracterizados por comprender las etapas de aplicar al material fibroso dos capas, la primera de una composición que contiene un compuesto escogido del grupo constituido por homopolímeros y copolímeros de haluros de vinilo y haluros de vinilideno, y la segunda de una composición que contenga una dispersión de latex; de calentar la primera capa antes de aplicar la segunda; y de secar la segunda capa y subsiguientemente, trabar al caucho el material fibroso así tratado.

5.
10.
15.
20.
25.
30.

2^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 1^a, caracterizado porque la composición de la primera capa contiene también una pequeña proporción de una amina elegida del grupo constituido por aminas primarias, secundarias, terciarias y polímeras, e hidróxidos de amonio cuaternarios substituidos.

3^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 2^a, caracterizado porque la composición de la primera capa contiene también una amina hasta alrededor del 25% en peso.

4^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 3^a, caracterizado por hallarse presente de 10 a 25% en peso de amina.

5^a.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque la composición de la primera capa contiene cianurato trialílico.

6^a.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 5^a, caracterizado porque la composición que contiene el polímero de haluro de vinilo y la amina,

251072

- 21 -



contiene también hasta el 25% en peso de cianurato
trialílico.

5. cualquiera
7^o.- Procedimiento, según lo especificado en/de
las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque
la composición de la primera capa comprende un compuesto
elegido del grupo constituido por homopolímeros y
copolímeros de cloruro de vinilo y de cloruro de
vinilideno.
10. 8^o.- Procedimiento, según lo especificado en
cualquiera de las reivindicaciones anteriores, carac-
terizado por el caldeo de la composición de la primera
capa, a una temperatura y durante un período de tiempo
suficiente para fundir la composición de la primera
capa.
15. 9^o.- Procedimiento, según lo especificado en
cualquiera de las reivindicaciones anteriores, carac-
terizado porque el material fibroso está en forma de
cordón sometido a tensión al calentarlo después de la
aplicación de la primera capa y antes de aplicar la
segunda capa.
20. 10^o.- Procedimiento, según lo especificado en
la reivindicación 9^o, caracterizado porque el material
fibroso está en forma de un cordón sometido a tensión
al calentarlo durante un período de 30 segundos
aproximadamente, a una temperatura de unos 200°C.
después de la aplicación de la primera capa, y antes de
aplicar la segunda capa.
25. 11^o.- Procedimiento, según lo especificado en
cualquiera de las reivindicaciones anteriores, carac-
terizado porque la composición que contiene la dispersión
- 30.



de latex, es una dispersión de latex de polivinilpiridina en una solución alcalina de resorcinol y formaldehído.

5. 12º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones 2ª a 11ª, caracterizado porque la amina es el producto de condensación de un ácido graso polimerizado y no saturado, con una poliamina.

10. 13º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 12ª, caracterizado porque la composición de la primera capa contiene hasta el 25% en peso del producto de condensación de un ácido graso polimerizado y no saturado, con una poliamina.

15. 14º.- Procedimiento, según lo especificado en la reivindicación 12ª ó 13ª, caracterizado porque el producto de condensación se deriva de un ácido linoleico polimerizado y de etileno-diamina.

20. 15º.- Procedimiento, según lo especificado en cualquiera de las reivindicaciones anteriores, caracterizado porque el tereftalato de polimetileno altamente polimerizado, es el tereftalato de polietileno.

25. 16º.- Procedimiento para reforzar artículos de caucho con material fibroso derivado de tereftalatos de polimetileno altamente polimerizados, tal y como queda sustancialmente descrito en la presente memoria.

Esta memoria consta de veintidos hojas escritas a máquinas por una sola cara.

Madrid,

27 JUL 1959

CANADIAN INDUSTRIES LIMITED.

J. BOMEZ ACEBO Y MODEI
S. P.