



286872

P A T E N T E   D E   I N T R O D U C C I O N

a favor de

LA SEDA DE BARCELONA, S.A. - de nacionalidad española -  
domiciliada en Av. José Antonio Primo de Rivera, nº. 654,

BARCELONA,

por:

" Perfeccionamientos en la fabricación de artículos de  
caucho reforzados mediante fibras y/o cables de poliés-  
ter lineal de tereftalato ".

====:oOo:====

M e m o r i a   D e s c r i p t i v a

286872



La presente patente se refiere a artículos de cau-  
cho reforzado de alta calidad y a los cables y fibras de po-  
liéster lineal de tereftalato de calidad mejorada empleados  
para reforzar dichos artículos, y más particularmente, se  
5 refiere a la fabricación de artículos de caucho reforzado  
que presenten una resistencia elevada y que conserven esta  
resistencia en condiciones de trabajo que impliquen tempe-  
raturas elevadas.

Durante el transcurso de los últimos años, los neu-  
máticos se han sometido a condiciones de trabajo cada vez  
10 más severas, debidas al aumento de la velocidad de los au-  
tomóviles y a la de aterrizaje de los aviones. Hasta ahora  
se han llevado a cabo varias tentativas para elaborar es-  
tructuras mejores que puedan resistir choques importantes  
y temperaturas elevadas, al ser sometidas durante su uso  
15 a velocidades elevadas bajo cargas pesadas. Se han reali-  
zado progresos en lo que se refiere al caucho utilizado en  
estas aplicaciones, así como también en los cables y te-  
jidos utilizados para reforzar los artículos de caucho, no  
obstante, no se han conseguido aún ningún cable ni tejido  
20 totalmente satisfactorio. Los ensayos con fibras poliamí-  
dica y poliéster, fibras caracterizadas por su elevada re-  
sistencia y su débil sensibilidad a la humedad, no han sido  
totalmente satisfactorios. Los cables de poliamida, aparte  
25 de un indeseable aumento de volumen durante su uso, se con-  
sideran muy ventajosos. Los de poliéster (p.e. de tereftala-  
to de polietileno) presentan una excelente estabilidad di-  
mensional, es decir, un débil aumento de volumen durante  
su empleo, y además una elevada resistencia a la degrada-  
30 ción térmica; no obstante sufren una pérdida excesiva de  
resistencia a la tracción bajo fuertes cargas y a veloci-

286872



dades elevadas, condiciones bajo las cuales se desarrollan temperaturas elevadas. Los esfuerzos para remediar esta pérdida de resistencia, han sido ineficaces hasta ahora.

5 Esta patente tiene por objeto unos perfeccionamientos en la fabricación de artículos de caucho reforzado, gracias a los cuales se consigue un mejor comportamiento de tales artículos cuando se someten a temperaturas elevadas durante largos períodos de tiempo.

10 Estos perfeccionamientos son especialmente aplicables a la fabricación de neumáticos de mejor calidad y de otros artículos de caucho reforzado vulcanizado que deban resistir fuertes flexiones a temperaturas elevadas.

15 Estos fines se consiguen, de acuerdo con los presentes perfeccionamientos, empleando para reforzar los artículos de caucho cables textiles o tejidos de mejor calidad obtenidos a partir de hilos de poliésteres de condensación lineal de alta calidad que presenten una menor pérdida de resistencia cuando se les caliente en contacto con el caucho, y más concretamente, empleando estructuras fibrosas obtenidas a partir de filamentos de poliésteres lineales de tereftalato que presenten una concentración en grupos carboxilo libres inferior a 15 equivalentes por millón de gramos, una concentración en éter que no sobrepase los 3 moles %, una tenacidad superior a 6 g/den. y un  
20 módulo inicial de, al menos, 80 g/den.  
25

Sorprendentemente, los artículos reforzados con las antedichas estructuras de fibras de poliéster lineal de tereftalato, dan resultados excelentes incluso en condiciones de trabajo muy severas. Las fibras de refuerzo no presentan  
30 la pérdida de resistencia que aquejaba a los poliésteres li-

28 MAR



neales de tereftalato cuando se les calentaba en contacto con el caucho durante un largo período.

5 Como ya se ha indicado más arriba, en la aplicación de los perfeccionamientos objeto de esta patente, es esencial mantener la concentración en grupos carboxílicos libres en los filamentos de poliéster lineal de tereftalato a un nivel inferior a unos 15 equivalentes por millón de gramos (pref. 10 equivalentes/millón de g.).

10 Las fibras industriales actuales de poliéster lineal de tereftalato se conocen por tener una concentración de grupos carboxilo libres comprendida entre 30 y 65 equivalentes por millón de gramos, o aún más. Estas fibras presentan una resistencia elevada a la degradación térmica. Sin embargo cuando estas fibras se recubren con caucho y se utilizan en aplicaciones a temperaturas superiores a los 110°, presentan una pérdida de resistencia excesiva. Es sorprendente el hecho que, cuando se utilizan las fibras de características iguales a las mencionadas en esta patente, o sea que poseen una concentración limitada en grupos carboxilo libres, se obtienen excelentes resultados, produciéndose sólo una disminución muy limitada de la resistencia.

15  
20  
25  
30 Igualmente es esencial que los hilos textiles y cables, para el refuerzo de artículos de caucho según la presente patente, estén preparados a partir de poliésteres lineales que posean una débil concentración en grupos éteres alifáticos. La concentración de estos grupos no debe sobrepasar a los 3 mols %. Las concentraciones en grupos éteres superiores a 3 mols %, rebajan el punto de fusión del polímero aumentando la degradación térmica. Para las



286872

5 fibras a utilizar en condiciones de trabajo severas, es preferible que la concentración en grupos éteres sea inferior a unos 2,5 mols %. Una concentración débil en grupos éteres puede obtenerse mediante una minuciosa purificación de las materias que toman parte en la reacción de polimerización inicial y mediante empleo de ciertos catalizadores. El porcentaje de grupos éteres en el poliéster que se designa, precisa el porcentaje molar de enlaces éteres-alifáticos, p.e. de dietilenglicol y éteres del mismo género, en la cadena del polímero. Se obtiene su valor dividiendo el nº de moles de dietilenglicol en la muestra por el nº total de moles de las mallas, multiplicando el cociente por 100. La concentración en grupos éteres puede determinarse fácilmente por los métodos químicos conocidos, por los espectros de absorción del infrarrojo y por la determinación del punto de fusión.

15 Para obtener los hilos y los cables de refuerzo de alta calidad empleados según los perfeccionamientos de esta patente, es igualmente necesario que sean preparados a partir de un polímero con una viscosidad relativa de al menos 25. Aunque es conocido que los poliésteres con una viscosidad relativa de 8 (o una viscosidad intrínseca correspondiente a 0,3) son hilables, el grado de orientación necesario para obtener filamentos de alta tenacidad a partir de estos polímeros tiene por consecuencia propiedades transversales mediocres, como lo indica la débil resistencia al nudo y al lazo. Se ha comprobado que los filamentos preparados a partir de estos polímeros son sensibles a la fatiga por flexión. Por ejemplo, la resistencia a la fatiga por flexión de una fibra de tereftalato de polietileno

286872

28 MAR

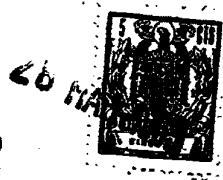


con una viscosidad relativa de 37 es tres veces mayor que la de una fibra preparada a partir de un polímero con una viscosidad relativa de 20. Para los filamentos destinados a ser utilizados en condiciones de trabajo severas, es preferible que el polímero tenga una viscosidad relativa comprendida entre 30 y 60, o una viscosidad aún mayor.

Deberán controlarse la tenacidad y el módulo inicial de las fibras, al objeto de que estén dentro los límites ya especificados. La tenacidad debe ser superior a 6 g. por den., ya que a tenacidades inferiores, los artículos de caucho reforzado, particularmente los neumáticos y las correas en V utilizadas en condiciones de servicio muy duras, no tienen una resistencia suficiente. Al objeto de obtener la estabilidad dimensional, es decir de control de las características de aumento de volumen del artículo, el módulo inicial debe ser superior a unos 110 g/den.

Un poliéster lineal de tereftalato con una concentración en grupos carboxilo libres inferior a unos 15 equivalentes por millón de gramos, para la obtención de los hilos y cables de refuerzo empleados según esta patente, puede prepararse de diversas maneras. Un procedimiento eficaz consiste en tratar los filamentos, después de su obtención con un reactivo químico que reaccione con los grupos carboxilo libres y los "peine". Un reactivo de esta clase es el diazometano. Pueden hacerse reaccionar los filamentos de tereftalato de polietileno, bajo la forma de hilo o cable, con el diazometano, sumergiendo el hilo o cable, con el diazometano en éter, a la temperatura ambien-

286872



te, durante un lapso de tiempo suficiente para reducir la concentración de los grupos carboxilo al nivel deseado.

5 Otra técnica utilizable para reducir la concentración en grupos carboxílicos libres en un poliéster lineal de tereftalato, es la técnica designada comunmente bajo el nombre de "polimerización en fase sólida". Esta técnica es útil no sólo para reducir el contenido en grupos carboxilo, sino también para aumentar el peso molecular del polímero. Según esta técnica primero se obtiene el polímero, por cualquier procedimiento en si conocido. Luego se reduce el polímero sólido a un estado finamente dividido y se calienta en un gas inerte seco a una temperatura inferior a la temperatura de fusión del polímero. Se mantiene una corriente de gas inerte a través de la masa del polímero al objeto de eliminar inmediatamente el glicol liberado. Se sigue el tratamiento durante varias horas, hasta lograr los niveles deseados en lo que respecta al peso molecular y a la concentración en grupos carboxilo libres. Es sorprendente que esta forma de proceder reduzca el contenido en grupos carboxilo libres del poliéster lineal de tereftalato, ya que la técnica anterior enseña que los procesos a elevada temperatura aumentan el contenido en grupos carboxilo libres de estos polímeros.

25 Al objeto de que posean la tenacidad deseada, los filamentos preparados a partir de un poliéster lineal de tereftalato pueden estirarse al menos 2,5 veces su longitud inicial por las técnicas ya conocidas. Las operaciones de estiraje pueden efectuarse antes o después de cualquier tratamiento destinado a disminuir la concentración en grupos carboxilo libres cuando se utiliza un polímero con una con-

30

286872



centración que sobresale de los límites antedichos.

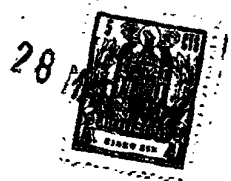
5 Para que los cables de poliéster lineal de tereftalato se adhieran al caucho, es necesario aplicar sobre los cables una capa de un adhesivo. Puede utilizarse una mezcla adhesiva cualquiera si da el grado de adherencia requerido entre el cable y el caucho. Por ejemplo, los cables pueden 10 impregnarse de una solución de caucho y de un poliisocianato en un solvente orgánico. Una variante consiste en impregnarlos con una dispersión acuosa de un isocianato y un látex.

10 Al objeto de obtener el mejor comportamiento de los artículos de caucho reforzado, es práctica usual combinar los hilos individuales en un cable de forma que presente el grueso y torsión requeridos, calentando seguidamente el cable bajo tensión para estabilizar sus propiedades, y reducir 15 de esta forma su acortamiento y su aumento de volumen, obteniéndose a la vez mayor resistencia. La mezcla adhesiva puede aplicarse ventajosamente sobre el cable, inmediatamente antes de la operación de tensado en caliente, a fin de que el adhesivo sea vulcanizado sobre el cable durante la fase 20 de calentamiento. Una variante es aplicar y secar el adhesivo durante el curso de una manipulación distinta.

La descripción siguiente, de acuerdo con el dibujo anexo y a título de ejemplo no limitativo, hará comprender como llevar a cabo el refuerzo de neumáticos y correas.

25 La figura 1, es una vista en perspectiva de una parte de un neumático de caucho reforzado con fibras, según la presente patente:

30 La figura 2, es una vista esquemática en perspectiva, a gran escala, de una parte de una de las capas del cuerpo del neumático de la fig. 1, mostrando un cable que sale



de él.

280872

La figura 3, es una vista en perspectiva y en corte de un fragmento de correa en V utilizando las fibras de refuerzo según esta patente.

5 La figura 4, es una vista en perspectiva con desgarreros parciales de un artículo compuesto según la presente patente.

10 El neumático -10- representado en la figura 1 está formado por una banda de rodaje de caucho -11-, talones inextensibles -12- y -13-, flancos -18- y una armadura -14-. La armadura -14- contiene un cierto número de capas -15-, cada una de ellas constituida por muchos cables para neumáticos paralelos de poliéster lineal de tereftalato -16- empotrados en el caucho -17-. El neumático -10- puede fabricarse de  
15 la manera usual, utilizando en las capas -15-, cable de poliéster lineal de tereftalato según la presente patente. Los neumáticos pueden vulcanizarse de la manera clásica.

20 En la figura 2, uno de los cables -16- está representado emergiendo de una de las capas -15-. Se puede, evidentemente, variar la disposición de los cables para elaborar un tejido apropiado de cables para neumáticos, pudiéndose emplear un cierto número de disposiciones diferentes, por ejemplo cruzada, en diagonal, etc.

25 En la figura 3, la correa -19- está compuesta de una sección de tracción -20-, una sección de eje neutro -21- y una sección de compresión -22-. La sección de tracción -20- está compuesta de un cierto número de capas de tejido de poliéster lineal de tereftalato cauxutado unidas conjuntamente para constituir esta sección. La sección de eje neutro -21-  
30 está formada de caucho blando constituyendo un cojín elástico



entre la sección de tracción -20- y la sección de compresión -22-. En el interior de la sección de eje neutro -21-, y extendiéndose longitudinalmente a la correa, van dispuestos unos cables de refuerzo de poliéster lineal de tereftalato, y en la sección de compresión -22- pueden repartirse uniformemente unas fibras finas -24-, para aumentar su resistencia, mientras que a lo largo de la superficie inferior de la sección de compresión -22- puede disponerse una capa de tejido cauchutado -25- formada con filamentos de poliéster lineal de tereftalato, para refuerzo de dicha sección.

La figura 4, muestra un artículo compuesto que utiliza los filamentos perfeccionados descritos en esta patente. Un cuadrado de tejido -26- tejido con filamentos de poliéster es impregnado de una capa de adhesivo -27-. La capa adhesiva es calandrada con una capa de caucho vulcanizable -28-, por ejemplo, de neopreno. Una segunda pieza de tejido -29-, se impregna al igual de una capa adhesiva -30- y se superpone a la capa calandrada de tejido -26-. Las capas superpuestas pueden calandrarse y vulcanizarse para elaborar el artículo compuesto.

Los siguientes ejemplos ilustran mejor la presente patente.

EJEMPLO 1.

Se hizo reaccionar tereftalato de dimetilo muy puro y etilén glicol en presencia de acetato de manganeso para formar un monómero, se calentó este monómero bajo vacío en presencia de óxido de aluminio hasta que formase un polímero de viscosidad relativa -40-, con una concentración en enlaces éteres de 2,5 moles % y una concentración en grupos carboxilos libres de unos 29 eq/106 g. Dicho polímero fun-

286872



dido se hiló a una temperatura de 290° a través de una hilera de 50 orificios, a una velocidad de hilatura de 137 m/min. para obtener un hilo con un título total de 1.300 deniers (140 tex.). Se hizo pasar inmediatamente este hilo, sin bobinarlo, por dos rodillos de arrastre mantenidos a una temperatura de 100° y que giraban a una velocidad lineal de 137 m/min., seguidamente se hizo pasar el hilo alrededor de dos rodillos de estiraje calentados, mantenidos a 195°C y que giraban a una velocidad lineal de 823 m/min. El hilado daba 6 vueltas alrededor de los rodillos de arrastre y ocho vueltas alrededor de los rodillos de estiraje, arrollándose a continuación sobre una bobina. El hilo obtenido tenía una tenacidad de 9,0 g/den., un alargamiento a la rotura de 10% y un módulo inicial de 130 g/den. Se comprobó que el hilado estaba constituido por un polímero de viscosidad relativa 37, su concentración en enlaces éter era de 2,5 moles % y su concentración en grupos carboxilo libres de 31 eq/10<sup>6</sup>g.

A cuatro hilos del hilado obtenido se les comunicó una torsión S de 520 v/m. Dos de estos hilos torcidos se cablearon luego con una torsión Z de 520 r/m. y los otros dos también. Los dos cables obtenidos se designaron por A y B. Se trató luego el cable A con diazometano, sumergiéndolo durante tres días a la temperatura ambiente en una solución 0,5 mol. de diazometano en éter.

Dicho cable A tenía un contenido de grupos carboxilo libres de 0,6 eq/10<sup>6</sup>g.

EJEMPLO 2:

Se empotraron los cables A y B del ejemplo 1 en una mezcla de caucho negro y se vulcanizó el caucho a 146°C. durante 45 min. mientras los cables se mantenían bajo una ten-



5 sión de unos 227 g. Después de la vulcanización, se acondicionaron los cables tratados manteniéndolos durante 24 h. a una humedad relativa de 65% y a una temperatura de 21°C. El bloque de caucho se cortó luego en bandas, cada una de las cuales contenía un cable empotrado, y estas bandas se encerraron en tubos de vidrio sellados, éstos se colocaron en una estufa de aire caliente mantenida a una temperatura de 145° ± 1°C. durante 64 horas. A continuación se sacaron de los tubos los cables tratados y se separaron del caucho.

10 Se determinó luego la resistencia a la rotura de los cables A y B. Los resultados de los ensayos se dan en la tabla siguiente. La pérdida de resistencia a la rotura del cable testigo (sin tratar con diazometano) es superior a la del cable tratado.

TABLA

Características	Cable A tratado	Cable B sin tratar
Contenido en COOH, eq./10 <sup>6</sup> g.	0,6	31
Resistencia inicial a la rotura	11,11 Kg.	11,11 Kg.
Resistencia final a la rotura	8,44 Kg.	5,44 Kg.
Pérdida de resistencia	24 %	51 %

15

-----: N O T A :-----

Se reivindica como objeto de esta patente:

1.- Perfeccionamientos en la fabricación de artículos de caucho reforzados mediante fibras y/o cables de poliéster lineal de tereftalato caracterizados por emplear para reforzar el artículo de caucho cables y/o fibras de un poli-

20

286872



éster que presente una viscosidad relativa de al menos 25, cuya concentración en grupos carboxilo libres sea inferior a 15 equivalentes por millón de gramos y cuya concentración en éteres no sobrepase a tres moles por ciento.

5

2.- Perfeccionamientos, según la reivindicación 1, caracterizados por emplear como refuerzo cables y/o fibras de poliéster con una viscosidad relativa superior a 30 y una concentración en grupos carboxilo libres inferior a 10 equivalentes por millón de gramos.

10

3.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones 1 y 2, caracterizados por emplear como refuerzo los cables y/o fibras que presentan una tenacidad superior a 6 gramos por denier y un módulo inicial de al menos 80 gramos por denier.

15

4.- Perfeccionamientos, según las reivindicaciones precedentes, caracterizados en que los cables y fibras de refuerzo empleados son de tereftalato de polietileno.

20

5.- Perfeccionamientos en la fabricación de artículos de caucho reforzados mediante fibras y/o cables de poliéster lineal de tereftalato.

Esta memoria consta de trece páginas escritas por una sola cara.

BARCELONA, 28 MAR 1963

P. A.





286872

FIG. 1

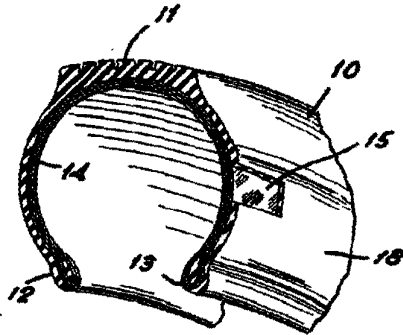


FIG. 2

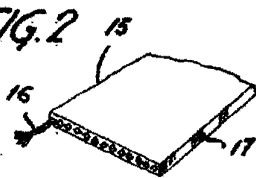


FIG. 3

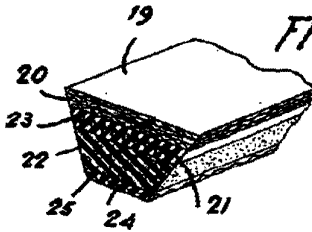
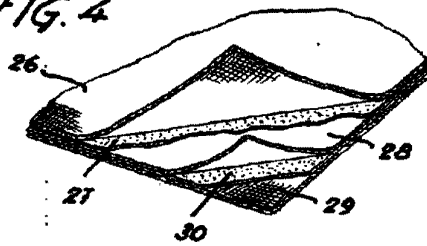


FIG. 4



P.D.  
*[Handwritten signature]*