



306681

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

a favor de:

FARBWERKE HOECHST AKTIENGESELLSCHAFT, vormalis Meister Lucius & Brüning, de nacionalidad alemana, residente en Frankfurt (M) - Hoechst (República Federal Alemana), por:

"PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHERENCIA DE MATERIALES FIBROSOS SINTETICOS FRENTE A ELASTOMEROS".

- - - - -

Memoria descriptiva

5 Las fibras, los hilos, los hilos retorcidos, los alambres, las láminas y otros artículos moldeados de polímeros sintéticos, especialmente de poliésteres lineales de elevado peso molecular y de poliolefinas, se adhieren mal a superficies de otro o del mismo material. La mala adherencia a la goma y a otros elastómeros es particularmente desventajosa cuando los elementos de estructura fabricados con ellos se encuentran sometidos a una constante sollicitación dinámica, porque, al deshacerse la unión entre el



306681

10 elastómero y el material fibroso, puede producirse una destruc-
ción del material textil del elemento incluido a consecuencia
de un rozamiento o de una fusión, en caso de recalentamiento
local. Por consiguiente, es de decisiva importancia el que el
material textil de inserción y de refuerzo, por ejemplo en las
15 cubiertas de neumáticos de vehículos, correas trapezoidales,
cintas transportadoras y similares tenga una muy buena adheren-
cia al elastómero.

La facilidad de adherencia de materiales textiles de mate-
rias fibrosas cuyas moléculas poseen bastante grupos activos,
como por ejemplo de las poliamidas, es relativamente buena, de
20 modo que para hacer fácilmente adherentes a la goma tales mate-
riales basta, en la mayoría de los casos, una impregnación con,
por ejemplo, una dispersión acuosa de resorcina-formaldehído/
látex. Otros materiales sintéticos, como por ejemplo los po-
liésteres y poliolefinas lineales no poseen, sin embargo, acti-
25 vidad suficiente alguna, de modo que la elevada adherencia re-
querida en la práctica frente a los elastómeros no puede conse-
guirse sino mediante adiciones a la mezcla de impregnación de
compuestos muy reactivos, y particularmente de poliisocianatos.

Se han realizado ya numerosos ensayos para conseguir una
30 mejor adherencia de los elastómeros a material fibroso sintéti-
co sin grupos activos. En la mayoría de los procedimientos has-
ta aquí conocidos, se realiza una impregnación del material fi-
broso en dos grados con baños distintos. Así, por ejemplo, en un
procedimiento, se impregna el material fibroso en el primer grado
35 con una mezcla acuosa de látex constituida por un látex de cau-
cho natural o sintético con adiciones de resorcina y de formal-
dehído, y, en el segundo grado, con la solución de un poliisocia



306681

nato en un disolvente orgánico. Después de cada impregnación, es necesario un secado. Además, se conocen también procedimientos en los cuales estos baños de impregnación son empleados en sucesión inversa.

Estos procedimientos hasta aquí conocidos crean una buena adherencia entre el material fibroso y el elastómero, pero van unidos a inconvenientes tan considerables que, por ejemplo, el empleo de textiles de poliéster lineal como material de inserción para reforzar productos de caucho no ha alcanzado hasta aquí, ni siquiera aproximadamente, el volumen que debería esperarse de las buenas propiedades textiles de este material fibroso sintético. Un esencial inconveniente de estos procedimientos en dos grados consiste en mayores necesidades de aparatos y de tiempo. Además, los vapores de disolventes que se producen y las propiedades fisiológicamente no desprovistas de peligro del isocianato libre que se emplea son muy desventajosos.

Se ha tratado ya de conseguir una mejor adherencia a la goma de materiales fibrosos sintéticos mediante una impregnación en un sólo grado con un baño constituido por un elastómero de caucho o una mezcla vulcanizable de caucho, disuelta o dispersada en un disolvente orgánico, y respectivamente en una mezcla de disolventes con adición de un poliisocianato soluble en ellos. Una considerable desventaja de tal procedimiento es la de que el baño no es estable sino pocas horas, debido a una lentamente progresiva gelificación. Además, es desventajoso el que, durante el secado, se desarrollan vapores de disolventes orgánicos que, además, son fisiológicamente peligrosos, de modo que tienen que ser aspirados y eliminados. Para poder trabajar económicamente, es además necesaria una recuperación del disolvente.

La presente invención se basa en la sorprendente observación



306681

de que los di- o polímeros de poliisocianatos que contienen anillos de uretodiona con grupos de isocianato, eventualmente todavía libres y reducidos en su reactividad en la molécula a temperatura ambiente, incluso en forma de finísima dispersión, poseen una gran estabilidad química en fase acuosa y frente a los elementos de baños acuosos de látex, y que por otra parte despliegan a elevadas temperaturas una suficiente reactividad para mejorar decididamente la adherencia de artículos moldeados de poliésteres lineales frente a elastómeros.

Ahora bien, se ha comprobado que la adherencia de artículos moldeados como fibras, hilos, hilos retorcidos, alambres, tejidos, géneros de punto o láminas de polímeros sintéticos, y especialmente de poliésteres lineales, frente a la goma y a otros elastómeros, puede ser mejorada ventajosamente si se impregnan los artículos moldeados en baños acuosos que, como elementos esenciales, contienen un di- o polímero de un poliisocianato con cuando menos un anillo de uretodiona en la molécula, en forma finamente distribuida, y que contienen un látex de un elastómero de caucho y/o de un plastómero. Después, el material impregnado puede ser revestido directamente, o previo secado y calentamiento a elevadas temperaturas, de un elastómero y vulcanizado.

Los baños acuosos de impregnación pueden además contener, preferiblemente, un compuesto con un grupo hidroxilo fenólico, preferiblemente resorcina y formaldehído, o un precondensado de estos compuestos.

El procedimiento de la presente invención puede ser ejecutado como procedimiento de un sólo baño en medio acuoso, ofreciendo, como tal, considerables ventajas sobre los procedimientos en varios grados y los procedimientos que no trabajan con baños acuosos.



306681

100 Además, resulta superior también al empleo de isocianatos químicamente disfrazados por transformación con una substancia que puede nuevamente ser disociada, ya que queda suprimida la disociación y eliminación de substancias químicas que no sirven para mejorar la adherencia que el mismo requiere.

105 Si las circunstancias de la práctica lo requieren, la impregnación por el procedimiento de la invención puede, sin embargo, ser realizada también en dos fases separadas, cuando con ello vayan unidas ventajas particulares. Así, por ejemplo, es posible efectuar primero el tratamiento con poliisocianatos que contienen anillos de uretodiona a un momento relacionado con la obtención y respectivamente ulterior elaboración de los hilos o fibras
110 dé poliésteres lineales, mientras que el tratamiento con la mezcla de látex puede ser ejecutado sobre el material textil acabado, es decir sobre el tejido de cordoncillo.

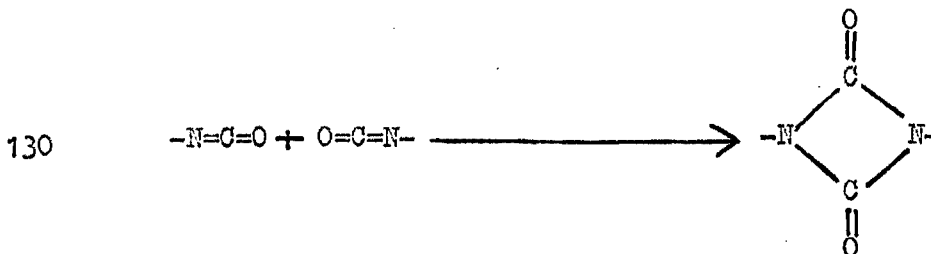
115 En la práctica, son ante todo particularmente ventajosas, además de la gran estabilidad de los baños de látex según la invención, las adherencias extraordinariamente elevadas que pueden conseguirse por el procedimiento de la presente invención. Además, resulta favorable el hecho de que los di- o polímeros que contienen anillos de uretodiona de poliisocianatos son técnicamente accesibles con facilidad y con buen rendimiento, poseyendo una actividad fisiológica relativamente insignificante.
120

125 Los di- o polímeros que contienen anillos de uretodiona de poliisocianatos, llamados simplemente uretodionas a continuación, se basan en compuestos orgánicos monómeros con por lo menos dos, y preferiblemente dos o tres grupos de isocianato en la molécula, llamados a continuación poliisocianatos. De los grupos de isocianatos de estos poliisocianatos, uno cuando menos tiene cada vez que ser capaz de di- y respectivamente polimerización con otra



306681

molécula del poliisocianato, con formación de un anillo de ureto
diona según el esquema



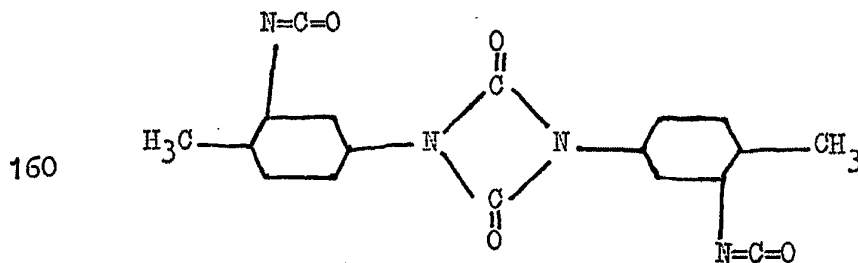
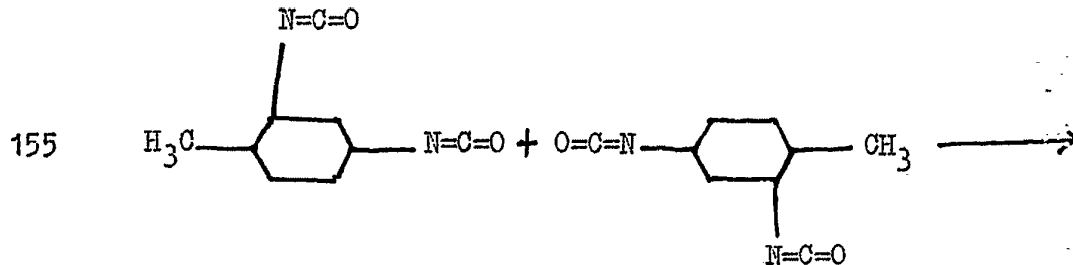
Si dos o más grupos de isocianato del poliisocianato monómero
son igualmente reactivos y capaces de formar anillos de ureto
diona, pueden formarse, además de productos dimeros, también
135 productos oligómeros y respectivamente polímeros, uniéndose
los poliisocianatos monómeros a través de los grupos de iso-
cianatos reactivos, con formación de anillos de uretodiona,
a modo de moléculas en forma de cadena. Las uretodionas políme-
ras cuyos miembros forman otra cadena pueden todavía contener
140 grupos de isocianatos completamente reactivos, que pueden a su
vez saturarse mutuamente con formación de anillos de uretodiona,
pasando la cadena a formar un anillo cerrado.

Para el procedimiento de la invención, se emplean prefe-
riblemente di- o polímeros de poliisocianatos que, además de
145 los grupos de isocianatos reactivos capaces de formar anillos
de uretodiona, contienen también uno o varios grupos ulteriores
de isocianatos de reactividad reducida. La reducción de la reac-
tividad del grupo de isocianato puede producirse, por ejem-
plo, por influencia estérica o mesómera y respectivamente por
150 efectos de inducción electrostática. Como ejemplo de poliiso-
cianato con un grupo de isocianato de reactividad reducida,
menciónese el toluileno-2,4-diisocianato, del cual 2 mol se

306681



unen según la fórmula



formando un dímero que, además de un anillo de uretodiona, posee también dos grupos de isocianato libres de reactividad reducida.

165 Ni los grupos de isocianatos de las uretodionas de reducida reactividad ni los bloqueados por formación de anillos de uretodiona reaccionan a temperatura ambiente, en un largo plazo de acción, con los elementos de los baños acuosos de látex. A temperatura elevada, se verifica entonces la destrucción del

1 70 anillo de uretodiona y por tanto la reacción deseada de los grupos de isocianato que se han liberado, así como de los grupos de isocianato de reducida reactividad.

175 El procedimiento de la presente invención, sin embargo, no se limita al empleo de las uretodionas completamente libres de grupos de isocianatos de reactividad no reducida. Una pequeña parte de tales grupos de isocianatos reactivos, de hasta un 10% referido a la suma de los grupos de isocianatos contenidos en los poliisocianatos monómeros, es más bien admisible y no hace



306681

que las uretodionas resulten inadecuadas para el procedimiento.

180 Si se atribuye importancia a la estabilidad más grande posible de los baños de látex y a grandes valores de adherencia con el empleo menor posible de uretodiona, se parte convenientemente de tales uretodionas que no contienen ningún grupo de isocianato, o casi ninguno, de reactividad no reducida.

185 La obtención de las uretodionas se verifica por procedimientos en sí conocidos, por ejemplo por dimerización de los poliisocianatos monómeros a temperatura ambiente y en presencia de un catalizador, como por ejemplo dietilfosfina, piridina, trietilamina, por la acción de luz ultravioleta o de elevadas

190 temperaturas. Como la formación de las uretodionas constituye una reacción de equilibrio, se acelera por otra parte la destrucción por vía térmica del anillo de uretodiona en presencia de los mismos catalizadores.

Como productos iniciales para la preparación de las ureto-

195 dionas, son de considerar principalmente los poliisocianatos, que contienen los grupos de isocianato ligados a un núcleo aromático, preferiblemente un núcleo de benzol o de naftalina. Sin embargo, pueden emplearse también, en principio, isocianatos alifáticos, cicloalifáticos o heterocíclicos. Como isocianatos

200 adecuados, menciónense por ejemplo: el toluilen-2,4-diisocianato, toluilen-2,4,6-triisocianato y difenilmetan-4,4'-diisocianato. También pueden emplearse isocianatos con más de tres grupos de isocianato en la molécula, tales como se obtienen por ejemplo por polimerización de vinilisocianato o copolimerización

205 con otros vinilcompuestos, por disociación de HCl de halógenometil-arilisocianatos con catalizadores de Friedel-Crafts (véase Patente francesa 1.100.775) o por fosgenación de compuestos polímeros que contienen grupos amino primarios, como por ejemplo poliaminoesti



306681

210 rol, siempre que dichos poliisocianatos contengan grupos de isocianatos dimerizables y respectivamente polimerizables.

215 Las uretodionas tienen que ser empleadas en forma de dispersiones acuosas en partículas finísimas, para que pueda conseguirse una aplicación lo más homogénea posible sobre el material fibroso y por tanto un uniforme revestimiento del material fibroso. Las uretodionas se encuentran corrientemente en forma sólida, pero también pueden emplearse poliisocianatos que formen uretodionas resinosas u oleosas, siempre que sean emulsionables en la mezcla acuosa de látex.

220 Las uretodionas sólidas a temperatura ambiente pueden ser llevadas a la finura necesaria mediante conocidos procedimientos de molienda. El diámetro medio de las partículas de uretodiona tiene que ser mantenido en general por debajo de 100 μ . Para conseguir una distribución particularmente fina de las uretodionas en el baño de látex, es conveniente regular el diámetro medio de partículas sobre magnitudes inferiores a 25 μ .

230 Si se emplea el procedimiento de la presenta invención como procedimiento de un sólo baño, pueden añadirse a las mezclas de látex corrientes en la industria de la goma las uretodionas finamente distribuidas para la obtención de los baños acuosos de impregnación. Estas mezclas acuosas de látex consisten esencialmente en el látex de un elastómero de caucho así como, preferiblemente, resorcina y formaldehído, o un producto de condensación de resorcina y formaldehído todavía soluble en agua. El baño de látex es regulado en general sobre un valor pH superior a 7 y preferiblemente de 9-10. Sin embargo, puede también ser regulado sobre ácido de emplearse látices de elastómeros de caucho que sean estables solamente en el campo ácido. En este

306681



240 caso puede añadirse un compuesto ácido orgánico o inorgánico,
como por ejemplo ácido acético o ácido clorhídrico, a la mezcla
de látex. Los baños de látex regulados básicamente, que son
los que en la práctica se emplean con prevalencia, pueden con-
tener para la regulación del valor pH compuestos básicos inor-
gánicos u orgánicos, como por ejemplo amoniaco, hidróxidos
alcalinos, mono-, di- o trietanolamina, o una base de amonio
245 cuaternaria.

Los requisitos de estabilidad química de los isocianatos
frente al agua y a los elementos de la mezcla de látex, y por
tanto de estabilidad de los baños acuosos de látex, son de
distinto nivel según el tipo de la instalación de impregnación.
250 Los baños acuosos de látex tienen en general que quedar per-
fectamente estables y utilizables a temperatura ambiente con-
siderablemente más tiempo de una hora, preferiblemente 8 horas
por lo menos. Además, en la práctica se requiere muchas veces
una estabilidad muy superior, de 24-48 horas. En la estabili-
255 dad de los baños de látex, que, como se ha dicho, depende en
primer lugar de la estabilidad de los isocianatos, en el pre-
sente caso por tanto de la estabilidad de las uretodionas,
influyen, también, además, los elastómeros de caucho restantes,
el condensado de resorcina-formaldehído, el valor pH así como
260 también las propiedades físicas de la dispersión, como por
ejemplo la viscosidad y la estabilidad mecánica de dispersión.
La estabilidad anteriormente mencionada de los baños de látex,
requerida en la práctica, es superada en un múltiplo, en la
mayoría de los casos, con el procedimiento según la invención.

265 Cuando la impregnación por el procedimiento de la inven-
ción es realizada en dos fases con dos baños separados, el
primer baño de impregnación consiste esencialmente en una dis-



306681

persión acuosa de las uretodionas. Esta llamada impregnación preliminar, con el secado eventualmente subsiguiente o tratamiento térmico, puede ser combinada ventajosamente con adecuadas operaciones, por ejemplo con un tratamiento térmico, dentro de los límites del proceso de fabricación de los hilos de poliéster. Así, por ejemplo, es posible ejecutar la impregnación preliminar de los hilos de poliéster en el conducto de hilado simultánea o inmediatamente después del avivado mediante preparado de hilado. En el primer caso, la aplicación del preparado de hilado y adhesivo sobre el hilo se verifica por un sólo cilindro de estirado. Pero también los preparados de hilado y de adherencia pueden ser intercalados sucesivamente, de modo que el hilo pase dos cilindros de estirado sucesivamente.

Sin embargo, la impregnación preliminar con uretodionas puede verificarse también en otro punto del ulterior proceso de mejora del hilo, por ejemplo después del torcido preliminar de los hilos o antes del estiramiento, o - de verificarse en dos grados el estiramiento - entre estiramiento preliminar y estiramiento ulterior, o después del estiramiento y respectivamente antes de la fijación térmica, de verificarse ésta, o por fin después de la fijación térmica.

Particularmente ventajosa es una impregnación preliminar antes del tratamiento de fijación térmica. Las condiciones de secado dentro de los límites de la operación de termofijación son suficientes para hacer evaporar el agua aplicada al hilo con la impregnación preliminar. Un avanzado secado no es, sin embargo, absolutamente necesario, ya que también hilos preliminarmente impregnados y todavía húmedos después de la ulterior elaboración textil y del tratamiento con látex pueden revelar buenas adherencias a la goma.



306681

300 Mediante una correspondiente regulación de las condiciones de secado después de la impregnación preliminar, es posible evaporar la cantidad principal del agua que se encuentra sobre el hilo, sin que se verifique destrucción apreciable alguna de la uretodiona, que solo empieza a elevarse a elevada temperatura. Como la combinación de uretodiona a temperatura ambiente es muy estable, se conserva durante muchísimo tiempo la actividad de dicho preparado adhesivo. Las partículas de uretodiona, aplicadas en forma finísima en la mayoría de los casos, se adhieren mecánicamente en medida suficiente sobre el hilo para que no se separen prácticamente, por ejemplo, en el rebobinado, retorcido o tejido.

310 Después del segundo grado de tratamiento, el tratamiento con látex, puede verificarse en el transcurso de un procedimiento de secado la destrucción deseada de la uretodiona y la reacción con el hilo por una parte, y con los elementos de la mezcla de látex, por otra.

315 Los hilos preliminarmente preparados con uretodionas pueden ser sometidos inmediatamente después, o más adelante después de cierto tiempo de almacenamiento, o también después de una ulterior elaboración de los hilos, por ejemplo, en hilos retorcidos o tejidos, a la segunda fase de tratamiento, que
320 consiste en un tratamiento corriente con látex. Estas mezclas de látex acuosas corrientes consisten esencialmente, como se ha dicho, en el látex de un elastómero de caucho, así como preferiblemente resorcina y formaldehído, o un precondensado de estos compuestos. Es superflua una nueva adición, como es
325 normalmente necesaria cuando se revisten poliésteres. Este segundo grado de tratamiento es en principio el mismo que es ne-



306681

330 cesario para hacer adhesivos a la goma las poliamidas o el rayón. Por consiguiente, las instalaciones de impregnación corrientes para el revestimiento de poliamidas o de rayón pueden ser empleadas también para el revestimiento de poliésteres que han sido impregnados preliminarmente según la presente invención.

335 El elastómero de caucho en forma de látex puede ser caucho natural o un tipo de caucho sintético, y respectivamente un derivado de ello. Particularmente adecuado es un copolímero ternario de vinilpiridina, butadieno y estírol. Menciónense además: caucho de Hevea, polibutadieno, poliisopreno, caucho butílico, copolímeros de butadieno y de estírol o acrilonitrilo, copolímeros de etileno y propileno, policlorobutadieno, etileno polímero sulfoclorado, elastómeros fluorados, tipos de caucho 340 de silicona, tipos de caucho de polisulfuro, poliuretanos con enlaces transversales y otros más. También pueden emplearse mezclas de tales elastómeros de caucho. Por fin, pueden también emplearse plastómeros en forma de látex, como por ejemplo 345 cloruro de polivinilo, cloruro de polivinilideno, acetato de polivinilo y otros más. Las mezclas de látex acuosas revelan en general un contenido de aproximadamente 10-40% en peso, y preferiblemente 15-20% en peso, de un elastómero y respectivamente plastómero.

350 En lugar de resorcina pueden también emplearse otros fenoles mono- o polivalentes y en lugar de la mezcla de un fenol y de formaldehído puede emplearse también un precondensado soluble en agua o dispersable en agua de ambos compuestos, eventualmente con una cantidad adicional de formaldehído; además, en lugar de fenoles pueden emplearse otras adiciones conocidas, 355 como por ejemplo caseína o melamina o urea en combinación con formaldehído. La cantidad de la resorcina para añadir a la mezcla



306681

360 acuosa de látex o de las adiciones correspondientes a ésta puede variar dentro de amplios límites, siendo en la mayoría de los casos de aproximadamente 1 a 3%, y preferiblemente de 1,5 a 2,5% referido al peso de la mezcla acuosa de látex. En proporción correspondiente se mantiene la adición de formaldehído en un orden de magnitud de aproximadamente 0,2 a 2%, y preferiblemente de 0,5 a 1,5%.

365 Para la producción de los baños de impregnación según la presente invención, en el caso del procedimiento de un sólo grado de trabajo, se introduce y se dispersa agitando bien, en tal mezcla acuosa de látex, una uretodiona finamente distribuída, y eventualmente también una mezcla de distintas uretodionas. La cantidad de uretodionas que hay que añadir al baño de látex puede variar dentro de amplios límites, siendo en general de 0,1 a 15%, y preferiblemente de 0,5 a 5%, referido al peso del baño de impregnación. En el procedimiento de trabajo de dos grados, se hace de manera correspondiente una dispersión en agua de la uretodiona.

375 Para mejorar la capacidad de dispersión y la estabilidad de dispersión, pueden añadirseles a los baños acuosos de impregnación, además, agentes mojantes y respectivamente dispersantes aniómicamente activos, catiónicamente activos o no ionógenos, y/o coloides protectores solubles en agua. Como agentes mojantes son de considerar, por ejemplo, los alquilfenoles oxietilados o los ésteres de ácido sulfosuccínico. Substancias adecuadas que actúan a modo de coloides protectores son, por ejemplo: éter metílico de celulosa, éter metílico de polivinilo, glicoles de polietileno, alcoholes de polivinilo, alcoholes de polivinilo parcialmente acetilados, polivinilpirrolidona, sales de ácidos poliacrílicos o de ácidos algínicos, poliacrilamida,

380

385



306681

proteínas, ligninsulfonatos parcialmente desulfurados, y otras más.

390 La mezcla acuosa de látex puede eventualmente contener también pequeñas cantidades de materias catalíticamente activas, como por ejemplo trietilfosfina, trietilamina, piridina y respectivamente homólogos, adipato de cinc, oxiclорuro de titanio u óxido di-n-butilestánnico, que son adecuados para acelerar la destrucción del anillo de uretodiona y respectivamente la transformación de los grupos de isocianato presentes y de los que se forman con el poliéster y con los elementos de la mezcla de látex. Sin embargo, estas adiciones tienen que ser reguladas de modo que se evite una prematura destrucción de los anillos de uretodiona. La mezcla de látex
395 puede contener, además, otras sustancias adicionales, como por ejemplo antioxidantes, pigmentos colorantes o materias colorantes.
400

La impregnación del material fibroso puede verificarse de una manera cualquiera, por ejemplo por inmersión, aplicación con la brocha, rociado u otros procedimientos. La cantidad aplicada, calculada como sustancia seca, que ejerce influencia también sobre la adherencia conseguida, puede variar dentro de amplios límites según las circunstancias de cada caso. En general, la aplicación total es de aproximadamente un 0,5-15%, y preferiblemente un 4-9%, calculada como sustancia seca y referida al peso del material fibroso empleado. La aplicación de uretodionas es de aproximadamente el 0,01 - 4%, y preferiblemente del 0,05 - 1%.
405
410

Inmediatamente después de la aplicación de la mezcla de látex, se seca, en general, debiéndose eliminar nuevamente lo antes posible por una parte el agua presente y, por otra, endure
415



306681

cer con una reacción química la película adhesiva que queda sobre el material fibroso. Este secado y el endurecimiento combinado con el mismo se verifica corrientemente a temperaturas de más de 100°C. Para acelerar el proceso, se emplean en la mayoría
420 de los casos temperaturas de aproximadamente 110 a 240° C., y preferiblemente de 180 a 220°C.

En la obtención de artículos técnicos revestidos unilateralmente de elastómeros de caucho, como tejidos recubiertos, tubos flexibles revestidos interiormente y otros más, se puede
425 renunciar eventualmente también al secado y endurecimiento separados, porque en este caso, durante la vulcanización, el vapor de agua que se forma puede escaparse por el lado del tejido no recubierto. La mezcla de elastómeros es entonces aplicada directamente sobre el material fibroso todavía húmedo, impreg-
430 nado de substancia que lo hace adhesivo a la goma, después de lo cual se producen sucesivamente por las temperaturas de más de 100°C., necesarias para la vulcanización, la evaporación del agua, la destrucción del anillo de uretodiona con formación del poliisocianato libre, su transformación con el ma-
435 terial fibroso y los elementos de látex así como su unión al elastómero de caucho por vulcanización.

Como soportes para tratar por el procedimiento de la presente invención son de considerar en primer lugar fibras, hilos, hilos retorcidos, alambres, cables, tejidos o géneros de punto
440 y láminas de poliésteres lineales hilables de elevado peso molecular. Ante todo, son de considerar materiales fibrosos de tereftalato de polietileno o tereftalato de polidimetilolcilo hexano, o también de otros poliésteres y copoliésteres lineales, que se obtienen por ejemplo con empleo de ácido isoftálico, ácido



306681

445 sulfonildibenzoico, ácido sulfoisoftálico, ácido 4,4'-difenilcarbo
xilico o de éter dioxidietílico, y respectivamente 2,2-dimetilol
propandiol-1,3.

Ejemplo 1

450 Hilos de polietilentereftalato sin fin, de gran solidez y
de poca contracción, de un título de 1000 den., constituidos
por 200 capilares individuales, son retorcidos en cordoncillos
dobles con 500 vueltas Z/500 vueltas S por metro (indicación
del cordoncillo 1000 den. x 2). El cordoncillo es sumergido pa-
ra la impregnación a 20°C. en un baño de látex acuoso que con-
455 tiene por litro 163 g de un copolímero finísimamente dispersado
de vinilpiridina, butadieno y estirolo, así como 21 g de un pre-
condensado todavía soluble en agua de resorcina y de formaldehi-
do, y además 7 g de formaldehido, 3 g de amoníaco, 1,5 g de éter
metílico de polivinilo y 16 g de un fino polvo de un tamaño de
460 partícula de 10-20 μ de toluilen-2,4-diisocianato dimerizado
(= N,N'-bis[3-isocianato-p-tolil]-2,4-uretodiona). A continuación,
se seca el cordoncillo de manera continua en aire seco de 220°C.
en contracorriente, durante 75 segundos.

465 El revestimiento aplicado (llamado a continuación revesti-
miento), medido como diferencia de título entre un hilo retor-
cido impregnado y otro tratado térmicamente exactamente de la
misma manera, pero sin impregnar, es del 7,2%.

A continuación, se empotra el cordoncillo en una mezcla de
caucho de la siguiente composición:

470 100 partes de Smoked Sheets (hojas ahumadas)
40 " de hollín SRF (hollín semirreforzador)
2 " de ácido esteárico
4 " de alquitrán de pino
1 " de fenil-beta-naftilamina



306681

475 5 partes de óxido de cinc, activo
 0,8 " de N-ciclohexil-2-benzotiazol-sulfenamida
 2,5 " de azufre

 y se vulcaniza a 143°C., durante 45 minutos, en un molde tal
 que la longitud de adherencia del cordoncillo en la goma es de
480 exactamente 10 mm. Después de un almacenamiento de 24 horas a
 temperatura ambiente, se midió la fuerza necesaria, con una di-
 rección de tracción a lo largo del cordoncillo, para sacar éste
 del cuerpo de goma (encayo H).

 La adherencia estática así determinada tiene, a temperatura
485 ambiente, un valor medio de 12,2 kp/cm, obtenido de 30 ensayos
 individuales. La resistencia a la rotura del cordoncillo de
 1000 den. x 2 es de 12 - 13 kp. La adherencia estática comprobada
 se encuentra por tanto dentro de los límites de error de la resis-
 tencia a la rotura. Por lo tanto, la adherencia efectiva puede
490 ser todavía superior a 12,2 kp/cm.

 La elevada estabilidad del baño de látex se revela en el
 hecho de que, incluso después de días de hacerse, es todavía com-
 pletamente utilizable y produce valores de adherencia invariados.
 El baño de látex descrito anteriormente es almacenado durante
495 1, 2, 3 y respectivamente 6 días con ligera agitación y por tan-
 to se realizan cada vez de la misma manera descrita anteriormente
 la impregnación, el secado y la vulcanización del cordoncillo,
 determinándose la adherencia. Los resultados están recogidos en
 la Tabla siguiente:



306681

	0	24	48	72	168 horas
500 <u>Impregnación después de</u>					
Aplicación	7,2%	8,5%	7,9%	7,2%	6,0%
Viscosidad de la mezcla de látex	19 cP	25 cP	24 cP	24 cP	24 cP
505 Adherencia/kp/cm/ (valores medios de 30 ensayos individuales)	12,2	13,0	12,7	12,8	12,7
Número de roturas de hilo	16	25	22	30	22

510 Ejemplo 2

Hilos de tereftalato de polietileno sin fin, de gran resistencia y de poca contracción, de un título de 1000 den., constituidos por 200 capilares individuales con un retorcido preliminar de 15 Z, son retorcidos primero en cordoncillos dobles con 160 vueltas S por metro. A continuación, se retuercen juntos tres de dichos hilos retorcidos con 160 vueltas Z por metro (denominación del cordoncillo 1000 den x 2 x 3). Para su impregnación, el cordel es sumergido a 20°C. en un baño acuoso de látex que contiene cada litro 163 g de un copolímero finísimamente dispersado de butadieno y de acrilonitrilo, así como 21 g de un precondensado todavía soluble en agua de resorcina y de formaldehído, y además 7 g de formaldehído, 5 g de amoníaco, 2,5 g de éter metílico de polivinilo y 16 g de un fino polvo de un tamaño de partículas de 10-20 μ de toluileno-2,4-diisocianato dimerizado (= N,N'-bis- β -isocianato-p-tolil)-2,4-uretodiona). Luego, se seca el cordel de manera continua en una corriente contraria de aire seco de 220°C. durante 300 segundos. La aplicación es de un 6,3%.

530 A continuación, se empotra el cordel en una mezcla de caucho constituida por un copolímero de butadieno y de acrilonitrilo y

306681



se vulcaniza a 151°C. durante 30 minutos.

La adherencia estática (ensayo H) es, a temperatura ambiente, de 10,2 kp/cm.

Ejemplo 3

535 A temperatura ambiente, se sumerge en una dispersión acuosa, que contiene por litro 16 g de toluilen-2,4-diisocianato (=N,N'-(bis-3-isocianato-p-tolil)-2,4-uretodiona de un tamaño medio de partículas de 10-20 μ y 1,5 g de éter metílico de polivinilo, un cable de hilos de tereftalato de polietileno sin fin, 540 de gran resistencia, estirados y no termofijados, de un título de 1000 den., constituido por 200 capilares individuales. A continuación, se seca el cable de manera continua, durante 9 segundos, en aire caliente de 220° con una tensión de hilo de 300 g, produciéndose una contracción, y se bobina. Al propio tiempo, 545 se verifica una termofijación. El revestimiento de preparación de toluilen-2,4-diisocianato dímero, determinado por titulación con dibutilamina, es de un 0,5% en peso. Los hilos preparados preliminarmente son retorcidos luego en un cordel doble con 500 vueltas Z/500 vueltas S por metro. El cordel es 550 sumergido de manera continua, a temperatura ambiente, en un baño acuoso de látex que contiene por litro 163 g de un copolímero finísimamente dispersado de vinilpiridina, butadieno y estirolo, así como 21 g de un precondensado todavía soluble en agua de resorcina y de formaldehído, y además 7 g de formaldehído y 3 g de amoníaco. A continuación, se vuelve a secar el cordel impregnado de manera continua en aire caliente de 220°C. 555 con una duración de permanencia de 45 segundos.

560 El revestimiento de toluilen-2,4-diisocianato dímero es del 0,5%, y el revestimiento total de la preparación adhesiva del 5,7%. Se empotra el cordel acabado de revestir en la mez-



306681

cla de caucho indicada en el Ejemplo 1 y se vulcaniza a 143°C. durante 45 minutos. La adherencia es de 12,8 kp/cm.

Esta solicitud corresponde a la presentada en Alemania el 4 de Diciembre de 1.963 bajo el número F 41 463 IVd/39h, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial y del artículo 4º del Convenio de la Unión.

REIVINDICACIONES

- 570 1). Procedimiento para mejorar la adherencia de artículos moldeados de poliésteres lineales frente a elastómeros, caracterizado por impregnarse los artículos moldeados con baños acuosos que contienen como componentes esenciales di- o polímeros de poliisocianatos que contienen anillos de uretodiona en forma de fina distribución y látices de elastómeros de caucho y/o plastómeros, secándose a continuación y calentándose dichos artículos a elevadas temperaturas, o revistiéndolos directamente de elastómero y vulcanizándolos.
- 575 2). Procedimiento según la reivindicación 1), caracterizado por contener además los di- o polímeros de poliisocianatos con anillos de uretodiona grupos de isocianatos todavía libres de disminuida capacidad de reacción.
- 580 3). Procedimiento según las reivindicaciones 1) o 2), caracterizado por emplearse baños acuosos que contienen además un fenol, preferiblemente resorcina y formaldehído, o precondensados de estos compuestos.
- 585 4). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 3), caracterizado por verificarse el tratamiento en 2 grados con dos baños sepa-



306681

590 rados, realizándose en el primer grado, preferiblemente durante la obtención de los hilos de poliésteres lineales, una impregnación en un baño acuoso que contiene el compuesto con el anillo de uretodiona, y después del secado, eventualmente también después de una segunda elaboración de los artículos moldeados, en un segundo grado, una impregnación con un baño acuoso que contiene un látex de un elastómero de caucho y/o plastómero, así como eventualmente un fenol y formaldehído o un precondensado de estos compuestos, secando y calentando los artículos a elevadas temperaturas, o revistiéndolos directamente de elastómero y vulcanizándolos.

595

600 5). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 4), caracterizado por el hecho de contener los baños, además, agentes mojan-tes y respectivamente dispersantes.

605 6). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 5), caracterizado por contener los baños, además, coloides protectores solubles en agua.

610 7). Procedimiento según las reivindicaciones 1) a 6), caracterizado por contener el baño de tratamiento con látex, además, materias de acción catalítica que aceleran la destrucción del anillo de la uretodiona y respectivamente la reacción de los grupos de isocianatos con los poliésteres y los elementos de la mezcla de tratamiento con látex.

615 8). Procedimiento para la obtención de artículos moldeados de elastómeros conteniendo como material de refuerzo fibroso poliésteres lineales, dichos polímeros siendo tratados de manera que se mejora su adherencia frente a los elastómeros por el procedimiento de las reivindicaciones 1) a 7).

9). Procedimiento para la obtención de hilos de poliésteres lineales impregnados por el procedimiento de la reivindicación

306681



4) con di- o polímeros de poliisocianatos que contienen anillos de uretodiona.

620 10). PROCEDIMIENTO PARA MEJORAR LA ADHERENCIA DE MATERIALES FIBROSOS SINTÉTICOS FRENTE A ELASTOMEROS.

Esta Memoria consta de veintitrés hojas foliadas y mecanografiadas por un sólo lado de sus caras.

Madrid, 2 de Diciembre de 1964.

Bauer