

527736

P.- 31.894

AKU 998 HT/LI



MEMORIA DESCRIPTIVA
para solicitar
P A T E N T E D E I N V E N C I O N
e n
E S P A Ñ A
por VEINTE años

a nombre de ALGEMENE KUNSTZIJDE UNIE N.V., entidad holandesa, establecida en Velperweg 76, Arnhem, Holanda, por:
"UN METODO PARA HACER QUE HILOS, CORDONCILLOS O TEJIDOS HECHOS DE UN POLIESTER DE ACIDO TEREFTALICO SEAN ADHESIVOS AL CAUCHO"

=====

El invento se refiere a un método para hacer que hilos, cordoncillos o tejidos hechos de un poliéster de ácido tereftálico sean adhesivos al caucho, y se refiere también a los hilos, cordoncillos o tejidos tratados por este método, y a los artículos de caucho curado reforzados con los mismos.

Son ya conocidos métodos para hacer adhesivos al caucho a hilos, cordoncillos o tejidos hechos de poliés



teres de ácido tereftálico.

5 Por estos métodos conocidos, los hilos, cordoncillos o tejidos son, por ejemplo, primero tratados previamente con una solución acuosa de hidroxido sódico. Finalmente, los productos son tratados con una mezcla de un latex de copolímeros cauchóides de dienos y otros compuestos olefínicos insaturados, y un compuesto resinoso hecho de fenoles y aldehidos.

10 Las desventajas de estos métodos consisten en que el tratamiento debe ser efectuado en dos etapas y que el tratamiento previo con la solución de hidróxido sódico reduce algo la resistencia a la rotura de los productos.

15 Se ha encontrado ahora un método que no muestra estas desventajas. Además, los productos tratados por el método de acuerdo con el invento muestran una alta resistencia a la fatiga.

20 El método de acuerdo con el invento, en el cual los productos hechos de un poliéster de ácido tereftálico son tratados con una mezcla de un latex de copolímeros cauchóides de dienos y otros compuestos olefínicos insaturados, y un compuesto resinoso hecho de un fenol y uno o más aldehidos, y los productos así tratados son secados mientras están bajo tensión, está caracterizado por que la mezcla está compuesta de un latex de un copolímero cauchóide de un dieno, estireno y una vinilpiridina, y un compuesto resinoso de resorcina, formaldehido y furfural, y por que la temperatura de secado es al menos de 210°C.

25 Por poliésteres de ácido tereftálico se han de entender en la presente descripción y reivindicaciones todos los ésteres polímeros que contienen una cantidad

30



principal de grupos éster y que pueden ser obtenidos, por ejemplo, calentando dioles con ácido tereftálico o una mezcla de los mismos con ácido isoftálico, bajo condiciones que producen los ésteres en un estado altamente polimerizado. En lugar del ácido tereftálico o del ácido isoftálico o de ambos, se pueden utilizar derivados de los mismos formadores de éster, por ejemplo ésteres alifáticos (incluyendo los cicloalifáticos) o aromáticos, o semiésteres, un haluro de ácido, o una sal de amonio o de amina. Se pueden utilizar dioles alifáticos, cicloalifáticos o aromáticos, o mezclas de los mismos.

El método de acuerdo con el invento es por esto apropiado para ser utilizado en el tratamiento de los hilos, cordoncillos, y tejidos comercialmente disponibles de poli(tereftalato de etileno) o de un poliéster preparado a partir de ciclohexanodimetanol 1-4 y de ácido tereftálico.

Por hilos se han de entender tanto hilados hechos de filamentos continuos como hilados producidos a partir de fibras en hebra.

Los términos cordoncillo y tejido se entiende que incluyen cordoncillo para cubiertas de neumáticos y tejido de cordoncillo para cubiertas de neumáticos respectivamente.

El caucho a partir del cual se fabrican los artículos puede ser cualquier caucho natural, incluyendo gutapercha, balata, caucho mezclado, caucho modificado tal como los tipos hidroxilados de caucho, derivados de condensación de caucho y caucho ciclizado. También puede ser caucho sintético, por ejemplo polímeros de dieno y



5 copolímeros de dieno, cauchóides sintéticos tales como neoprenos, interpolímeros de butadieno-estireno, interpolímeros de butadieno-acrilonitrilo, cauchos de polisulfuro y copolímeros cauchóides de un acrilato de alcoholilo y un cloroalcoholvinil éter, y caucho regenerado.

10 El tratamiento con la mezcla de latex y del compuesto resinoso puede tener lugar mientras los hilos, cordoncillos o tejidos están en estado tensado o no tensado. Por ejemplo, los hilos o cordoncillos pueden ser tratados mientras están en forma de madeja. También pueden ser hechos pasar en un proceso continuo, por ejemplo con ayuda de rodillos, a través de un baño que contiene una mezcla del látex y del compuesto resinoso. Si es necesario, el líquido en exceso puede ser separado, por ejemplo, por 15 centrifugación o prensado.

La temperatura a la que tiene lugar la impregnación con el líquido de tratamiento no es crítica. Por razones de economía la impregnación se llevará por ésto a cabo a la temperatura ambiente.

20 El líquido de tratamiento preferiblemente un copolímero de 1,3-butadieno, estireno y una vinilpiridina tal como 2-vinilpiridina.

25 Tal como se menciona anteriormente, de acuerdo con el invento, los productos son tratados con una mezcla líquida que contiene un compuesto resinoso de resorcina, formaldehído y furfural.

La proporción molar de formaldehído a furfural está preferiblemente entre 1/9 y 7/3.

30 Se deberá añadir que si el compuesto resinoso en la mezcla está constituido por dos componentes, a sa-



ber resorcina y formaldehido o por resorcina y furfural en lugar de estar constituido, de acuerdo con el invento, por los tres componentes resorcina, formaldehido y furfural, entonces la adhesión al caucho de los hilos, cordoncillos o tejidos tratados es menos satisfactoria.

Si el látex es mezclado con una mezcla de resorcina y formaldehido, y, en lugar de furfural, monocloroacetaldehido, o dicloroacetaldehido, o tricloroacetaldehido, se forma entonces una masa alquitranosa insoluble, que no es apropiada para ser utilizada en el tratamiento de los hilos.

Es sorprendente que la utilización del componente resinoso en la mezcla de resorcina, formaldehido y furfural conduzca a dichos buenos resultados.

La temperatura a la que los productos tratados con la mezcla son secados será escogida preferiblemente entre 235 y 250°C.

Tal como se menciona anteriormente, se utiliza una mezcla de un compuesto resinoso y de un látex de un copolímero cauchóide de una vinilpiridina, un dieno y estireno.

Como vinilpiridinas se pueden utilizar alfa-vinilpiridinas, beta-vinilpiridinas, o gamma-vinilpiridinas, o sus homólogos. Ejemplos de éstas son 5-etil-2-vinilpiridina, 5-propil-2-vinilpiridina, 5-butil-vinilpiridina, 5-hexil-vinilpiridina, 5-heptil-vinilpiridina, 6-metil-2-vinilpiridina, 4,6-dimetil-2-vinilpiridina, 2-metil-4-vinilpiridina, 2-etil-5-vinilpiridina y 2-metil-6-vinilpiridina. Preferentemente, se utiliza alfa-vinilpiridina.

Dienos que se pueden utilizar para la prepara-

ción de los copolímeros son, por ejemplo, 2,3-dimetil-1,3-butadieno, 2-etil-1,3-butadieno, 1,3-dimetil-1,3-butadieno, 1,3-pentadieno, 2,4-pentadieno, 3-metil-2,4-pentadieno, y 3,4-dimetil-2,4-pentadieno. Preferentemente, se utiliza 1,3-butadieno.

La mezcla de acuerdo con el invento puede contener, además, otras sustancias tales como materiales de carga, aceleradores de curado, plastificantes y agentes humectantes.

Si se añade a la mezcla negro de humo, la adhesión al caucho de los hilos, cordoncillos y tejidos tratados con la misma es todavía más mejorada.

Como resultado, los productos muestran también una mayor resistencia a la fatiga.

El invento será explicado aún más por medio de los siguientes ejemplos.

Ejemplo 1

Un cordoncillo para cubiertas de neumático constituido por 2 hilos de politereftalato de etileno que tenían cada uno un denier de 1.000 fue hecho pasar, con la ayuda de rodillos y en un proceso continuo, a través de un baño de impregnación a 20°C. Este baño fue preparado de la siguiente manera.

Se mezclaron resorcina, formalina, sosa cáustica y agua. La solución obtenida fue mezclada con 1.068 g de látex "Gen Tac" (este es un látex comercialmente disponible y consiste en una dispersión en agua de un copolímero de una mezcla de butadieno, 2-vinilpiridina y estireno. La mezcla contiene aproximadamente de 10 a 35% de una mez



70 JUN 1966

cla de 2-vinilpiridina y estireno). El baño de tratamien-
to así obtenido no fue utilizado antes de haber sido alma-
cenado durante algún tiempo (Experimento A).

5 El mismo tipo de cordoncillo para cubiertas de
neumático fue tratado con baños en los que todo el formal-
dehído (experimento G) o parte de él (experimentos B a F
inclusive) fue reemplazado por furfural. Estos baños, ade-
más, fueron almacenados durante algún tiempo antes de su
utilización.

10 El líquido en exceso fue separado de los cordon-
cillos así obtenidos, que subsiguientemente fueron seca-
dos bajo tensión a aproximadamente 240°C durante 4 minu-
tos.

15 Después, los cordoncillos tratados fueron embe-
bidos en caucho a lo largo de 7,5 mm de su longitud, y el
caucho fue curado a 145°C. Finalmente, se midió la fuerza
que se requirió para extraer el cordoncillo del caucho.

Los resultados están mostrados en la Tabla I.

20 La Tabla muestra claramente que en los experi-
mentos C, D, E y F, en los que la proporción molar de for-
maldehído a furfural era de 0,49/0,21 (=7/3), 0,42/0,28
(=3/2), 0,14/0,56 (=1/4) y 0,07/0,63 (=1/9), respectiva-
mente, se obtuvieron altos valores para la fuerza de
unión.



Ejemplo 2.

Se repitió el experimento D (experimento H). Sin embargo, se varió la temperatura de secado y, además, el tiempo de secado fue de 2 minutos.

5 En los experimentos K y L la temperatura de secado fue de 235°C y el tiempo de secado fue de 3 y 4 minutos, respectivamente.

Los resultados están mostrados en la Tabla II.

10 Resulta evidente que se obtienen resultados más favorables si la temperatura de secado es mayor que 210°C y el tiempo de secado es relativamente largo. Se obtienen valores óptimos para la fuerza de unión a temperaturas dentro del margen de 235°C a 250°C.

TABLA II

15

	<u>Temperatura de secado</u>		<u>Fuerza de unión en kg</u>	
	<u>en °C</u>	<u>Experimento H</u>	<u>Experimento K</u>	<u>Experimento L</u>
	180	5.6		
	210	7.0		
	225	8.7		
20	235	11.9	12.8	15.1
	245	15.0		



Ejemplo 3.

Para la preparación de varios baños de impregnación, se mezclaron con agitación agua, sosa cáustica, resorcina, formalina, furfural y latex "Gen Tac". Después se añadió con agitación a algunos baños una dispersión en agua de negro de humo (Ketjen Print 1 P), de forma que basado sobre la materia seca estaba presente 20% de negro de humo en el "Gen Tac". Los baños así obtenidos fueron almacenados durante 24 ó 48 horas para hacer posible que la resorcina y el aldehído reaccionasen entre sí.

Cordoncillos para cubiertas de neumático de idéntico lote y compuestos de dos hilos de poli(tereftalato de etileno) que tenían cada uno un denier de 1.000 fueron impregnados de la manera anteriormente descrita con varios baños y subsiguientemente fueron estirados durante 60 segundos a 245°C y secados mientras estaban bajo tensión. El corto tiempo de secado (60 segundos) fue escogido con el fin de hacer posible obtener resultados significativamente diferentes por un pequeño número de experimentos. Los datos de fuerza de unión son por ello relativamente bajos.

Las composiciones de los diversos baños, sus tiempos de almacenamiento, las fuerzas de unión y los valores de resistencia a la fatiga están mostrados en la Tabla III.

La tabla muestra claramente que debido a la presencia de negro de humo en el baño de impregnación se mejoran la fuerza de unión y la resistencia a la fatiga.

TABLA III

	agua (g)	5% de NaOH (g)	resorcina (g)	formalina (g)	furfural (g)	látex (g)	disper sión de negro de de humo (g)	tiempo de almacena- miento en horas	fuerza de unión en kg, <u>sin</u> <u>con</u> <u>negro de humo</u> <u>negro de humo</u>	Resistencia a la fatiga <u>sin</u> <u>con</u> <u>negro de humo</u> <u>negro de humo</u>
1	987.4	36.8	38.6	27.6	33.6	876.0		24	10.3	
2	"	"	"	"	"	"	280	24	11.5	
3	"	"	"	"	"	"	280	48	9.9	
4	"	"	"	"	"	"	280	48	12.0	
5	1240.5	27.6	29.0	20.7	25.2	657.0		48	10.1	
6	"	"	"	"	"	"	210	48	11.1	
7	950.6	73.6	38.6	27.6	33.6	876		24	6.8	344
8	"	"	"	"	"	"	280	24		549





La presente solicitud que corresponde a la presentada en Holanda, el 11 de Junio de 1.965, bajo el número 65-07456, se acoge a los beneficios del artículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

5 Los puntos de invención propia y nueva que se presentan para que sean objeto de esta solicitud de Patente de Invención en España, por VEINTE años, son los siguientes:

10 1.- Un método para hacer que hilos, cordoncillos
X o tejidos hechos de un poliéster de ácido tereftálico sean
adhesivos ^{de} de caucho, método en el que los productos son
tratados con una mezcla de un látex de copolímeros cauchói-
des de dienos y otros compuestos olefínicos insaturados,
y de un compuesto resinoso constituido por un fenol y uno
15 o más aldehídos, y los productos así tratados son secados
mientras están bajo tensión, caracterizado porque la mezcla
está compuesta de un látex de un copolímero cauchóide
de un dieno, estireno y una vinilpiridina, y un compuesto
resinoso de resorcina, formaldehído y furfural, y porque
20 la temperatura de secado es al menos de 210°C.

2.- Un método de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque se utiliza un látex de un copolímero de 1,3-butadieno.

24 3.- Un método de acuerdo con la reivindicación

11



1 ó 2, caracterizado porque como vinilpiridina se utiliza alfa-vinilpiridina.

5 4.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado porque la proporción molar de formaldehído a furfural está entre 1/9 y 7/3.

5 5.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado porque la mezcla contiene también negro de humo.

10 6.- Un método de acuerdo con las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado porque la temperatura de secado está dentro del margen de 235 a 250°C.

7.- Un método para hacer que hilos, cordoncillos o tejidos hechos de un poliéster de ácido tereftálico sean adhesivos al caucho.

15 Tal y como se ha descrito en la Memoria que antecede y para los fines que se han especificado.

Esta Memoria consta de trece hojas escritas a máquina por una sola cara.

Madrid,

P. A.

11 MAR 1967
Alberto de Ezaburu
Por Poder