



336255

MEMORIA DESCRIPTIVA

que se presenta para unir a la solicitud

de

PATENTE DE INVENCION

formulada el 31 de Enero de 1967, con el nº 336.255

en

E S P A Ñ A

por VEINTE años

a nombre de THE DUNLOP COMPANY LIMITED, entidad británica, establecida en 1 Albany Street, Londres, Inglaterra, por:

"PROCEDIMIENTO PARA TRATAR LA SUPERFICIE DE UN MATERIAL SINTETICO TERMOPLASTICO, PARA HACERLA SUSCEPTIBLE DE SER UNIDA A UNA COMPOSICION ELASTOMERA VULCANIZABLE"

-----

La presente invención se refiere a la unión de materiales sintéticos termoplásticos a composiciones elastómeras vulcanizables, y más particular a un procedimiento para tratar la superficie de un material sintético termoplástico, para hacerla susceptible de ser unida a una composición elastómera vulcanizable.

Según la presente invención, un procedimiento para tratar la superficie de un material sintético ter



moplástico, para hacerle susceptible de ser unido a una  
composición elastómera vulcanizable, comprende aplicar  
a la superficie del material termoplástico un líquido  
que sea disolvente del material solo a temperaturas al-  
5 tas, estando el líquido a una temperatura menor que aque-  
lla a la que es disolvente del material, y calentar dicho  
líquido hasta una temperatura a la que sea disolvente del  
material, pero menor que el punto de fusión del material,  
durante un periodo de tiempo tal que la superficie, si se  
10 libera después del líquido, tiene aspecto mate.

La presente invención es particularmente útil  
para tratar las superficies de materiales termoplásticos  
de alto peso molecular, tal como polipropileno o polieti-  
leno de alta densidad, para hacerlas susceptibles de ser  
15 unidas a composiciones vulcanizables de caucho natural o  
sintético. Para muchos fines sería muy útil un material  
compuesto, preparado por laminación de un material termo-  
plástico de alto punto de fusión, tal como polipropile-  
no, con caucho natural o un elastómero, debido a las de-  
20 seables propiedades del material termoplástico. Por ejem-  
plo, el material compuesto se puede usar en muchas situa-  
ciones en las que está sometido a alta temperatura, que  
fundiría a los polímeros de bajo punto de fusión tales  
como polietileno de baja densidad. Desgraciadamente, se  
25 ha hallado que es muy difícil, si no es imposible, produ-  
cir una unión satisfactoria entre el material termoplás-  
tico y el elastómero. La presente invención elimina esta  
dificultad, ya que proporciona un material termoplástico  
con una superficie que se une fácilmente a composiciones  
30 elastómeras.

336255



El líquido que comprende un disolvente del material termoplástico a alta temperatura, se aplica al material a una temperatura menor que aquella a la que es disolvente del material. El líquido se puede aplicar convenientemente a temperatura ambiente. El líquido se puede aplicar por cualquier método adecuado, tal como pulverización, o mediante rodillos, o bien, si el material termoplástico está en forma adecuada, por inmersión o impregnación. El líquido usado para tratar el material termoplástico depende en cierto grado del material termoplástico concreto que se esté tratando; por ejemplo, cuando se trata polipropileno isotáctico o un copolímero de etileno y propileno, se prefiere usar un hidrocarburo líquido, o mezcla de hidrocarburos, que sea líquido a temperaturas ordinarias y a las temperaturas altas a las que es disolvente del material. Son ejemplos de disolventes adecuados el tolueno, xileno, trementina mineral (white spirit), nafta de alquitrán pesado de hulla, queroseno, pineno y trementina. Se pueden usar ventajosamente las cetonas alifáticas de punto de ebullición convenientemente alto, especialmente cetonas cíclicas, por ejemplo ciclohexanona. Con los polímeros que contienen gran proporción de átomos de cloro, por ejemplo policloruro de vinilo y mezclas de él con polietileno clorado, se prefiere emplear un disolvente hidrocarbonado clorado, especialmente hidrocarburos aromáticos clorados tales como clorobenceno. Si se desea, el disolvente puede contener un pigmento o colorante que se deposita sobre el material termoplástico cuando se elimina el disolvente. Así queda teñido el material, ya que la superficie tratada del material es



usualmente susceptible de ser teñida por el colorante depositado.

Después de la aplicación al material sintético termoplástico, el líquido se calienta hasta una temperatura a la que sea disolvente del material termoplástico. El calentamiento se puede efectuar de cualquier forma adecuada, tal como haciendo pasar el material termoplástico revestido a través de un horno, pero preferiblemente se efectúa el calentamiento con extremada rapidez haciendo pasar el material termoplástico tratado por un lecho calentado de partículas sólidas fluidizadas. El calentamiento mediante un lecho de partículas fluidizadas se efectúa usualmente por inmersión del material en el lecho de partículas sólidas fluidizadas, o forzando el material a pasar a través del lecho. Si se desea, el material se puede mantener a una temperatura alta en el espacio por encima del lecho, y en la patente del Reino Unido nº 978.013 se describe y reivindica un aparato adecuado para este fin.

El tiempo durante el cual se calienta el líquido a la temperatura alta variará en cierto grado según el material termoplástico concretamente empleado, el disolvente y el método de calentamiento, pero se prefiere calentar el material durante un periodo de tiempo muy corto, por ejemplo menor que 30 seg. Se prefiere usar un medio de calentamiento muy eficaz, y por esta razón se prefiere calentar el material revestido en un lecho de partículas sólidas fluidizadas, ya que el tiempo requerido en este caso puede ser tan corto como 2 seg, y rara vez es mayor que 20 seg.

336255



La técnica de calentamiento en lecho fluido es también ventajosa en el caso de que el material termoplástico sea tratado en un procedimiento continuo, ya que, en vista del muy corto tiempo requerido para el calentamiento del material, éste se puede hacer pasar rápidamente por el lecho fluido, a velocidad constante. Un procedimiento continuo adecuado comprendería hacer pasar el material sintético termoplástico a través de un baño del líquido, y desde el baño, directamente, a través de un aparato de lecho fluido. Si se desea, se pueden disponer medios, tal como una calandria, para separar del material el exceso de líquido, antes de hacer pasar el material por el lecho fluido,

La temperatura a que se calienta el líquido variará con el material termoplástico concretamente empleado, y con el disolvente concreto, ya que se pretende que el tratamiento afecte sólo a la superficie del material. Después de haber continuado el tratamiento durante el periodo de tiempo requerido, es decir, después de haberse hallado, por ensayos, que al separar el líquido la superficie del material tiene aspecto mate, se puede eliminar del material termoplástico cualquier exceso de líquido. Por ejemplo, el líquido se puede eliminar haciendo pasar entre rodillos enfriados el material termoplástico tratado, lavándolo con agua fría, o por evaporación del líquido. En el caso de que el material termoplástico se lave con agua, luego se puede secar al aire, a temperatura ambiente, o a temperatura elevada que, sin embargo, no debe exceder preferiblemente de aproximadamente 60°C, al menos cuando el material termoplástico sea polipropileno. Se ha



de entender que no es esencial la eliminación completa del disolvente, pero la cantidad que quede no debe ser suficiente para disolver apreciablemente al material termoplástico cuando éste es calentado subsiguientemente, por ejemplo durante la vulcanización de una composición elastómera para unirla al material termoplástico tratado. El efecto producido por el tratamiento con disolvente es de larga duración a las temperaturas ordinarias; por ejemplo, un hilo de polipropileno tratado se adherirá todavía fuertemente al caucho natural al cabo de 90 días de almacenamiento, con tal de que se le mantenga limpio durante ese tiempo.

La unión del material sintético termoplástico tratado a una composición elastómera se puede efectuar poniendo en contacto los dos materiales, o introduciendo o incrustando el material sintético termoplástico tratado en la composición elastómera, y sometiendo el conjunto a calor y presión. La temperatura empleada ha de ser lo suficientemente alta para efectuar la vulcanización de la composición elastómera, y normalmente se emplearán temperaturas normales de vulcanización apropiadas para la composición elastómera concreta. Sin embargo, la temperatura de vulcanización debe ser normalmente menor que el punto de ablandamiento del material termoplástico, y por tanto dependerá en cierto grado del material termoplástico usado. Por esta razón se prefiere usar materiales termoplásticos que tengan altos puntos de fusión, por ejemplo puntos de fusión mayores que 160°C, ya que las composiciones de caucho se vulcanizan corrientemente a esta temperatura.

336255

13 FEB.



Se pueden usar diferentes ingredientes de vulcanización, según sea apropiado para la composición elastómera concreta, incluyendo, por ejemplo, agentes vulcanizantes de azufre y peróxido. También puede haber aditivos usuales, tal como aceleradores, cargas y antioxidantes, presentes en las composiciones elastómeras y, si se desea, también en el material termoplástico. Durante la vulcanización, se invierte el efecto del tratamiento con disolvente en el material termoplástico, y aquellas partes de la superficie del material termoplástico que no están unidas a la composición elastómera vuelven a su estado hidrófugo apolar usual, en el que no son susceptibles de ser unidas a composiciones elastómeras. Así, las propiedades valiosas de la superficie del material termoplástico no se pierden ni son disminuídas por el tratamiento con disolvente y subsiguiente unión. Esto es importante en los casos en que el material termoplástico tiene una superficie expuesta, pero no es tan importante en los casos en que el material termoplástico, por ejemplo en forma de filamento, está incorporado o incrustado en la composición elastómera.

Por el procedimiento de la presente invención se puede tratar una variedad de materiales sintéticos termoplásticos. Son ejemplos de materiales termoplásticos adecuados el polipropileno (especialmente el polipropileno isotáctico), polietileno de alta densidad, copolímeros de etileno-propileno, policarbonatos, policloruro de vinilo, polímeros de pentaeritrita, poliamidas, poliésteres (por ejemplo politereftalatos de etileno) y polímeros acrílicos. El material termoplástico puede estar en una varie

336255



dad de formas, por ejemplo hojas, películas, fibras, filamentos, hilos, cordones y telas tejidas o no tejidas. Un material particularmente adecuado es un material tal como polipropileno que ha sido alargado bajo condiciones en las que las moléculas del polímero han quedado orientadas en la dirección del alargamiento, produciendo una película con forma de cinta, por ejemplo, que se puede convertir en fibrilar al someterla a un esfuerzo. El material fibrilado es en realidad un conjunto de filamentos sustancialmente paralelos en relación yuxtapuesta. Como alternativa, se puede dar forma fibrilar a la película por retorcimiento, en cuyo caso el hilo resultante tiene aspecto de hilo obtenido torciendo juntos un cierto número de filamentos paralelos. Se ha de entender que el material se puede tratar con disolvente y, si se desea, unir a la composición elastómera, antes o después de darle forma fibrilar.

La composición elastómera vulcanizable debe ser compatible con el material termoplástico, y se considera que es compatible con el material termoplástico si no difiere del material termoplástico, por ejemplo en cuanto a polaridad, estructura de cristalitas o configuración espacial, en tal medida que no sea posible producir una unión directa razonablemente fuerte entre ellos. La composición elastómera puede ser una composición de caucho natural, o de cualquier caucho sintético, que sea compatible con el material termoplástico. Son ejemplos de cauchos sintéticos adecuados el polibutadieno, copolímeros de butadieno con estireno o acrilonitrilo, policloropreno o polibutadieno. También se pueden usar resinas



elastómeras tales como policloruro de vinilo o poliuretanos. Se pueden usar mezclas de uno o más elastómeros.

5 Los materiales sintéticos termoplásticos tales como el polipropileno son extremadamente difíciles de teñir por los métodos usuales. De entre los métodos empleados hasta ahora, los únicos que han tenido éxito han sido la modificación del polímero real, por pigmentación en masa fundida, o la adición al polímero de complejos metálicos que puedan recibir el colorante.

10 El tratamiento del polímero (por ejemplo polipropileno) para perfeccionar su adherencia al caucho, tratándole con un disolvente tal como trementina mineral (white spirit) o tricloroetileno, como en la presente in  
15 vención, puede hacer que el polímero sea susceptible a la tinción. Los colorantes, por ejemplo en forma de pigmento, se pueden disolver en el líquido de tratamiento, y aplicar con el líquido. El colorante se puede aplicar como segunda aplicación, después del tratamiento con disolvente, pero antes del tratamiento térmico. Luego puede tener lugar la fijación del colorante, durante el tra  
20 tamiento térmico. Como alternativa, la aplicación del colorante puede tener lugar como segunda etapa, después de haber sido preparada o atacada la superficie mediante el disolvente y el tratamiento térmico.

25 La presente invención es ventajosa porque facilita alto grado de control sobre la magnitud de la disolución del material termoplástico en el disolvente. Se ha hallado que si el material termoplástico, en forma de hilos finos o películas finas, se lleva directamente a un baño que contiene disolvente ca  
30 lentado, tiene lugar



una disolución muy rápida del material termoplástico,  
y el material puede ser disuelto totalmente en el disol-  
vente caliente, a no ser que se tenga cuidado para evi-  
tarlo. La presente invención proporciona un procedimien-  
5 to que se puede efectuar continuamente, pero en el que  
se puede evitar la disolución excesiva del material ter-  
moplástico, ya que, se puede aplicar al material termo-  
plástico, antes de calentarlo, la cantidad de disolvente  
correcta para efectuar el tratamiento deseado, es decir,  
10 se pueden evitar los excesos de disolvente.

La invención se ilustra mediante los siguien-  
tes ejemplos.

#### Ejemplo 1

Como control, se torció, dando 0,87 vueltas  
15 por cm, una cinta de polipropileno a la que se podía dar  
forma fibrilar, de 6,4 mm de anchura y 0,1 mm de espesor.  
La cinta de polipropileno se había alargado antes de ser  
torcida, de manera que sus moléculas se habían orientado  
en la dirección de alargamiento, y se podía dar forma fi-  
20 brilar a la cinta. La cinta torcida, que estaba en for-  
ma de hilo, se incrustó en una composición de caucho na-  
tural vulcanizable, que luego se vulcanizó. Después se  
determinó la adherencia del hilo a la composición de cau-  
cho vulcanizado. La composición de caucho se elaboró con  
25 la siguiente fórmula:

336255



Partes en peso

	Caucho natural 13/20	100,0
	Negro de humo	45,0
	Alquitrán de pino	4,0
5	Aceite mineral 38/A	6,0
	Acido esteárico	1,0
	Oxido de cinc	6,0
	Vulcatard A	0,5
	Azufre	2,6
10	Santocure M.O.R.	0,7

El negro de humo usado fue un negro de humo de horno para uso general.

Vulcatard A y Santocure M.O.R. son, respectivamente, nombres registrados del retardador de vulcanización N-nitrosodifenilamina y del acelerador de vulcanización 2-(4-morfolinomercapto)-benzotiazol.

Se repitió el método anterior salvo en que antes de incrustar el hilo en la composición de caucho vulcanizable se hizo pasar el hilo por un baño de trementina mineral (white spirit) a temperatura ambiente (20°C) y luego por un lecho de partículas de vidrio fluidizadas (conocidas como Ballotini), calentadas a 130°C. El hilo se sumergió en el lecho fluido durante 8 seg, y luego se dejó enfriar. La trementina mineral (white spirit) se eliminó por evaporación durante el paso del material por el lecho de partículas de vidrio fluidizadas.

Se efectuó una segunda repetición en la que, antes de torcer, la cinta de polipropileno se trató con



trementina mineral (white spirit), como se ha descrito antes, y luego se torció la cinta tratada, dando 0,87 vueltas por cm, antes de incrustarla en la composición de caucho natural vulcanizable.

5                    En la siguiente Tabla 1 se indican para cada hilo el denier, la tenacidad (en g/denier) y la adherencia a la composición de caucho natural vulcanizado (en kg). El número indicado para la adherencia es la fuerza necesaria para arrancar el cordón (hilo) de un bloque de  
10 caucho natural vulcanizado de 1 cm de longitud.

Tabla 1

Hilo	Denier	Tenacidad (g/denier)	Adherencia (kg)
No tratado	3.500	5,3	2,32
15 Tratado en forma torcida	3.500	5,4	5,20
Tratado en forma no torcida	3.500	5,3	4,64

20                    Estos resultados muestran que la tenacidad del hilo de polipropileno no fue afectada por el tratamiento con disolvente pero la adherencia del hilo tratado a la composición de caucho fue muy superior a la adherencia del hilo no tratado.

Ejemplo 2

Se repitió el método esquematizado en el Ejem



5 plo 1, pero usando un hilo multifilamentar de polipropileno, torcido con 0,87 vueltas por cm (del que se dispone bajo el nombre registrado de Ulstron) en vez de la cinta a la que se puede dar forma fibrilar, del Ejemplo 1. Los resultados se muestran en la siguiente Tabla 2.

Tabla 2

<u>Hilo</u>	<u>Denier</u>	<u>Tenacidad (g/denier)</u>	<u>Adherencia (kg)</u>
No tratado	3.000	8,0	3,23
10 Tratado	3.000	7,8	4,22

Estos resultados muestran de nuevo que la tenacidad del hilo no es afectada apreciablemente por el tratamiento con disolvente, pero se perfecciona la adherencia del hilo.

15 Ejemplo 3

20 Se repitió el procedimiento del Ejemplo 1, salvo en que la cinta de polipropileno estaba torcida con 0,79 vueltas por cm, en vez de 0,87, y la inmersión en el lecho fluido tuvo lugar durante 6 seg a 165°C, en vez de durante 8 seg a 130°C. Después se unió la cinta tratada a caucho natural, y se ensayó la adherencia como se describe en el Ejemplo 1. Los resultados obtenidos fueron los siguientes:

**336255**



Tabla 3

<u>Hilo</u>	<u>Denier</u>	<u>Tenacidad (g/denier)</u>	<u>Adherencia (kg)</u>
No tratado	3.240	5,4	1,91
Tratado	3.240	5,0	3,14

5                    Esto muestra que el hilo humedecido con un di  
solvente se puede sumergir en el lecho fluido a la tempe-  
ratura de fusión (165°C) del polipropileno, durante un  
corto periodo de tiempo, sin afectar a la tenacidad del  
hilo. El resultado muestra también un perfeccionamiento  
10 de la adherencia, efectuado por el tratamiento.

Ejemplo 4

Una bobina de hilo de polipropileno de 1140  
denier (5 denier por filamento), no torcido, se hizo pa-  
sar por un rodillo de falso enrollamiento que giraba en  
15 un baño que contenía trementina mineral (white spirit).  
Luego pasó el hilo por una solución de colorante consti-  
tuída según la siguiente receta:

60 g/litro de Azul Palanil R líquido  
50 g/litro de urea  
20                    2 g/litro de Manutex P.946 (alginato sódico)  
2 g/litro de Lissapol N, agente humectante

Luego se hizo pasar el hilo por una calandria  
almohadillada con expresión del 20%, pasando a un lecho

**336255**



fluidizado a 150°C durante 6 seg. Al salir del lecho pa  
só por tres baños de lavado, el primero durante 5 min en  
agua a 50°C, el segundo durante 5 min en solución de Lis  
sapol N al 0,2%, a 70°C, y el tercero en agua fría. Se se  
5 có parcialmente con aire caliente a 60°C, y finalmente  
pasó por un segundo lecho fluidizado a 150°C durante 2  
seg.

El hilo teñido resultante tenía buena fijeza  
o solidez del color.

10 La presente solicitud, que corresponde a la  
presentada en Gran Bretaña, el 12 de Febrero de 1966, ba  
jo el número D 4287/66, se acoge a los beneficios del ar  
tículo 51 del vigente Estatuto sobre Propiedad Industrial.

N O T A

---

15 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:

20 1.- Procedimiento para tratar la superficie  
de un material sintético termoplástico, para hacerla sus  
ceptible de ser unida a una composición elastómera vulca  
nizable, el cual comprende aplicar a la superficie del  
material termoplástico un líquido que sea disolvente del  
material sólo a temperaturas altas, estando el líquido a  
25 una temperatura menor que aquella a la que es disolvente



del material, y calentar dicho líquido hasta una temperatura a la que es disolvente del material, pero que es menor que el punto de fusión del material, durante un período de tiempo tal que si se libera subsiguientemente del líquido, la superficie tiene aspecto mate.

2.- Procedimiento según la reivindicación 1, donde el material termoplástico está en forma alargada.

3.- Procedimiento según la reivindicación 2, donde el material termoplástico está en forma de cinta de material orientado.

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, donde la cinta ha sido torcida en forma de cordón.

5.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde se puede dar forma fibrilar al material termoplástico.

6.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el material termoplástico, después de haber sido tratado con dicho líquido, se hace pasar por un lecho fluido caliente, para calentar el líquido hasta una temperatura a la que sea disolvente del material termoplástico, pero que sea menor que el punto de fusión del mismo.

7.- Procedimiento según la reivindicación 6, donde el lecho fluido es de perlas de vidrio.

8.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, donde el material termoplástico es un polímero o copolímero de propileno, por ejemplo polipropileno isotáctico.

9.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el material termoplástico es un

**336255**

28 NOV 1967

polímero o copolímero de etileno, por ejemplo polietileno de alta densidad.

5 10.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, donde el material termoplástico es un policarbonato, poliamida, poliéster, polímero de pentaeritrita, polímero acrílico, copolímero de etileno-propileno, o policloruro de vinilo.

11.- Procedimiento según la reivindicación 8 ó 9, donde el líquido es un hidrocarburo.

10 12.- Procedimiento según la reivindicación 11, donde el líquido es trementina mineral.

15 13.- Procedimiento según cualquiera de las reivindicaciones precedentes, en el que después de haberse tratado la superficie del material termoplástico, se une el material termoplástico a una composición elastómera para producir un artículo compuesto.

20 14.- Procedimiento según la reivindicación 13, en el que la unión se realiza por medio de calor y presión, siendo la temperatura suficientemente alta para efectuar la vulcanización de la composición elastómera.

15.- Procedimiento según la reivindicación 13 ó 14, en el que el material termoplástico tiene la forma de cintas, fibras, filamentos, hilos o cordoncillos.

25 16.- Procedimiento según la reivindicación 13, 14 ó 15, en el que el artículo compuesto producido es una cubierta de neumático.

30 17.- Procedimiento para tratar la superficie de un material sintético termoplástico, para hacerla susceptible de ser unida a una composición elastómera vulca-

28 NOV.



nizable.

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

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

Madrid, 28 NOV

336255

22.11.67

MMP

-18-